



Szén-dioxid, mint oldószer a modern iparban

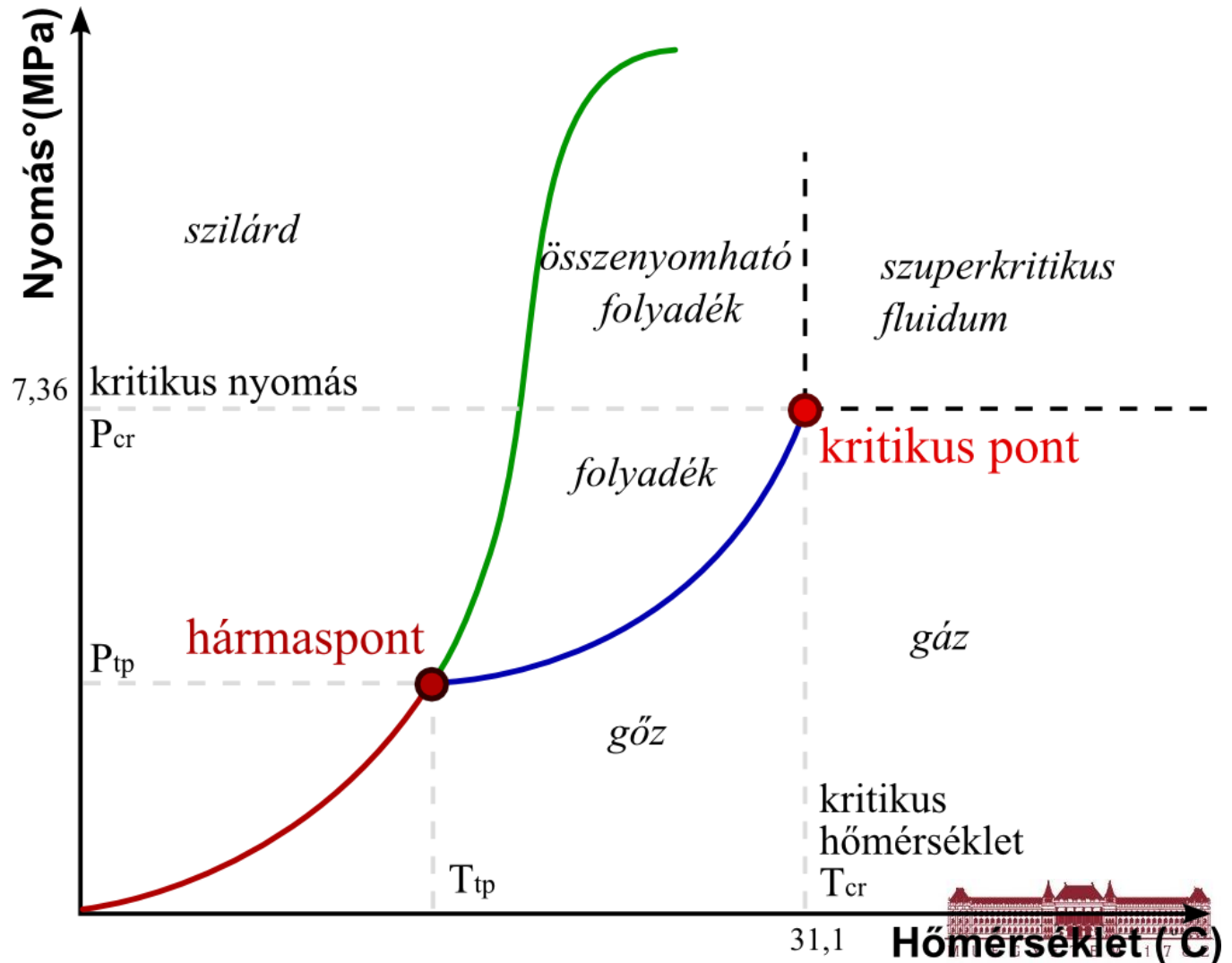
Székely Edit

BME KKFT

Amiről szó lesz

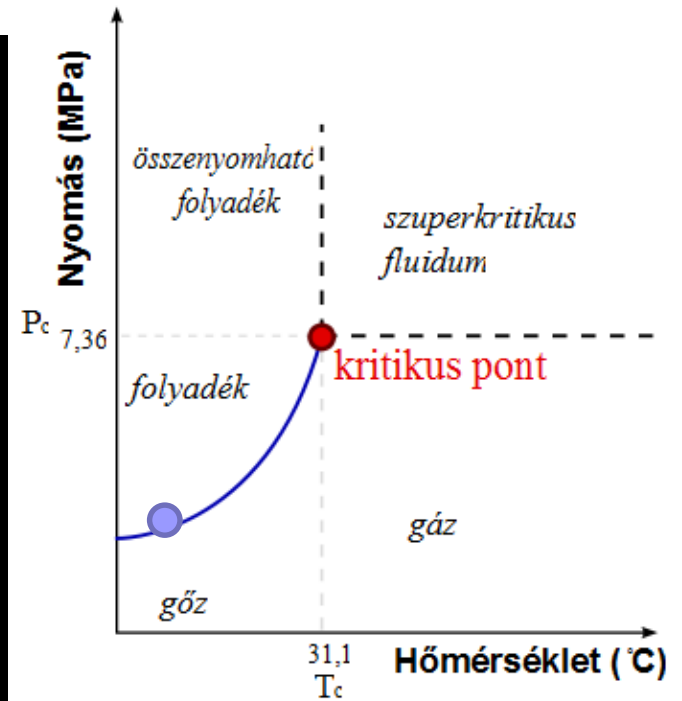
- ◆ Bevezetés
- ◆ Szuperkritikus extrakció (SFE)
- ◆ Kristályosítási módszerek
 - ◆ Kicsapás (RESS)
 - ◆ antiszolvens (GAS)
 - ◆ beoldáson alapuló (PGSS)
- ◆ Reakciók szuperkritikus oldószerben
 - ◆ Homogén/heterogén katalitikus reakciók
 - ◆ biokatalízis
- ◆ Összefoglalás

A szén-dioxid p-T állapotdiagramja



Szuperkritikus szén-dioxid

A szén-dioxid kritikus pontja



A szuperkritikus szén-dioxid előnyei

- ✓ Nem káros az egészségre (termékben visszamaradó koncentrációban),
- ✓ biztonságtechnikai szempontból megfelelő,
- ✓ nem lép reakcióba a kezelt anyaggal,
- ✓ relatíve nagy a sűrűsége, így jó az oldóképessége,
- ✓ alacsony a kritikus hőmérséklete és nyomása.

Az extrakció kínálta lehetőségek

Már ipari gyakorlat:

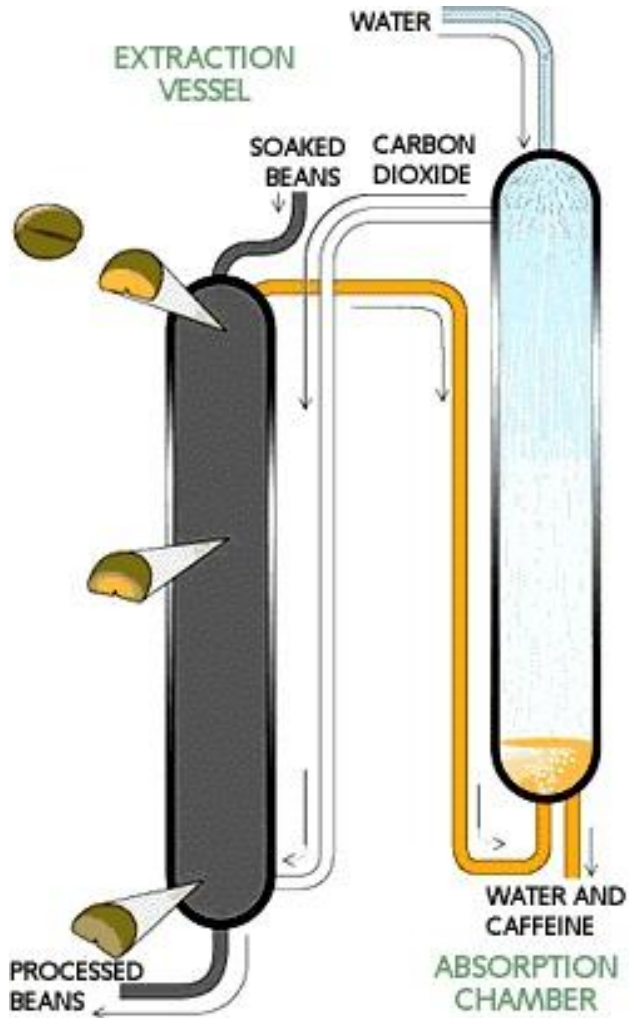
- élelmiszeripari felhasználások pl.
 - kávé és tea koffeinmentesítése,



Evonik, 3x6,5 m³

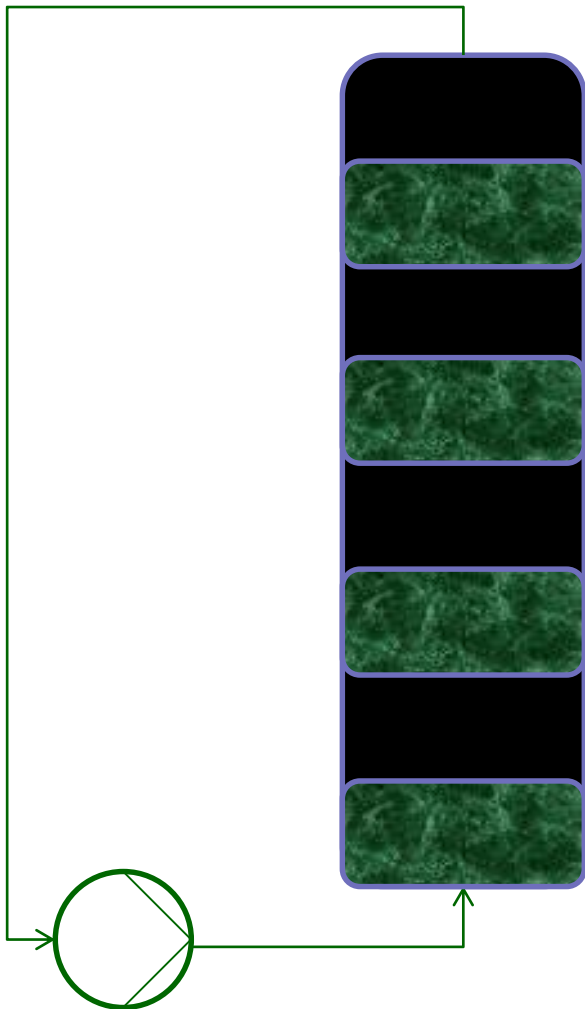


Kávé koffeinmentesítése



Olaszország,
10000 t/év

Tea koffeinmentesítése



Evonik, Münchmünster,
Németország, 1988-

Az extrakció kínálta lehetőségek

Már ipari gyakorlat:

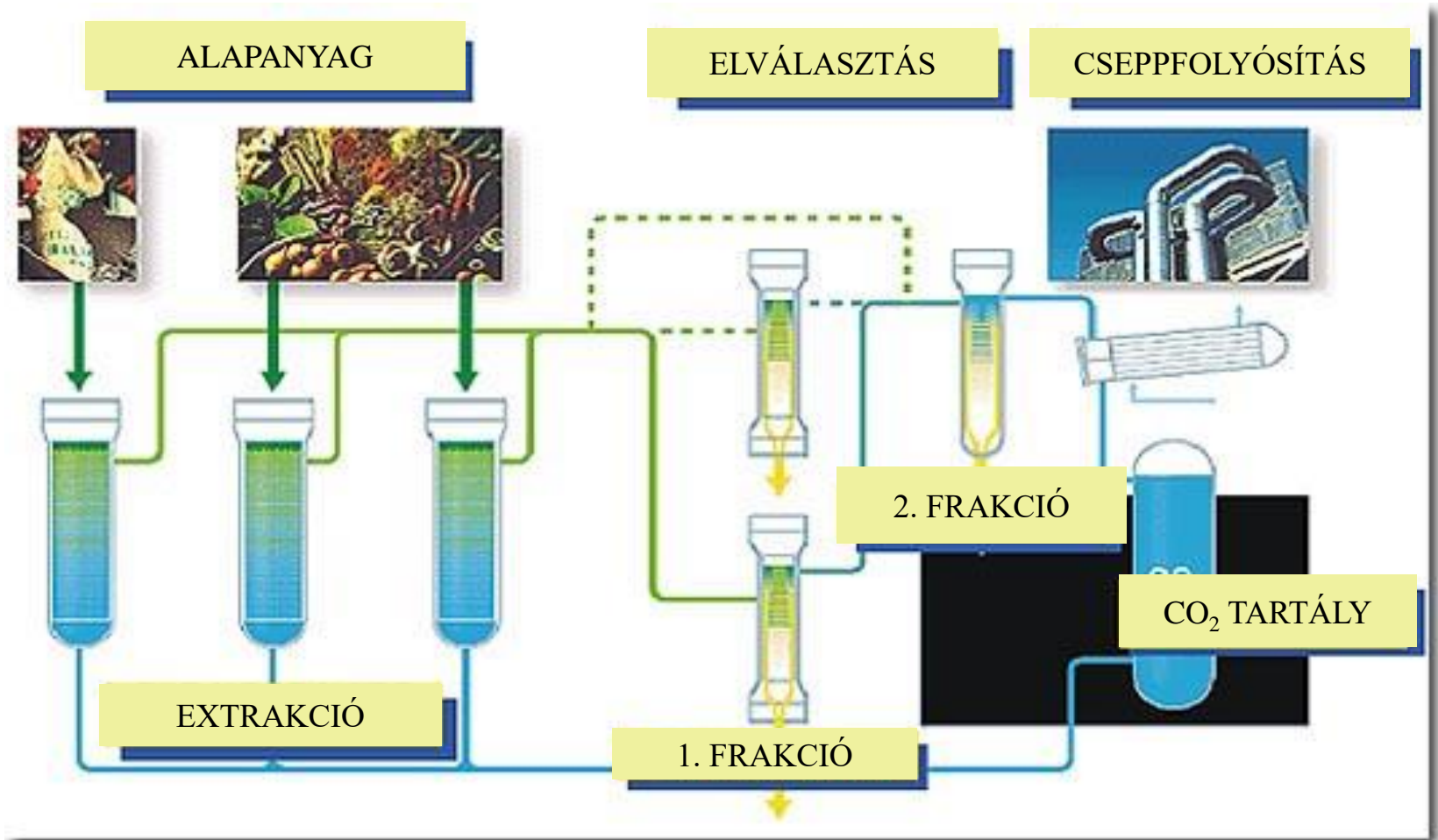
- élelmiszeripari felhasználások pl.
 - kávé és tea koffeinmentesítése,
 - komlókivonat előállítása,
 - rizs növényvédőszer-mentesítése,



Evonik, 6x6,5 m³



Növények extrakciója



Az extrakció kínálta lehetőségek

Már ipari gyakorlat:

- élelmiszeripari felhasználások pl.
 - kávé és tea koffeinmentesítése,
 - komlókivonat előállítása,
 - rizs növényvédőszer-mentesítése,
- építőiparban és szerkezeti anyag gyártásnál pl.
 - faanyag impregnálása,
 - aerogélek szárítása.



by Natex, Dánia, 3x17 m³

Az szén-dioxidos extrakció kínálta lehetőségek

Már ipari gyakorlat:

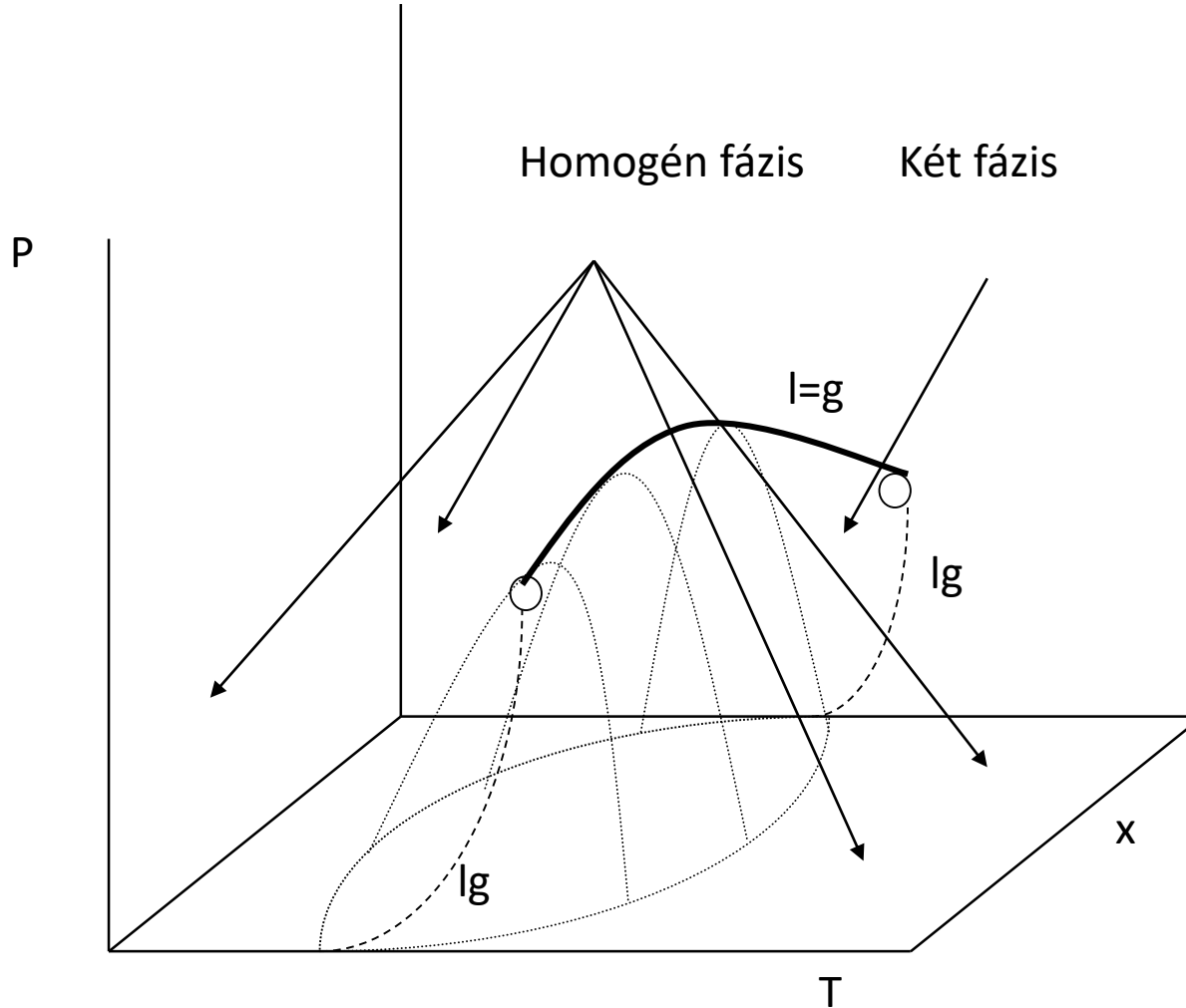
- élelmiszeripari felhasználások pl.
 - komlókivonat előállítása,
 - kávé és tea koffeinmentesítése,
 - rizs növényvédőszer-mentesítése,
- építőiparban és szerkezeti anyag gyártásnál pl.
 - faanyag impregnálása,
 - aerogélek szárítása.

Kutatási fázisban:

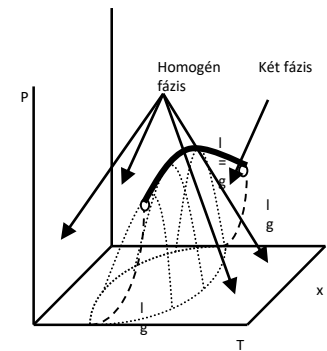
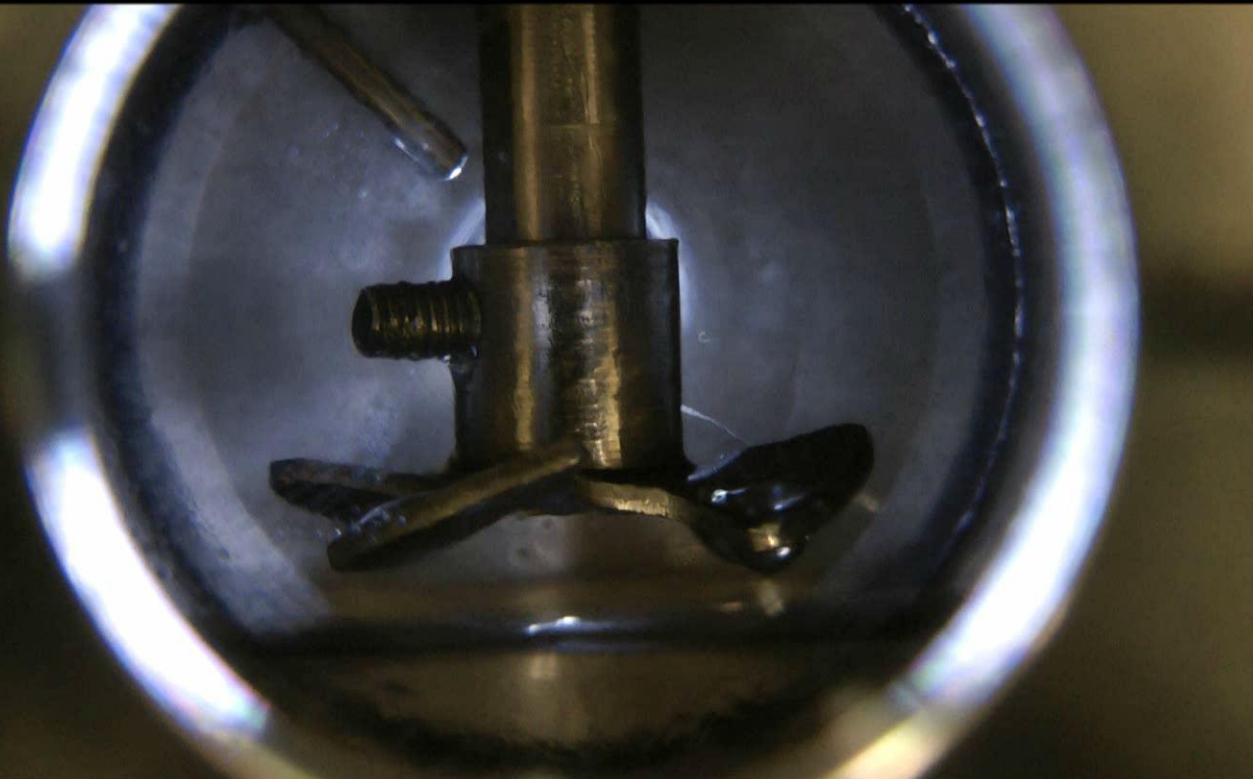
- Enantiomerek elválasztása extrakcióval segített
reszolválással.



Az antiszolvens eljárások működési tartománya

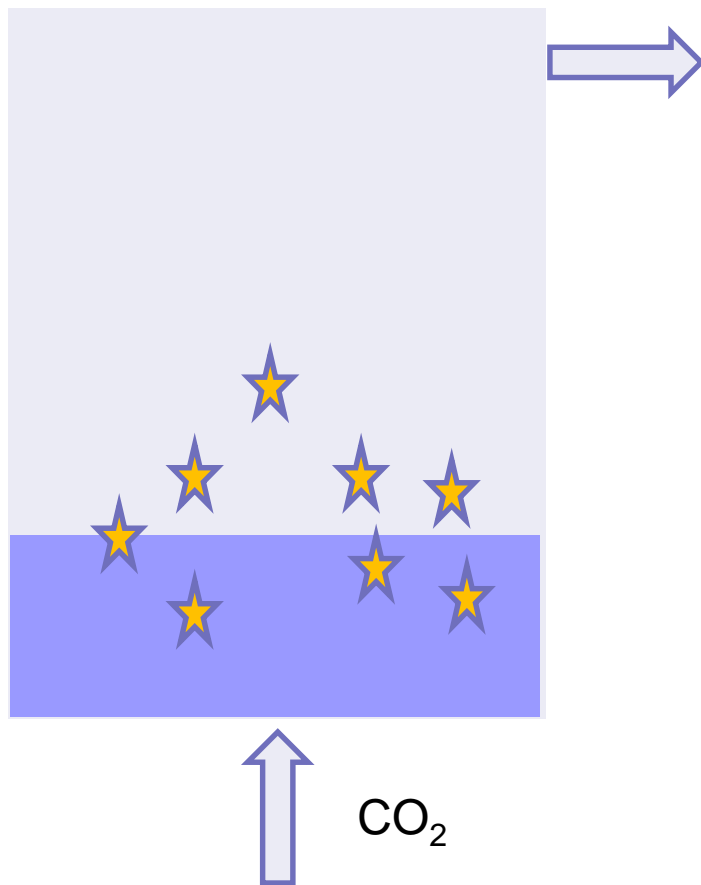


Egy fázis vagy két fázis?



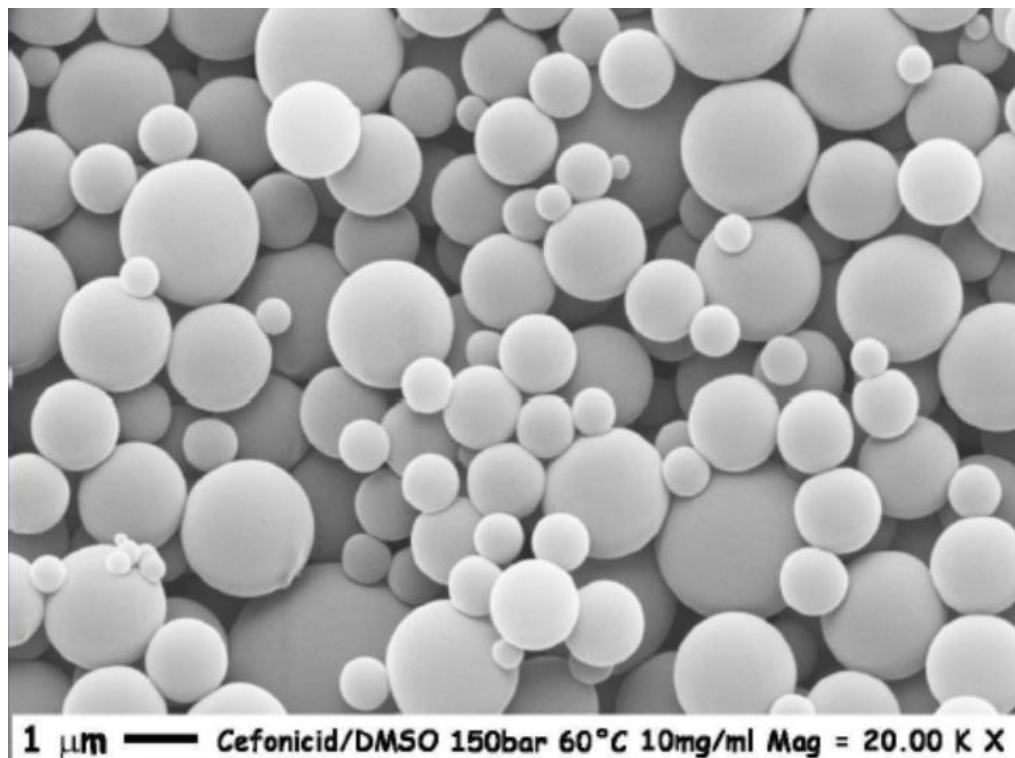
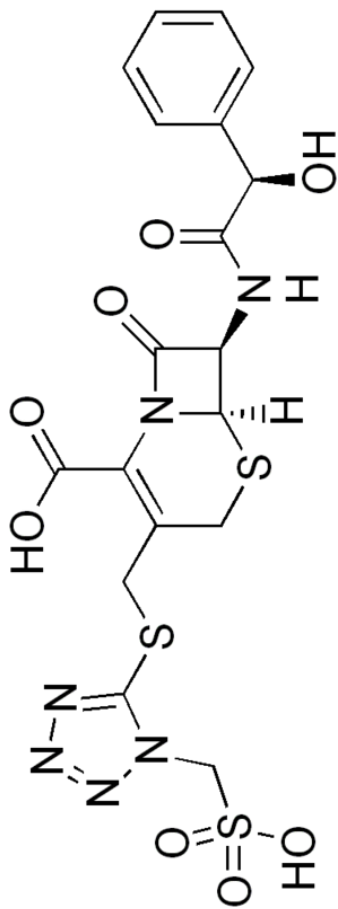
20 bar, 33 °C, kb. Az alsó fázis metanol.

Gáz antiszolvens kristályosítás (GAS/SAS/SEDS)

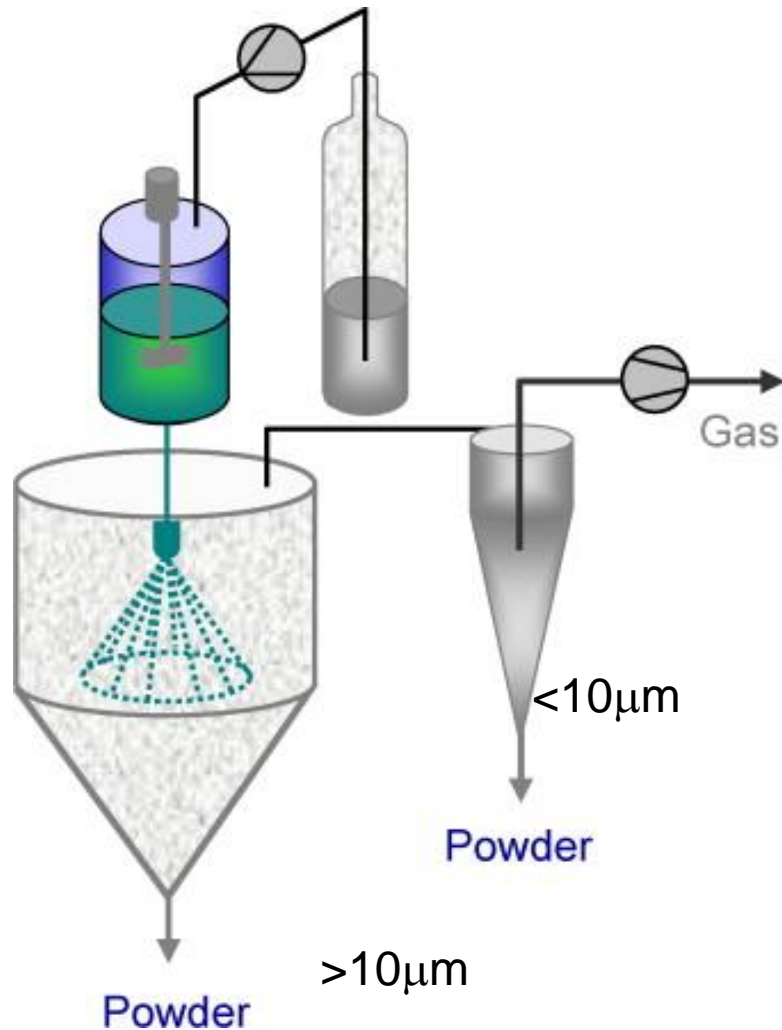


UHDE, lecitin mikronizálás

Cefonicid mikronizálása DMSO-ból

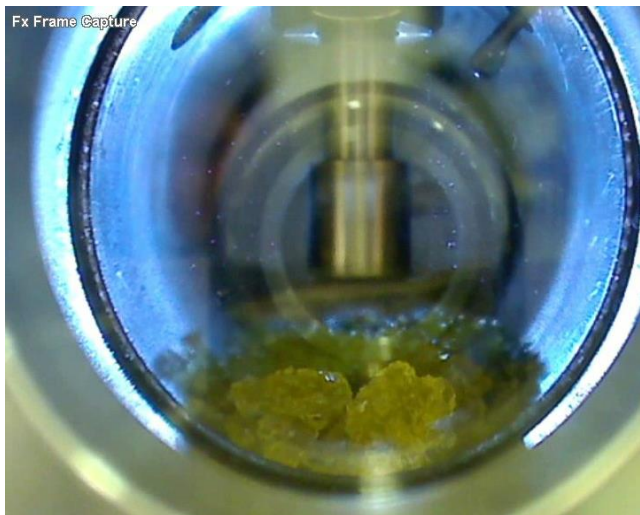


Szemcsék gázzal telített oldatból (particles from gas saturated solution, PGSS)



Fraunhofer Institute UMSICHT in
Oberhausen, 300 kg/h, 350 bar

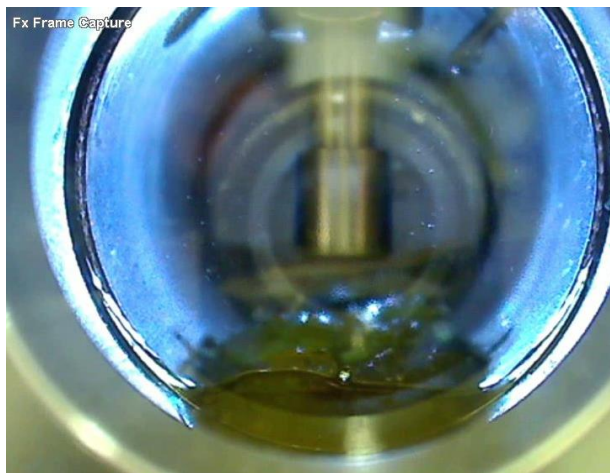
$p = 1 \text{ bar}, T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$



$p = 16 \text{ bar}, T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$

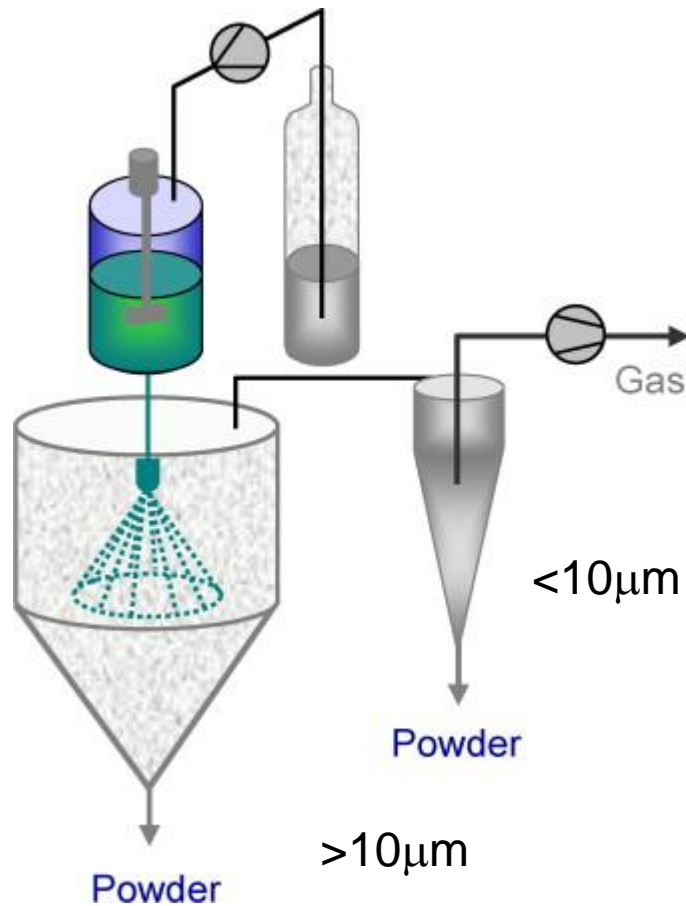


$p = 17 \text{ bar}, T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$

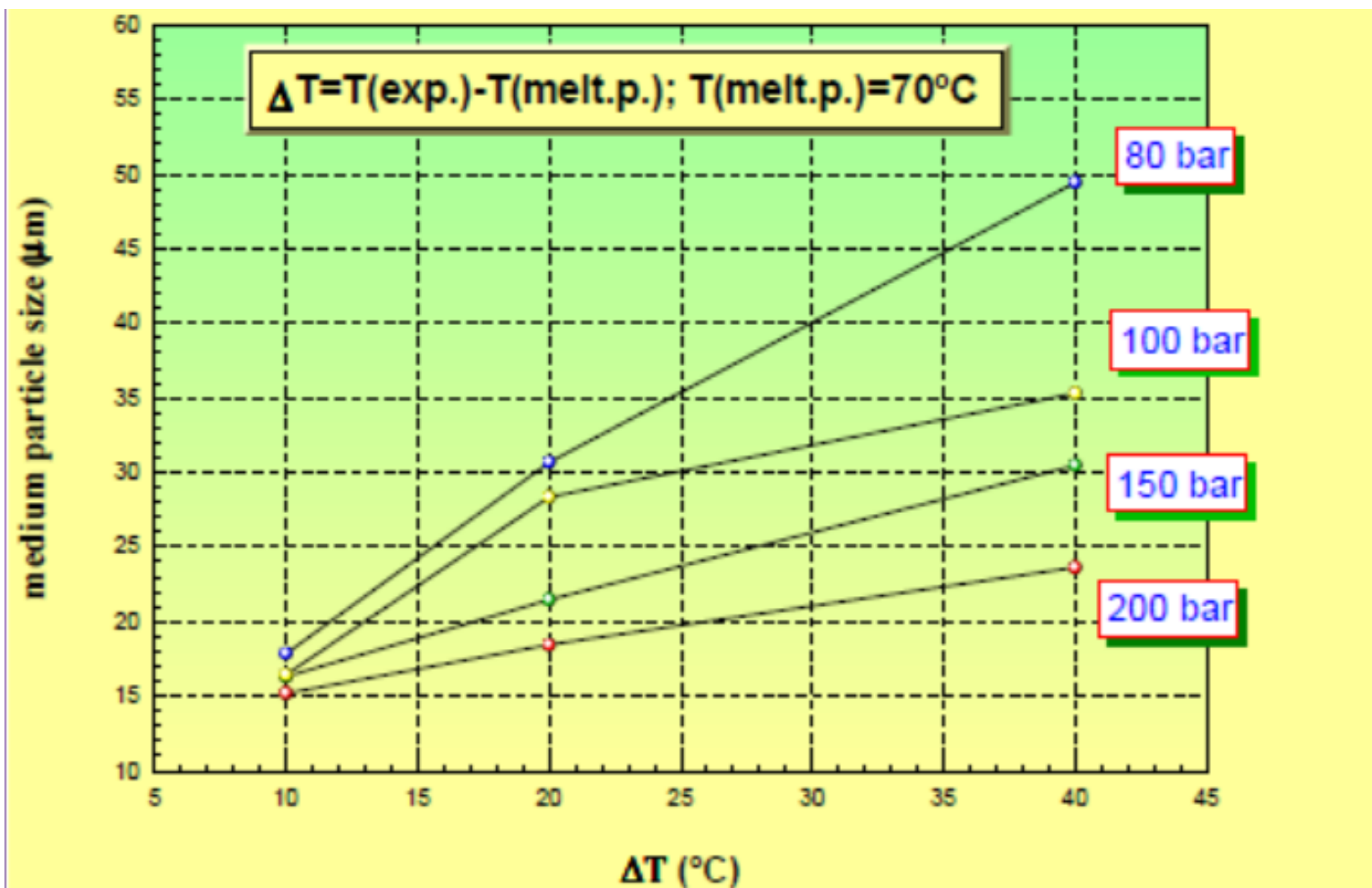


2,6-ditercbutil-metilfenol.
Atmoszférikus olvadáspont: $53 \text{ }^\circ\text{C}$

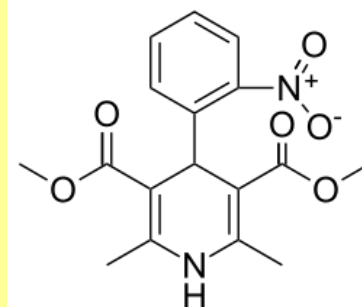
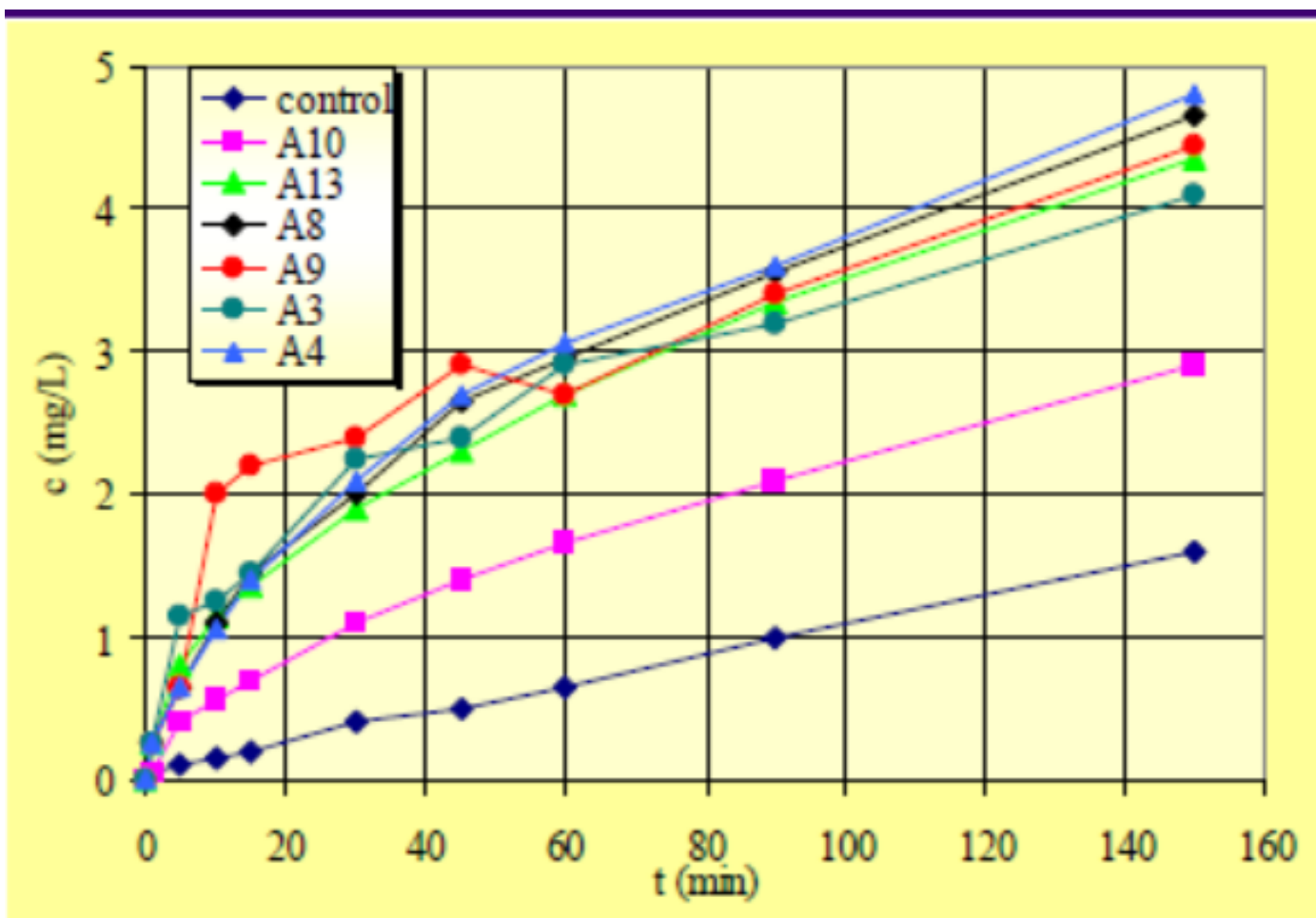
Szemcsék gázzal telített oldatból (particles from gas saturated solution, PGSS)



A P és T hatása a szemcseméretre, triglicerid mikronizálása

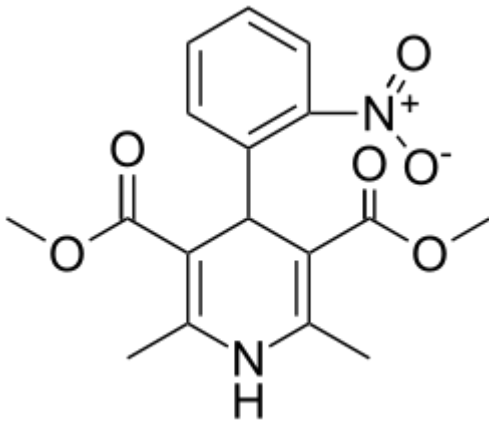


Szemcseméret-csökkentés hatása a kioldódásra - nifedipin

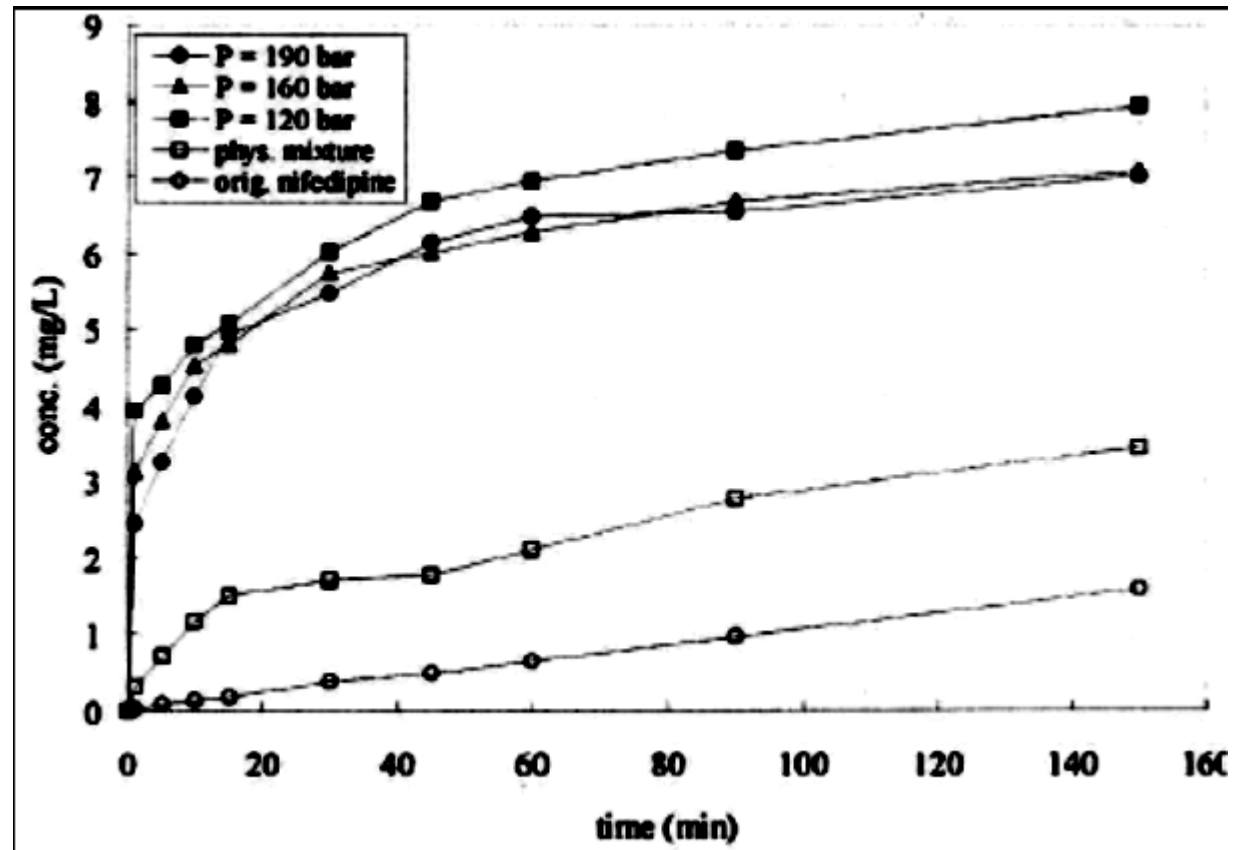


175 °C, 100-
200 bar
beoldási P
PGSS

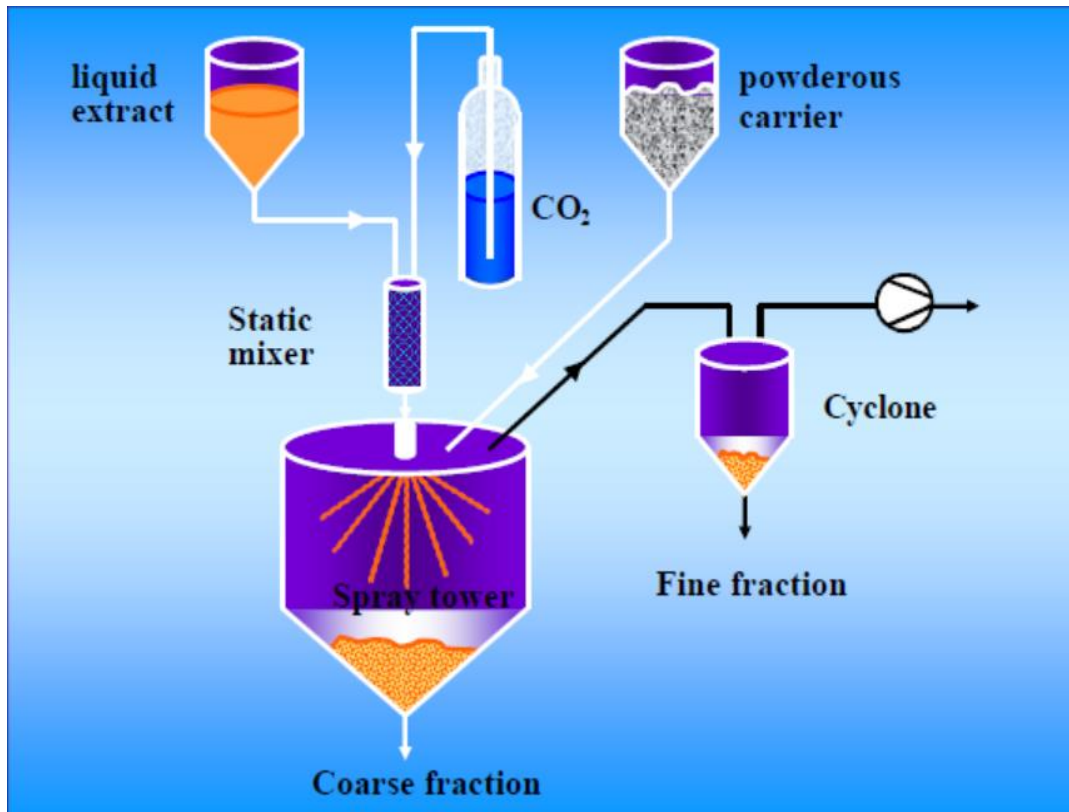
Kompozitok készítése – mintapélda: nifedipin : PEG4000 = 1:4



50 °C, PGSS

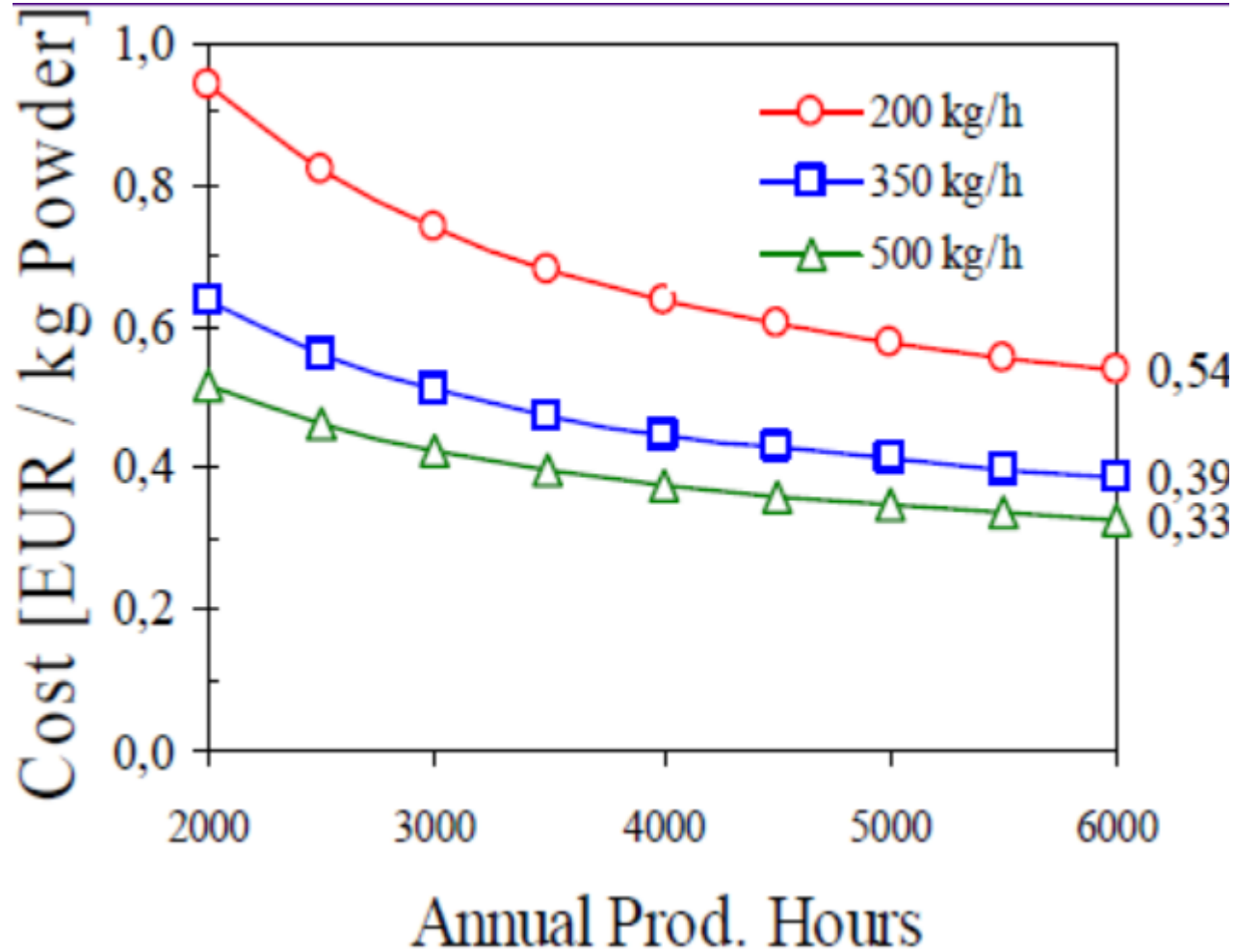


Por formájú koncentrátum előállítása (CPF)



Por forma akár 80 %
folyadék tartalommal

Ár? - PGSS



Miért/mikor végezzünk egy reakciót szén-dioxidban?

Előnyök ↔ Hátrányok

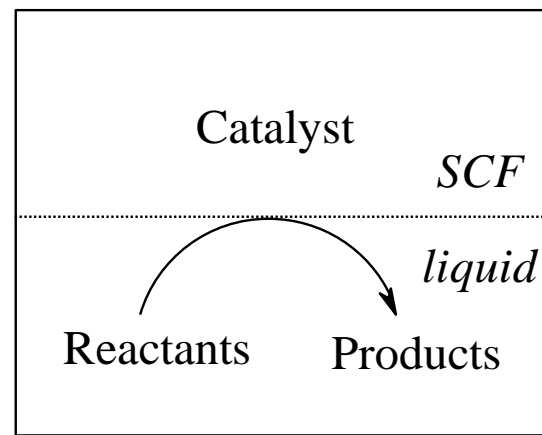
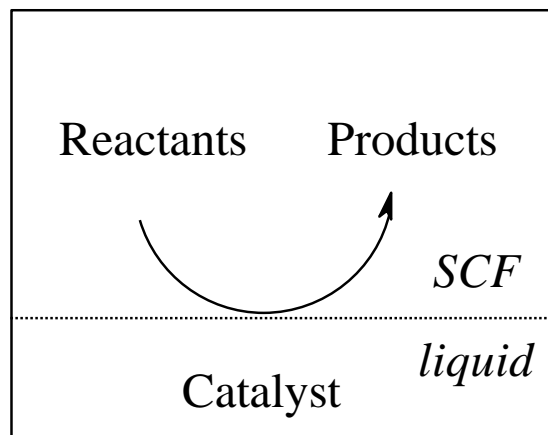
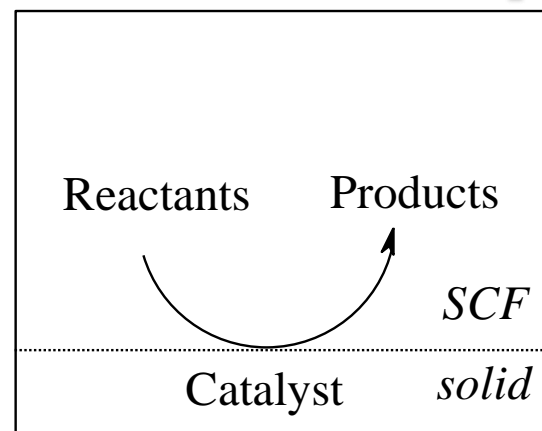
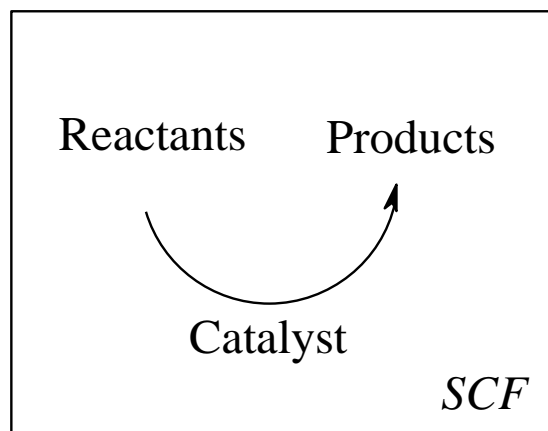
Alacsony hőmérséklet,
gázok korlátlanul
elegyednek,
gyors diffúzió, kicsi
anyagátadási ellenállás,
nyomással és
hőmérséklettel
szabályozható
oldóképesség.

Nagy nyomás,
nagyobb és poláris molekulák
rosszul oldódnak.



Optimalizálható a
reakció és a
termékelválasztás.

A fémkomplex katalizálta reakciók főbb elkülönülő típusai



Szintézis

- ◆ Első üzem: metil-etil-keton (Japán, 1985)
- ◆ Új, többcélú üzem (Thomas Swan, UK, 2002)
- ◆ hidrogénezés: alkének, aldehidek, ketonok, nitro vegyületek, oximok
- ◆ Friedel-Crafts reakció: alkilezés, acilezés
- ◆ hidroformilezés
- ◆ éterképzés: diolból monoéter, ciklikus éterek

Polimerizáció

◆ Polimerizáció monomer oldószerben

polietilén gyártás (2500-3300 bar, 160-330 °C)

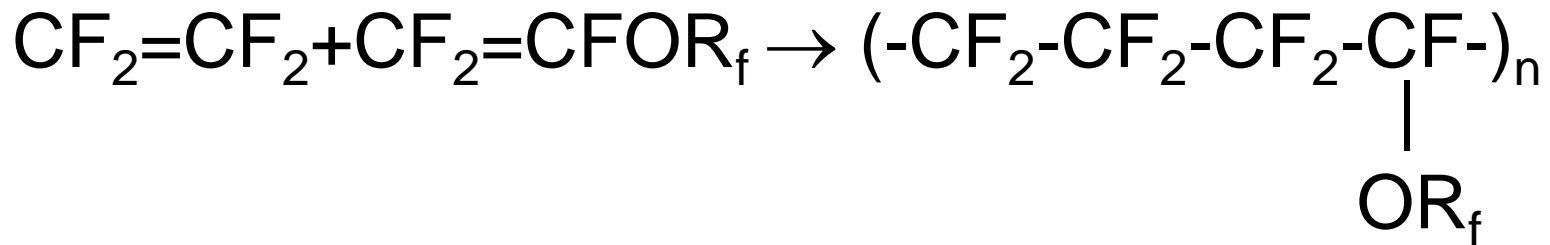
◆ Polimerizáció szuperkritikus szén-dioxidban

poli-tetrafluor-etilén ($p < 350$ bar, $T < 100$ °C
TEFLON, DuPont)

Polimerizáció SC-CO₂-ban

Poli-tetrafluor-etilén (TEFLON, DuPont, 1999)

iniciátor és CO₂ jelenlétében:



- ◆ nem keletkeznek karboxil-sav végcsoportok
- ◆ könnyen elválasztható az oldószerrel
- ◆ nagy tisztaságú: félvezetők, gyógyszeripar

Polimerizáció

Polimerizáció szuperkritikus szén-dioxidban

- ◆ poli-tetrafluor-etilén ($p < 350$ bar, $T < 100$ °C
TEFLON, DuPont)
- ◆ diszperziós polimerizáció (100 nm-10 μ m)
 - ◆ metil-metakrilát
 - ◆ 1-vinil-2-pirrolidon [felületaktív anyag:
poli-(1,1-dihidro-perfluor-oktil-akrilát)]

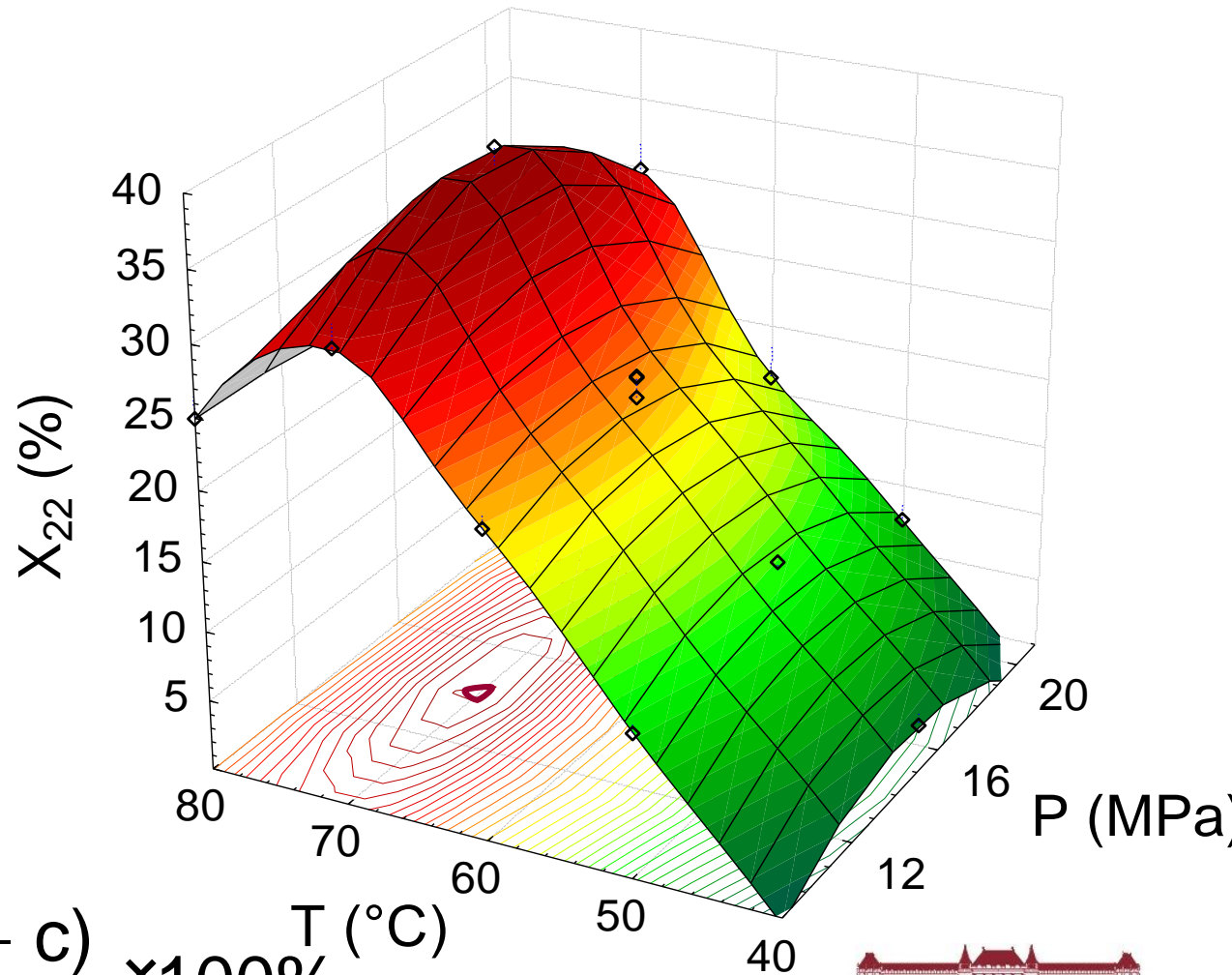
Enzimkatalízis szuperkritikus közegben

- ◆ Királis (bio)katalizátorok,
- ◆ viszonylag alacsony hőmérséklet szükséges,
- ◆ nem vízoldható komponensek kvázi-homogén fázisban reagáltathatóak,
- ◆ az enzimek nem oldódnak CO_2 -ban,
- ◆ a szubsztrát, termék és enzim hatékony elválasztása megoldható,
- ◆ elsősorban kinetikus reszolválást lehet végrehajtani,
- ◆ szakaszos vagy folyamatos reaktor kialakítás egyaránt lehetséges.

Az enzimek stabilitása és aktivitása függ a

- ◆ az enzimtől
- ◆ a reagensektől és a katalizálandó reakcióktól
- ◆ hőmérséklettől
- ◆ nyomástól (nyomás változásától)

A nyomás hatása? (CALB rögzített 22 órás reakcióidő)



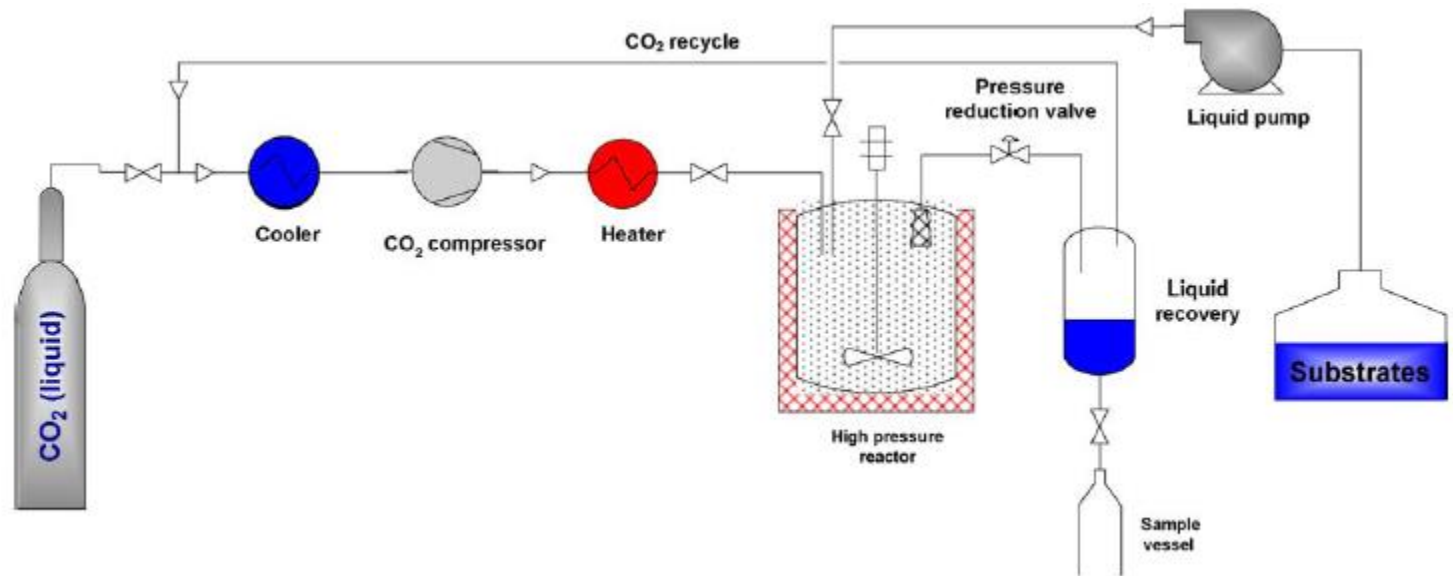
$$X = \frac{(c_0 - c)}{c_0} \times 100\%$$

Az enzimek stabilitása és aktivitása függ a

- ◆ az enzimtől
- ◆ a reagensektől és a katalizálandó reakcióktól
- ◆ hőmérséklettől
- ◆ nyomástól (nyomás változásától)
- ◆ víztartalomtól

Víztartalom hatása

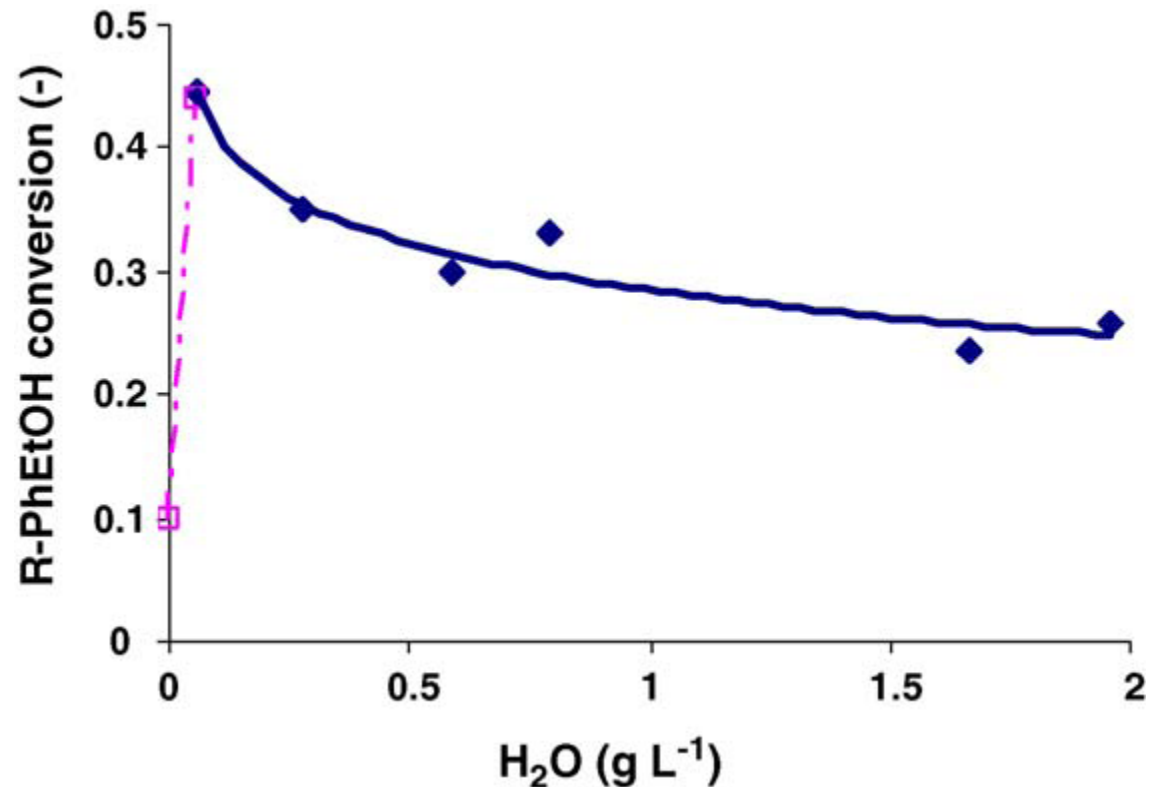
Esterification of (\pm)-phenylethanol with vinyl acetate,
enzyme crystals of *Candida antarctica* lipase B



Z.J. Dijkstra et al. / *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 39 (2006) 112–116

Víztartalom hatása

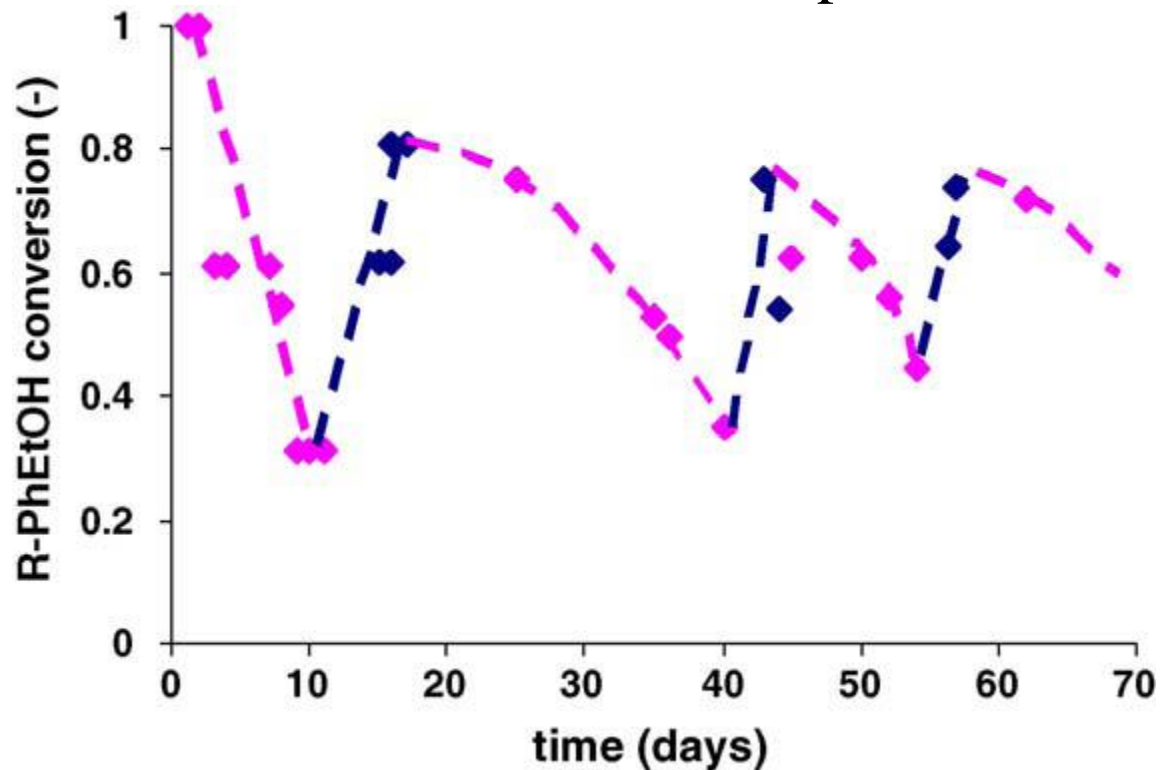
Esterification of (\pm)-phenylethanol with vinyl acetate,
enzyme crystals of *Candida antarctica* lipase B
9 MPa, 40 °C, average residence time 13 min



Z.J. Dijkstra et al. / Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic 39 (2006) 112–116

Folyamatos üzemen

Esterification of (\pm)-phenylethanol with vinyl acetate,
enzyme crystals of *Candida antarctica* lipase B,
9 MPa, 40 °C, 500 rpm



Z.J. Dijkstra et al. / *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 39 (2006) 112–116

Az enzimek stabilitása és aktivitása függ a

- ◆ az enzimtől
- ◆ a reagensektől és a katalizálandó reakcióktól
- ◆ hőmérséklettől
- ◆ nyomástól (nyomás változásától)
- ◆ Víztartalomtól
- ◆ anyagtranszpottól
- ◆ az immobilizálás módjától
- ◆ ?

Összefoglalás

- ◆ Az extrakció elterjedt, ipari méretben az élelmiszeriparban. Egyéb iparágakban is vannak alkalmazásai (pl. vegytisztítás).
- ◆ Az impregnálás (az extrakció ellentettje) polimerek színezésében, faanyag kezelésében jelentős.
- ◆ Kristályosítás lehetséges szén-dioxidból, szén-dioxid antiszolvenssel, szén-dioxid beoldással. Mindegyik eljárásnak megvan a létjogosultsága (eltérő területeken) és alkalmas a szemcseméret (és eloszlása) valamint időnként a morfológia szabályozására.
- ◆ Reakcióközegként speciális célokra alkalmazható (pl. szelektivitás, vagy polimerizációnál polimerizációs fok beállítására).

A többi, jövőbeni alkalmazás rajtunk is múlik.

KÖSZÖNÖM A FIGYELMET!