

Műveletek szuperkritikus oldószerekkel

Simándi Béla
BME Vegyipari Műveletek Tanszék
simandi@mail.bme.hu

Tematika

- Elméleti alapok
- Extrakció
- Kristályosítás
- Kémiai reakciók
- Kromatográfia

A nagynyomású technika fejlődése

1895 – Linde: levegő cseppfolyósítás (200 bar)

1913 – Haber, Bosch: ammónia szintézis (200 bar)

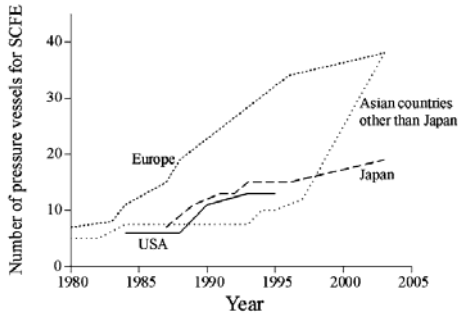
1933 – ICI etilén polimerizáció (3000 bar)

1954 – General Electric: mesterséges gyémánt előállítás (50 000 bar)

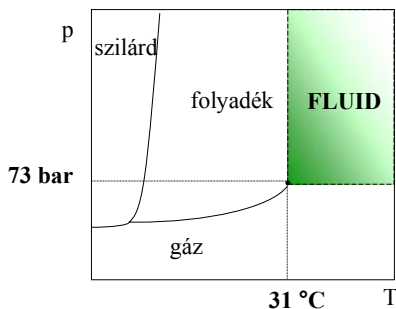
A szuperkritikus technológia fejlődése

1879/80 – Hannay, Hagarth: KI, KBr, CoCl_2 oldódik szuperkritikus etanolban ($T_c=243\text{ }^\circ\text{C}$, $P_c=63\text{ bar}$)
1896 – Villard: kámfor, sztearinsav, paraffin gyanta oldékonysága metán, etilén, CO_2 , NO_2 oldószerben
1943 – Messmore → nyers olaj aszfaltmentesítése
1955 – Zhuze propán/propilén oldószerben ($T=100\text{ }^\circ\text{C}$, $P=100\text{-}150\text{ bar}$)
1958 – Zhuze: gyapjúszírból lanolin kinyerése
1964 – Zosel: eljárás elegyek szuperkritikus extrakcióval történő szétválasztásra
1970/80 – szuperkritikus extrakció üzemi méretekben

A szuperkritikus extrakciós készülék (>0.1m³) számának változása



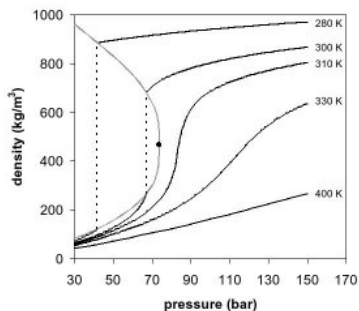
A szén-dioxid p-T állapotdiagramja



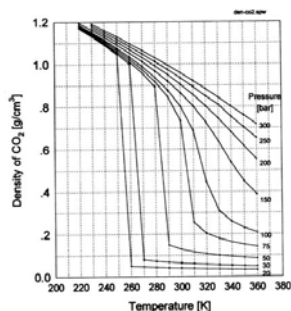
A szuperkritikus fázis képződése



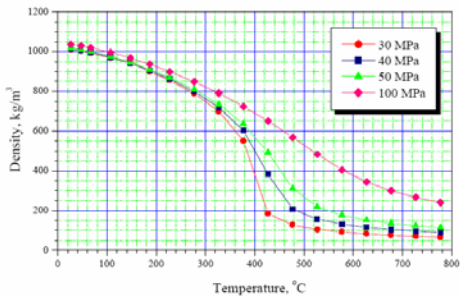
Szén-dioxid sűrűségének változása nyomás függvényében állandó hőmérsékleten



Szén-dioxid sűrűségének hőmérséklet függése állandó nyomáson

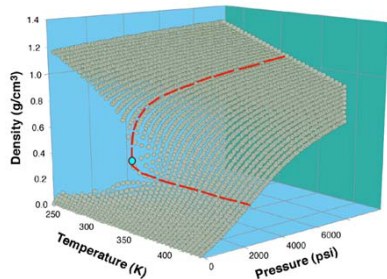


Víz sűrűségének hőmérséklet függése állandó nyomáson

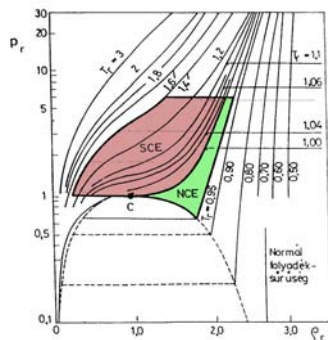


Szén-dioxid sűrűség változása nyomás és hőmérséklet függvényében

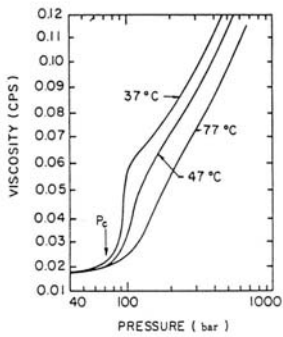
$p - \rho - T$ Surface of Pure CO₂



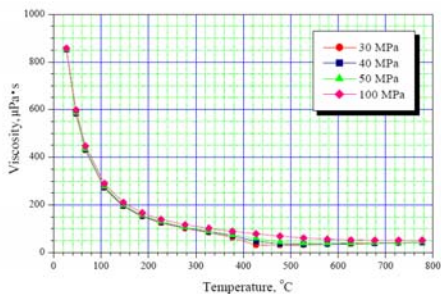
Szén-dioxid redukált nyomás redukált sűrűség függvényében állandó hőmérsékleten



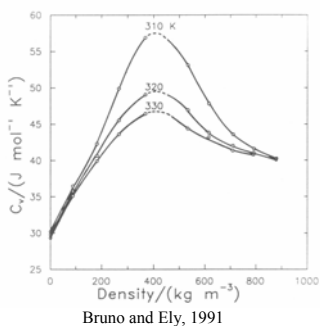
Szén-dioxid viszkozitásának változása nyomás függvényében állandó hőmérsékleten



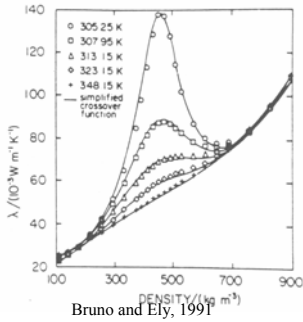
Víz viszkozitásának változása hőmérséklet függvényében állandó nyomáson



Szén-dioxid hőkapacitása sűrűség függvényében



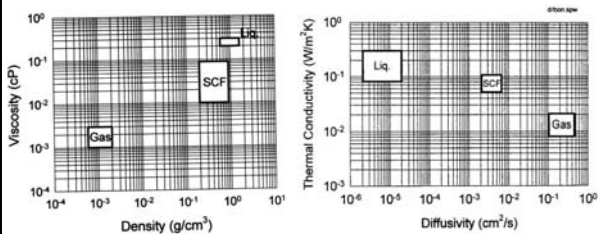
CO₂ hővezetése sűrűség függvényében



Fizikai-kémiai jellemzők összehasonlítása különböző halmazállapotban

<i>Fizikai kémiai jellemző</i>	<i>Gáz</i>	<i>Fluid</i>	<i>Folyadék</i>
Sűrűség [kg/m ³]	1	200-700	1000
Diffúziós állandó [cm ² /s]	10 ⁻¹	10 ⁻³ -10 ⁻⁴	10 ⁻⁵
Viszkozitás [Pas]	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³

Fizikai-kémiai jellemzők összehasonlítása különböző halmazállapotban



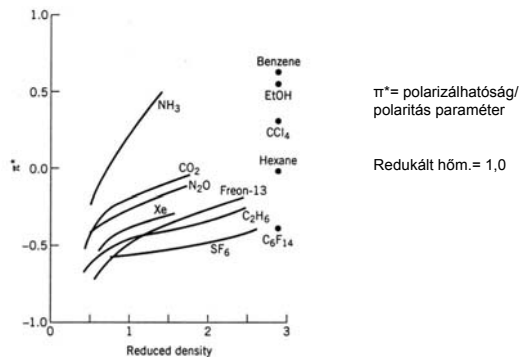
Oldószerek kritikus paramétere

Oldószerek	M.W.	T _b [°C]	T _c [°C]	P _c [kPa]	V _c [m ³ /kg]
H ₂	2,02	-252.89	-240.17	1292.81	0.03182
O ₂	32.00	-182.94	-18.39	5080.93	0.00234
CH ₄	16.40	-161.50	-82.50	4641.02	0.00618
CF ₄	88,01	-127.94	-45.67	3743.98	0.00160
CH ₂ =CH ₂	28,05	-103.72	9.33	5117.47	0.00437
N ₂ O	44,02	-89.50	36.50	7225.96	0.00222
CH ₃ CH ₃	30,07	-88.81	32.22	4894,07	0.00518
CHF ₃	70,02	-82.06	25.61	4836.15	0.00194
CF ₃ CF ₃	138,01	-78.50	24.33	3309.60	0.00167
CO ₂	44,01	-78.44	31,06	7377.65	0.00214
CH ₃ F	34,03	-78.39	44.61	5874.54	0.00363

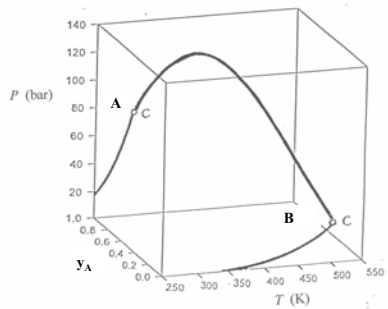
Oldószerek kritikus paramétere

Oldószerek	M.W.	T _b [°C]	T _c [°C]	P _c [kPa]	V _c [m ³ /kg]
SF ₆	146.05	-63.78	45.56	3761.22	0.00136
CH ₂ F ₂	52.00	-51.61	78.40	5816.00	0.00430
CHF ₂ CF ₃	120.03	-48.50	68.00	3834.00	0.00226
CH ₂ CF ₃	84,04	-47.61	73,10	3760.33	0.00230
CH ₃ CH ₂ CH ₃	44,10	-42.07	96.83	4256.97	0.00454
CH ₂ FCF ₃	102.00	-101.00	101.11	4066.67	0.00195
CHF ₂ CH ₃	66,05	-117.00	113.50	4495.54	0.00274
CH ₃ OH	46,07	78.40	239.45	8090.00	0.00368
C ₂ H ₅ OH	32,04	64.70	240.75	6140.00	0.00362
H ₂ O	18.00	100.00	374.2	22120.00	0.00307

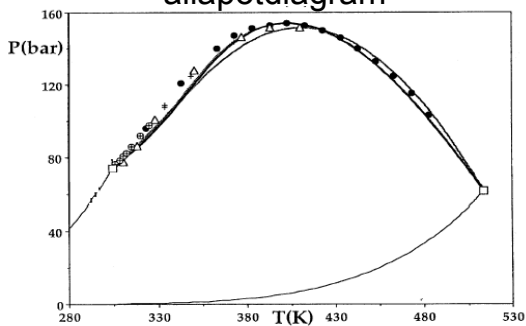
Polarizálhatóság redukált sűrűség függvényében



Fluid fázis viselkedése

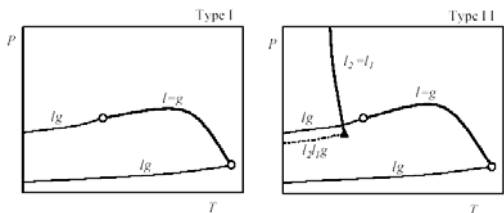


Etil-alkohol-szén-dioxid állapotdiagram



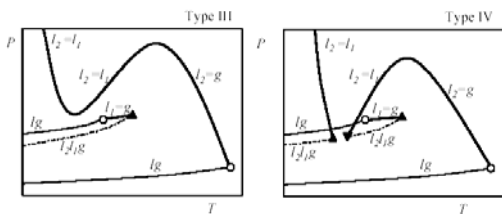
Ploishuk et al, 2001.

A fluid fázis viselkedésének hat alaptípusa



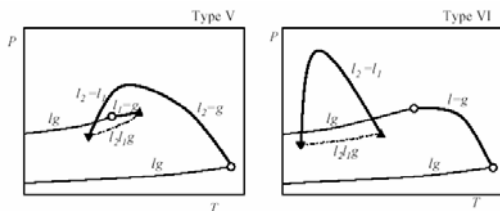
Van Koynenburg and Scott, 1980

A fluid fázis viselkedésének hat alaptípusa 2.



Van Koynenburg and Scott, 1980

A fluid fázis viselkedésének hat alaptípusa 3.



Van Koynenburg and Scott, 1980

Alkalmazott oldószerek

Oldószer	Kritikus T (°C)	Kritikus p (bar)
Étilén (C ₂ H ₄)	9	50,3
Etán (C ₂ H ₆)	32	48,8
Propilén (C ₃ H ₆)	92	46,2
Propán (C ₃ H ₈)	97	42,4
n-pentán (C ₅ H ₁₂)	197	33,7

Alkalmazott oldószerek

Oldószer	Kritikus T (°C)	Kritikus p (bar)
Etilén (C ₂ H ₄)	9	50,3
Etán (C ₂ H ₆)	32	48,8
Propilén (C ₃ H ₆)	92	46,2
Propán (C ₃ H ₈)	97	42,4
n-pentán (C ₅ H ₁₂)	197	33,7
Benzol (C ₆ H ₆)	289	48,9
Toluol (C ₇ H ₈)	319	41,1

Alkalmazott oldószerek

Oldószer	Kritikus T (°C)	Kritikus p (bar)
Etilén (C ₂ H ₄)	9	50,3
Etán (C ₂ H ₆)	32	48,8
Propilén (C ₃ H ₆)	92	46,2
Propán (C ₃ H ₈)	97	42,4
n-pentán (C ₅ H ₁₂)	197	33,7
Benzol (C ₆ H ₆)	289	48,9
Toluol (C ₇ H ₈)	319	41,1
Szén-dioxid (CO ₂)	31	73

A szuperkritikus szén-dioxid előnyei

- **Nem káros az egészségre**
- **Biztonságtechnikai szempontból megfelelő**
- **Nem lép reakcióba a kezelt anyaggal**
- **Relatív nagy a sűrűsége, így jó az oldóképessége**
- **Alacsony a kritikus hőmérséklete és nyomása**

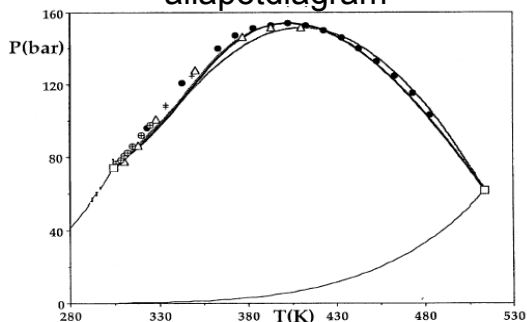
Alkalmazott oldószerek

Oldószer	Kritikus T (°C)	Kritikus p (bar)
Etilén (C ₂ H ₄)	9	50,3
Etán (C ₂ H ₆)	32	48,8
Propilén (C ₃ H ₆)	92	46,2
Propán (C ₃ H ₈)	97	42,4
n-pentán (C ₅ H ₁₂)	197	33,7
Benzol (C ₆ H ₆)	289	48,9
Toluol (C ₇ H ₈)	319	41,1
Szén-dioxid (CO ₂)	31	73
Víz (H ₂ O)	374	220

Módosítók (co-solvent, entrainer)

Oldószer	Kritikus T (°C)	Kritikus p (bar)
n-pentán	196,6	33,7
n-hexán	234,5	30,3
metanol	239,5	80,8
etanol	241	61,4
n-butanol	288,9	45
aceton	235	47
dimetil-éter	126,9	54

Etil-alkohol-szén-dioxid állapotdiagram



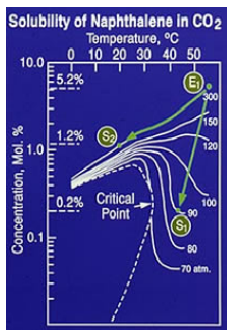
Ploishuk et al, 2001.

A kritikus paraméterek változása a módosító koncentrációjával

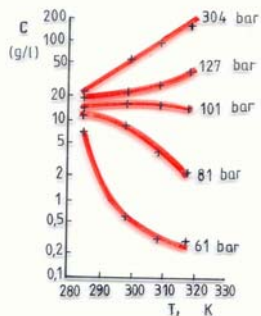
Koncentráció	acetón		metanol		etanol		n-butanol	
	T _c (°C)	P _c (bar)	T _c (°C)	P _c (bar)	T _c (°C)	P _c (bar)	T _c (°C)	P _c (bar)
1	34,7	77,9	32,7	76,5	32,7	76,6	36,5	80,3
2	36,8	79,7	34,7	78,2	35,7	78,3	42,5	87,5
4	43,7	85,7	37,7	81,7	40,5	84,3	56,1	108

Tiszta CO₂: T_c=31,3°C, P_c=73,8 bar

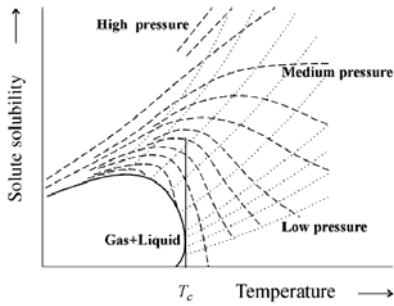
Naftalin oldhatósága hőmérséklet függvényében



Naftalin oldhatósága hőmérséklet függvényében



Oldóképesség hőmérséklet függvényében



Nagynyomáson a fázisegyensúly

$$\bar{f}_i^l(T, P, x_i) = \bar{f}_i^v(T, P, y_i) \quad \bar{f}_i^l = \bar{f}_i^v$$

$$\bar{\phi}_i^v = \frac{\bar{f}_i^v}{Py_i} \quad \bar{\phi}_i^l = \frac{\bar{f}_i^l}{Px_i} \quad \bar{\phi}_i^v y_i = \bar{\phi}_i^l x_i$$

$$\ln \frac{\bar{f}_i^v(T, P, y_i)}{y_i P} = \ln \bar{\phi}_i^v = \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left[\frac{RT}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} \right] dV - \ln \frac{PV}{RT}$$

$$P = P(T, V, n_i)$$

The Peng-Robinson equation of state

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V^2 + 2Vb - b^2}$$

Kikic, de Loos, 2001

Szilárd anyagok oldhatósága szuperkritikus fluidumokban

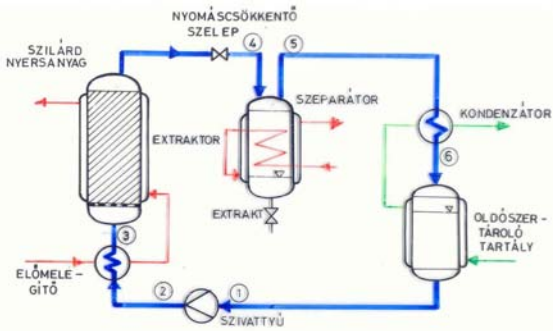
$$\bar{f}_2^S = \bar{f}_2^{SF} \quad \bar{f}_2^S = f_2^S = P_2^{sub} \phi_2^V \exp \left(\int_{P_2^{sub}}^P \frac{v_2^S dP}{RT} \right)$$

$$\bar{f}_2^{SF} = y_2 \bar{\phi}_2^{SF} P$$

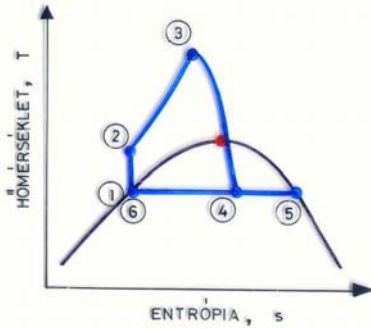
$$y_2 = \frac{P_2^{sub}}{P} \left[\frac{\phi_2^V \exp \left(\int_{P_2^{sub}}^P \frac{v_2^S dP}{RT} \right)}{\bar{\phi}_2^{SF}} \right]$$

Kikic, de Loos, 2001

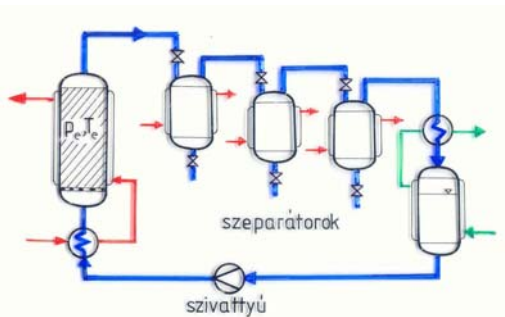
Ipari szuperkritikus extraktor



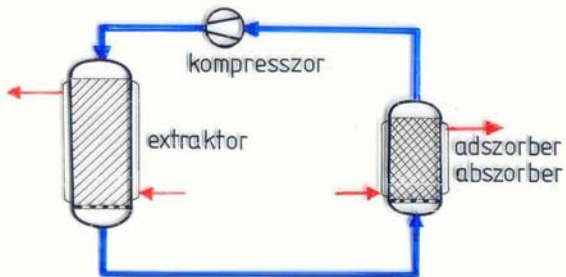
T-S diagram



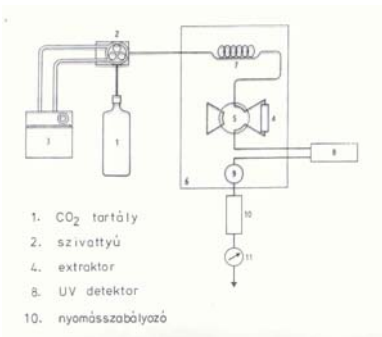
Több szeparátoros szuperkritikus extraktor



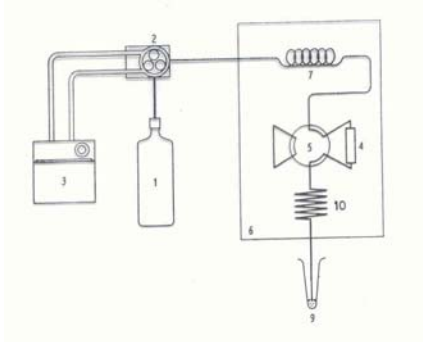
Adszorberrel vagy abszorberrel összekapcsolt szuperkritikus extraktor



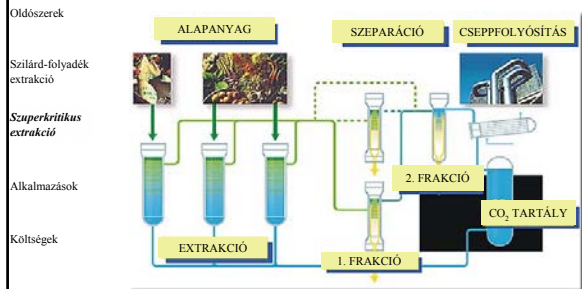
Laborkészülék 1.



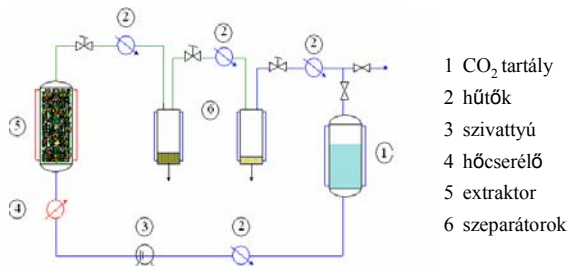
Laborkészülék 2.



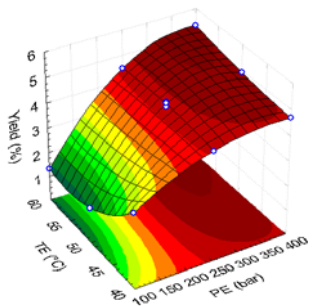
Fűszerek és gyógynövények extrakciója



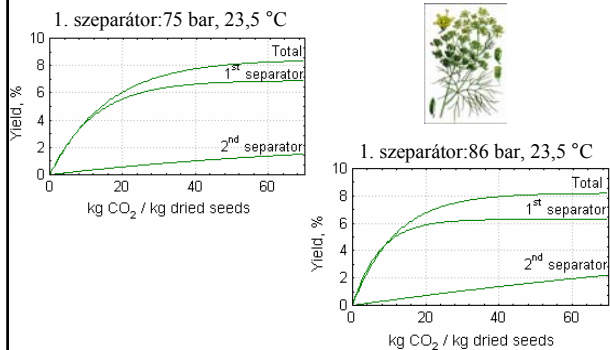
Növényi anyagok extrakciója, nagy nyomású extraktor



Az Őszi margitvirág (*Tanacetum parthenium* L.) extrakciója



Édeskömény (*Foeniculum vulgare* Mill.) frakcionálása ($P_E=302$ bar, $T_E=38^\circ\text{C}$)



Növényi hatóanyagok: illóolajok (változások a desztilláció alatt)

- * linalil-acetát \Rightarrow linalool
levendula (*Lavandula intermedia* Emeric)
muskotályzsálya (*Salvia sclarea* L.)
- * glikozidok \Rightarrow timol
kakukkfű (*Thymus vulgaris* L.)
- * matricin \Rightarrow kamazulén
kamilla (*Matricaria chamomilla* L.)



Növényi hatóanyagok: szeszkviterpén származékok

- * Kamilla
(*Matricaria chamomilla* L.) \Rightarrow matricin
- * Cickafarkfű
(*Achillea millefolium* L.) \Rightarrow proazulének
- * Őszi margitvirág
(*Tanacetum parthenium* L.) \Rightarrow partenolid
- * Benedekfű
(*Cnicus benedictus* L.) \Rightarrow knicin



Növényi hatóanyagok: triterpének, szteroidok

- * Körömvirág (*Calendula officinalis* L.) \Rightarrow faradiol és észterei
- * Illatos barátságserje (*Vitex agnus castus* L.) \Rightarrow szteroidok
- * Gyermekláncfű (*Taraxacum officinale* Web.) \Rightarrow β -amirin, β -szitoszterol

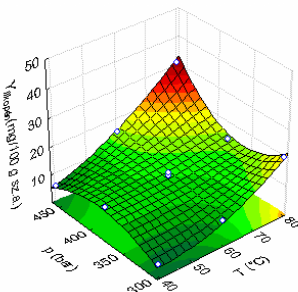


Növényi hatóanyagok: tetraterpének, karotinoidok

- * Paprika (*Capsicum annum* L.)
- * Csipkebogyó (*Rosa canina* L.)
- * Paradicsom (*Solanum lycopersicon* L.)



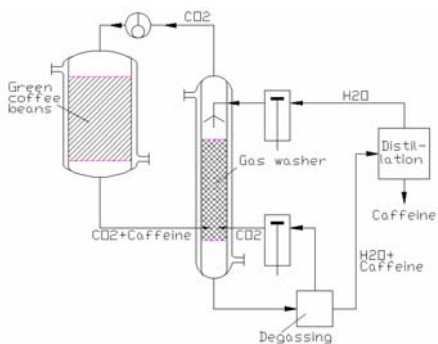
Likopin extrakciója



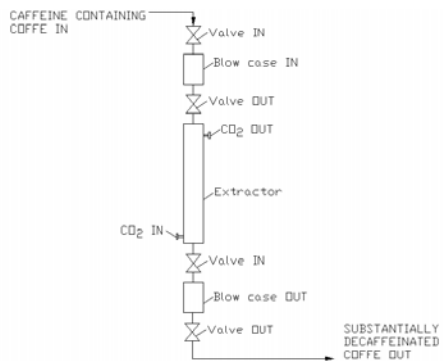
Alkalmazási vizsgálatok

- ✦ antioxidáns és gyökfogó hatás
- ✦ antimikrobiális hatás
- ✦ alkalmazás kozmetikumokban
- ✦ alkalmazás élelmiszerekben
- ✦ alkalmazás gyógytermékekben

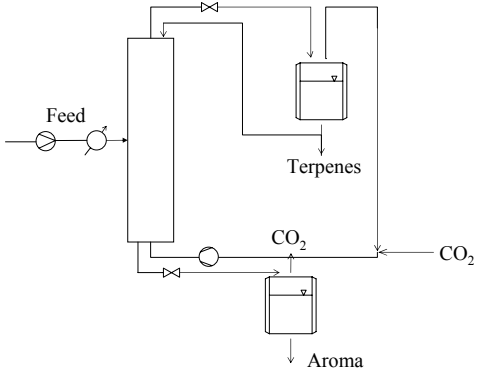
A kávé koffeinmentesítése



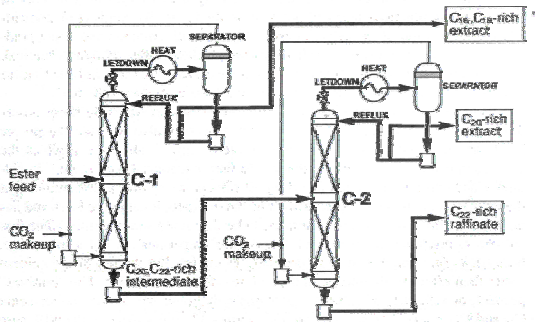
Közel folyamatos üzemelés



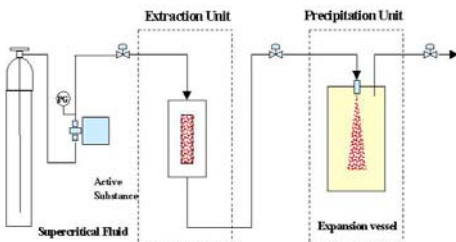
Citrus olaj frakcionálása



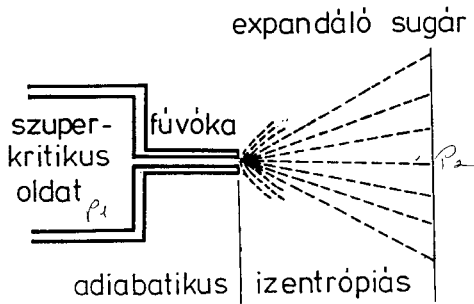
Az EPA és DHA elválasztása



RESS (Rapid Expansion of Supercritical Solutions)



RESS



Kristályosítás

61

RESS



Kristályosítás

62

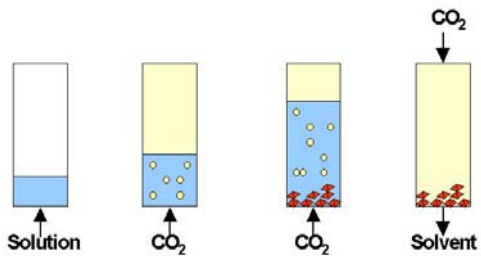
RESS alkalmazása

- CO_2 progeszteron
lovastatin
fenacetin
polihidroxi-savak (L-PLA)
- CHClF_2 poli-(metil-metakrilát)
polikaprolakton
sztírol / metil-metakrilát kopolimer
- H_2O SiO_2
 GeO_2

Kristályosítás

63

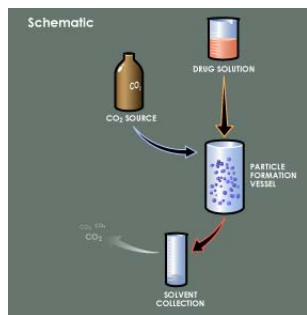
GAS



Kristályosítás

64

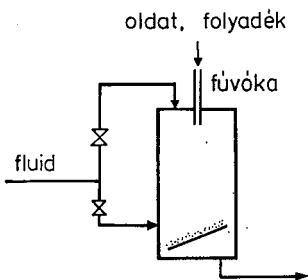
GAS



Kristályosítás

65

GAS (Gas Anti-Solvent Crystallization)



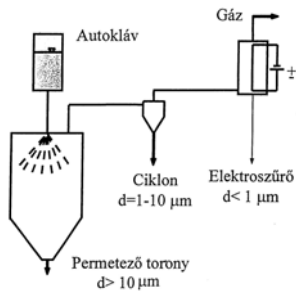
Kristályosítás

66

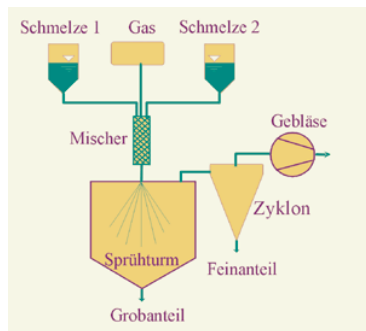
GAS alkalmazása

- $\text{CO}_2 + \text{ciklohexanon} \rightarrow \text{ciklo-(trimetilén-trinitramin)} = \text{RDX}$
- $\text{CO}_2 + \text{aceton} \rightarrow \text{RDX, HDX}$
- $\text{CO}_2 + \text{ciklohexanon} \rightarrow \beta\text{-karotin}$
- $\text{CO}_2 + (\text{toluol} + \text{butanol}) \rightarrow \beta\text{-karotin}$
- $\text{CO}_2 + (90\% \text{ etanol} + 10\% \text{ víz}) \rightarrow \text{kataláz (marhamáj); inzulin (marha)}$

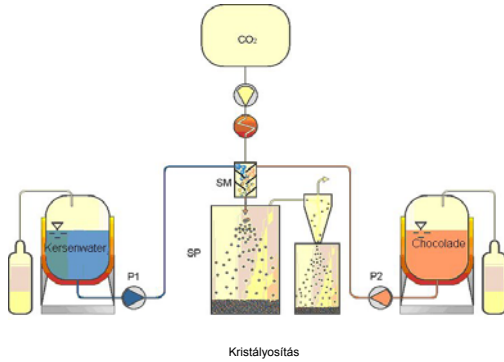
PGSS (Particles from Gas Saturated Solution)



PGSS



PGSS



70

Ipari PGSS készülék



Kristályosítás

71

Az előbbi módszerekkel előállított kristályok 1.



(a) $BaO \cdot Fe_2O_3$

(b) *l*-P(lactic acid)

(c) Co_3O_4



(d) $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_3$

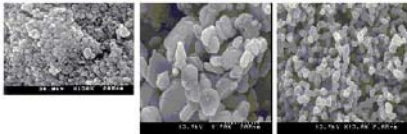
(e) $LiCoO_2$

(f) ZnO

Kristályosítás

72

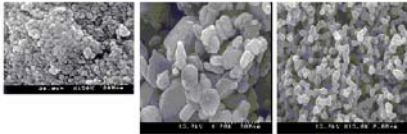
Az előbbi módszerekkel előállított kristályok 2.



(g) CuO

(h) CeO₂

(i) TiO₂



(j) LiMn₂O₄

(k) lysozyme

(l) bovine serum

Kristályosítás

73

Reakciók szuperkritikus oldószerben

- Fluid szerepe: oldószer
reakciópartner
katalizátor
- Előnyök:
 - Nagyobb reakciósebesség
 - Nagyobb hozam, szelektivitás
 - Kevesebb hulladék
 - Homogén fázis
 - Termék/ reaktáns elválasztás egyszerű
 - Nincs szerves oldószer

Reakciók szuperkritikus oldószerben

Reakciók szuperkritikus oldószerben

- Kémiai reakciók
- Környezetvédelem: vizes oxidáció
- Biokémiai reakció

Reakciókinetika



$$r = k^* C_A^* C_B$$

$$k = k_{\infty}^* e^{-E/RT}$$

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta V^{\#}}{RT} - \kappa_T$$

$$\Delta V^{\#} = V_M - V_A - V_B$$

Reakciók szuperkritikus oldószerben

Példa

α -klórbenzil-metil-éter $\xrightarrow{1,1\text{-difluor-etán}}$ Termékek

$\Delta V^\ddagger = -6000 \text{ cm}^3/\text{mol}$, 4.5 MPa–6.9 MPa

k húszszorosára növekedett.

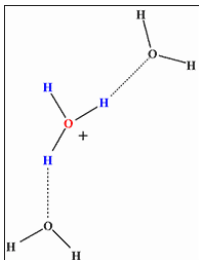
Reakciók szuperkritikus
oldószerben

Példák

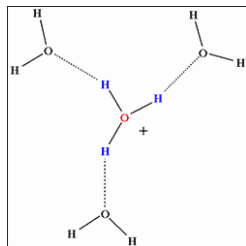
- Hidrolízis
- Szintézis
- Oxidáció (teljes vagy részleges)
- Pírolízis (termék: folyadék, gáz)
- Biokémiai reakciók

Reakciók szuperkritikus
oldószerben

Szerkezet változás szuperkritikus vízben



a) In supercritical water
(Incomplete hydrogen bond network)



b) In liquid water
(Complete hydrogen bond network)

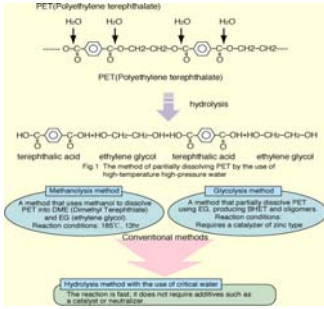
Fig. 1 Hydrogen bond network surrounding hydrogen ion (its hydrated form H_3O^+).

Reakciók szuperkritikus
oldószerben

PET hidrolízis

•Reakcióidő 30 perc

•Segédanyag hozzáadása nem szükséges



Reakciók szuperkritikus oldószerben



Szintézis

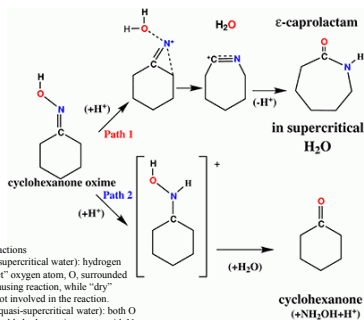
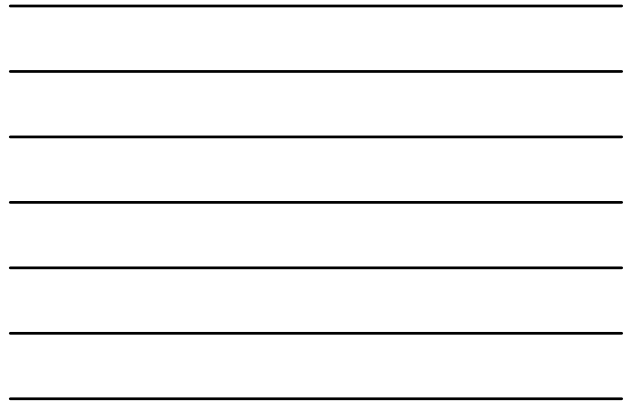


Fig. 3 Summary of reactions
 • Path 1 (reactions in supercritical water): hydrogen ion gets access to "wet" oxygen atom, O, surrounded by water molecules causing reaction, while "dry" nitrogen atom, N, is not involved in the reaction.
 • Path 2 (reactions in quasi-supercritical water): both O and N are "wet" and stable hydrogen ion reacts with N. (O does not react with stable hydrogen ion.)

Reakciók szuperkritikus oldószerben



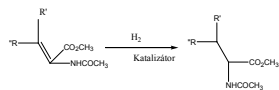
Szintézis



Reakciók szuperkritikus oldószerben



Enantioszelektív hidrogénezés



Szubsztrát	Enantiomer felesleg (%)		
R ¹ =H, R ² =H	98.7	96.2	99.5
R ¹ =H, R ² =Et	98.7	96.8	98.8
R ¹ =H, R ² =Ph	97.5	98.3	99.2
R ¹ =H, R ² =3,5-CF ₃ Ph	93.2	96.6	91.9
R ¹ , R ² =ciklohexil	81.8	76.2	96.8
R ¹ =Me, R ² =Me	62.6	69.5	84.7

Reakciók szuperkritikus oldószerben

Termék

ee %

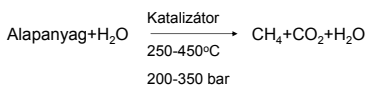
	scCO ₂	CH ₃ OH	hexán
	96.8	81.8	76.2
	84.7	62.6	69.5

β,β-diszubsztituált-α-enamidok hidrogénezése

Reakciók szuperkritikus oldószerben

Pirólízis

- Elgázosítás vizes közegben



Katalizátor: alkálifém-vegyületek (K, Na, Li, Cs)
alkáliföldfém-vegyületek (Ba, Ca)
ammónia
fém (Ni)
kombinációk (Ni+alkáli)

Reakciók szuperkritikus oldószerben

Pirolízis

Alapanyag: növény- kukoricaszár
napraforgó
cirok

hulladék- tengeri hínár
burgonya
szőlőtörköly
szennyvíziszap
papíripari használt lág
csirkefeldolgozó hulladék
zselatinyártás hulladék
savó

Reakciók szuperkritikus
oldószerben

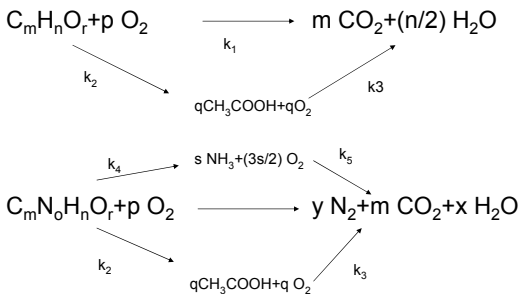
Nedves oxidáció (Wet air oxidation)

- Oldott vagy szuszpendált szerves anyag oxidáció, ahol az oxidáló ágens levegő vagy tiszta oxigén.
- Oxidáció paraméterei T=150° C - 320° C, nyomás:10 - 220 bar
- Tipikus nedves oxidációs reakciók:
 - Organics + O₂ → CO₂ + H₂O + RCOOH*
 - Sulfur Species + O₂ → SO₄⁻²
 - Organic Cl + O₂ → Cl⁻¹ + CO₂ + RCOOH*
 - Organic N + O₂ → NH₃ + CO₂ + RCOOH*
 - Phosphorus + O₂ → PO₄⁻³

*short chain organic acids such as acetic acid make up the major fraction of residual organic compounds

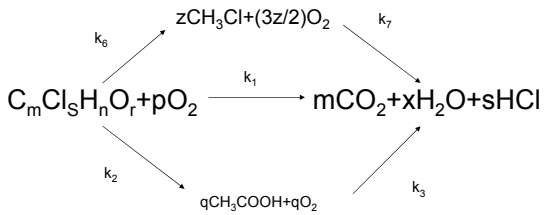
Reakciók szuperkritikus
oldószerben

Nedves oxidáció



Reakciók szuperkritikus
oldószerben

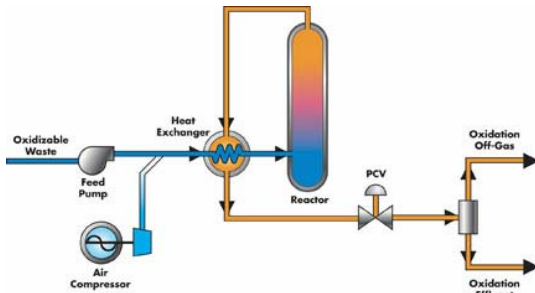
Nedves oxidáció



Példa: fenolok, DDT, PCB, nitro-fenolok, akrilnitril szennyvíz, nátrium-cianid szennyvíz

Reakciók szuperkritikus oldószerben

WAO rendszer



Reakciók szuperkritikus oldószerben

Megvalósítás



A Zimpro® wet oxidation system treats industrial waste at Atofina Italia's methyl methacrylate production facility in Rho, Italy.

Zimpro® wet air oxidation treats the spent caustic effluent generated by the world's largest naphtha steam cracker at the BASF ethylene facility, Port Arthur, Texas.



Reakciók szuperkritikus oldószerben

Felhasználás

- Bizonyos vegyületek megsemmisítésére
- Reaktivitás és toxicitás megszüntetésére
- Biodegradálható vegyületek előkezelésére
- Folyadékok újrahasznosítására, kinyerésére
- Erős oxidálásra
- Szennyvíz iszap megsemmisítésre

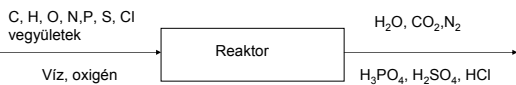
Reakciók szuperkritikus
oldószerben

Low pressure oxidation (LPO)

- WAO egyik változata, amelyet kommunális szennyvíz iszap kezelésére használnak
- Paraméterei: $T = 220^{\circ}\text{C}$, $p = 35\text{ bar}$
- LPO során az iszap megtörik, majd ezután következik WAO, amelyben az iszap megsemmisül.

Reakciók szuperkritikus
oldószerben

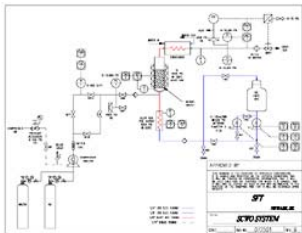
Szuperkritikus vizes oxidáció (SCWO)



- Szerves anyag eltávolítás szerves oldószer használata nélkül
- Magas hőmérséklet (400°C),
- nagy nyomás ($p > 22\text{ MPa}$)
- Tartózkodási idő $< 5\text{ min}$
- $x = 99,99\%$
- Korrozív környezet \longrightarrow Nagyon ellenálló anyagból készülnek a reaktorok (nagy Ni tartalmú ötvözet)

Reakciók szuperkritikus
oldószerben

SCWO laboratóriumban



Supercritical Fluid Water
Reaction Unit, 1000 mL
Main Processing Vessel

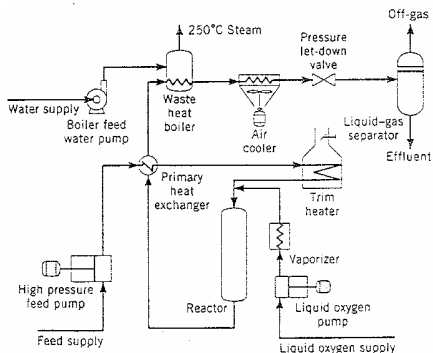
Reakciók szuperkritikus
oldószerben

SCWO felhasználás

- Szerves anyagok eltávolítása:
 - Peszticidek, gyógyszerek, oldószerek, festékek
- Robbanó anyagok eltávolítása:
 - Leszerelt hadianyagok, pirotechnikai anyagok
- Szennyvíz tisztítás:
 - Textil- és papíripari, gyógyszeripari szennyvizek, fémipari folyadékok
- Iszapok tisztítása
 - Kommunális szennyvíz iszap, ipari szennyvíz iszap
- Talaj szennyezések eltávolítása
 - Ásványolaj, halogénezett szénhidrogének

Reakciók szuperkritikus
oldószerben

SCWO rendszer



Reakciók szuperkritikus
oldószerben

SCWO példa

•A szennyeződést tartalmazó anyagot, oldatot felmelegítik a víz kritikus hőmérsékletére (374 °C) (nyomás 217 atm)

•Ezen a hőmérsékleten sok anyag el is „ég”, és nagyon egyszerű, ártalmatlan melléktermékek keletkeznek: N₂, H₂O, CO₂

• nagyon pontos hőmérséklet és nyomás szabályozás

•A vízgőz áthalad egy nyomás és áramlásmérőn, majd egy hőcserélőbe jut, és itt kerül szuperkritikus állapotba

Reakciók szuperkritikus oldószerben



SCWO

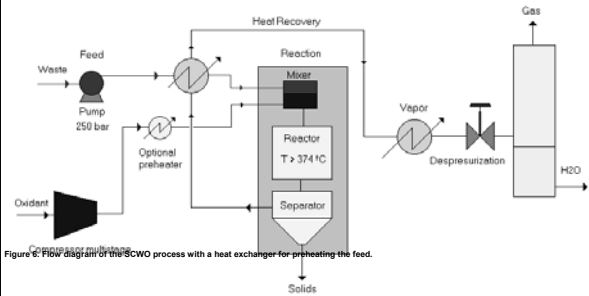


Figure 8. Flow diagram of the SCWO process with a heat exchanger for preheating the feed.

Reakciók szuperkritikus oldószerben

SCWO

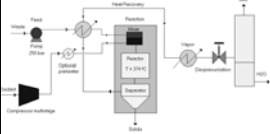
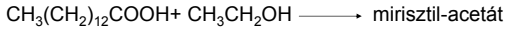


Figure 9. SCWO reactor and pilot demonstration plant of the High Pressure Process Group of the University of Valladolid (Spain)

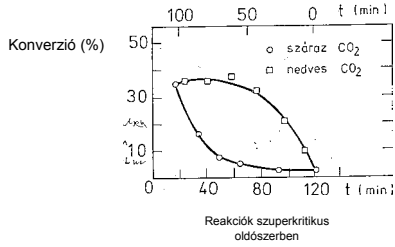
Reakciók szuperkritikus oldószerben

Biokémiai reakciók

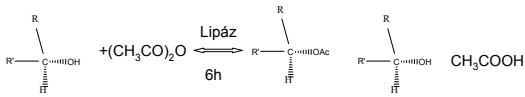
- Az enzimek bírják a nyomást, ha kellő vízburokkal rendelkeznek



LipozymeTM
12.5MPa, 50°C



Alkoholok észterezése ecetsavanhidriddel Pseudomonas sp. lipáz alkalmazásával



Reakciók szuperkritikus oldószerben

Alkohol neve	Konverzió (%)			
	CO ₂	n-hexán	Benzol	toluol
(±)-1-fenil-etanol	47	32	24	30
(±)-1-(4-klór-fenil)-etanol	52	28	20	25
(±)-1-(2,4-diklór-fenil)-etanol	13	9	7	8
(±)-1-(4-fluór-fenil)-etanol	54	48	28	48
(±)-1-(4-bróm-fenil)-etanol	55	21	20	24
(±)-1-(2-metoxi-fenil)-etanol	7	26	13	8
(±)-1-ciklohexil-etanol	27	15	16	15
(±)-transz-3-pentén-2-ol	53	16	15	19
(±)-6-metil-5-heptén-2-ol	30	15	11	15
(±)-2-oktanol	23	19	15	19

Reakciók szuperkritikus oldószerben

Enzim reakciók szuperkritikus szén-dioxidban

α -amiláz (Bac.licheniformis), glükóamiláz (Asp. Niger)
keményítő $\xrightarrow{\text{CO}_2, \text{hidrolízis}}$ glükóz

Lipáz (Rhizomucor miehei)
olajsav+oleil-alkohol $\xrightarrow{\text{Észterezés, CO}_2}$ oleil-oleát

Lipáz (Mucor miehei)
nonil-alkohol+etil-acetát $\xrightarrow{\text{CO}_2, \text{átészterezés}}$ nonil acetát
ibuprofén+n-alkohol $\xrightarrow{\text{CO}_2, \text{enantioszelektív átészterezés}}$ ibuprofén-észter

Koleszterin oxidáz (Gloeocysticum chrysocreas)
koleszterin $\xrightarrow{\text{CO}_2, 10\% \text{O}_2, \text{oxidáció}}$ 4-koleszterin-3-on

Reakciók szuperkritikus oldószerben

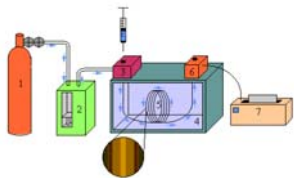
Szuperkritikus kromatográfia (SFC)

- 1982-től piaci forgalomban kapható
- egyesíti a folyadék-kromatográfia és a gázkromatográfia számos előnyeit
- Használata:
 - Nem illékony
 - Hőre érzékeny
 - Sok komponensű
 - Reakcióra hajlamos mintáknál
- Gyakran SFE-SFC kapcsolt rendszert használnak. (pl.: élelmiszeripar, kozmetikumok, gyógyszeripar, környezetvédelem)
- Nagyon drága (Mo.-n csak 2 db: MOL, Vítuki)

SFC előnyei

- HPLC-nél gyorsabb eredményt ad, mert a szuperkritikus oldószerben az anyag diffúziója 10x gyorsabb, mint folyadék fázisban.
- Az analízis szerves oldószer használata nélkül történik. (Környezetbarát)
- A GC-nél alacsonyabb hőmérsékleten történik a folyamat, hasonló hatékonysággal.

Készülék



1. CO₂ tartály
2. Nagy nyomású pumpa
3. Injektor
4. Termosztát
5. Kromatográfias oszlop
6. Detektor
7. Kromatogram

Szuperkritikus mozgó fázis

• Követelmények:

- Olcsó, ne interferáljon a detektorral, nem gyúlékony, nem toxikus, alacsony kritikus érték,



CO₂

• Hátrány: csak apolárisakat old

- ⇔ Polaritás változtatás, entrainerek használata (pl. alkohol, ciklikus éterek), javítja a szelektivitást

Injektor, pumpák, termosztát

• Nagy nyomású pumpák

- Töltött oszlophoz oda-vissza működő pumpák

- Jobb keveredés

- Kapillárishoz fecskendő pumpák

- Állandó nyomás

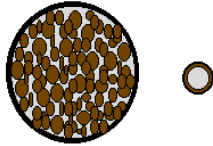
- Töltött oszlophoz LC injektorok, kapillárishoz GC injektorok

- GC-nél és HPLC-nél használt termosztátok

Oszlop

- Töltött oszlop: kis semleges részecskék az oszlop rozsdamentes acélból készül
- Kapilláris: szilikagél fallal ellátott nyitott végű cső.

Column Crosssections



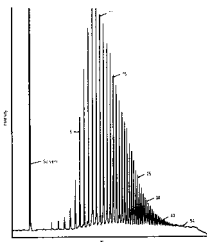
Typical Dimensions			
	ID (mm)	Length (m)	
Packed	2.0-4.6	0.03-0.25	3-10 μ m particle diameter
Capillary	0.025-0.1	1-25	0.1-3 μ m film thickness

Detektor

- Optikai, lángionizációs detektor, spektrofotométer.
- A detektor kiválasztása függ:
 - az oszloptól
 - a mintától
 - áramlási sebességtől
 - a mozgó fázis minőségétől.

Kromatogram

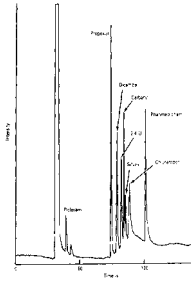
SFC Separation of Polymer Samples



DC: silicone fluid separation
SE: 54 10m x 50um ID x 0.25um DF
Carbon dioxide 100 C, 100 bar

Kromatogram

SFC Separation of Thermally Labile Pesticides



Carbamate and acid pesticides
SH-S4 (1.5m x 2.5mm ID x 0.15um DF)
Carbon dioxide 100 C, 135 bar

Köszönöm a figyelmüket!
