

# Hatékonyagsnövelés szub- és szuperkritikus oldószerekkel

SZÉKELY Edit<sup>a\*</sup>

*<sup>a</sup>Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék, Műegyetem rkp. 3., 1111 Budapest, Magyarország*

## 1. Bevezetés

A kritikus ponthoz közel az anyagok különleges tulajdonságokkal rendelkeznek, amely felhasználható arra, hogy eddig nem létező termékeket alkossunk meg, vagy hatékonyabban végezhessünk el egy elválasztási vagy szintetikus feladatot, esetleg csökkentjük a szerves oldószer felhasználást.<sup>1</sup> A kritikus pont (nyomás és/vagy hőmérséklet) alatt szubkritikus, míg felett szuperkritikus állapotról beszélünk. Alkalmazás szempontjából a szubkritikus folyadékok és a szuperkritikus fluidumok a jelentősek, mert ezek viszonylag nagy sűrűsége számottevő oldóképességgel jár együtt, a hagyományos folyadékokhoz viszonyítva viszkozitásuk viszonylag alacsony és a diffúzió gyors. Mindezek előnyök az anyagátbocsátási folyamatok esetében.

Oldószerként a víz, az etanol és a szén-dioxid iparágtól függetlenül korlátozás nélkül alkalmazható. A szén-dioxid azonban az első kettővel szemben csak atmoszférikusnál nagyobb nyomáson képes jelentős mennyiségű anyagot oldani, oldószerként jellemzően szuperkritikus állapotban használják. Ökológiaként elfogadható, hogy ekkor is apoláris, mérsékelt molekulatömegű komponensek oldódnak jól szén-dioxidban<sup>2</sup>, bár vannak kivételek, mint pl. a fluorozott<sup>3</sup> polimerek. Az etanolt elterjedten használják adalékoldószerként a szén-dioxid polaritásának növelésére, extrakciós technikáknál max. 15 %-ban.<sup>4</sup> Szuperkritikus fluidum kromatográfia mozgófázisaként rendszeresen valójában szubkritikus elegyet használnak, a szén-dioxid módosítójaként nem csak az etanol, hanem szinte bármilyen jellemző kromatográfiai oldószer alkalmazott. A szub- és szuperkritikus víz alkalmazásai az utóbbi évtizedben egyre intenzívebben kutatott területekké váltak, a részleges és teljes oxidációtól<sup>5</sup> a biomassza cseppfolyósításon vagy elgázosításon<sup>6</sup>, az extrakción<sup>7</sup> keresztül a nanoméretű fémoxidok<sup>8</sup> folyamatos előállításáig számos területen bizonyult hatékonyak. Egyéb szub- és szuperkritikus oldószereket alkalmaznak az olajiparban<sup>9</sup> (C3-C5 frakciók) vagy a polimeriparban<sup>10-11</sup> (monomerek és elegyeik) egy-egy célfeladat megoldására, de ezek nem tekinthetők általánosan elterjedtek.

A Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem (BME) Vegyipari Műveletek majd Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszékén 1986 óta a szuperkritikus fluidumokhoz kapcsolódóan folyamatosan aktív kutató-fejlesztő munka zajlik, amit több mint negyed évszázadon keresztül Simándi Béla professzor neve

fémjelzett. Tanítványaiként törekszünk arra, hogy új lehetőségeken és új megoldások alkalmazásával mutassuk be a szuperkritikus oldószerek sokoldalúságát, valamint az új megoldásokon felül az ok-okozati összefüggéseket is felderítsük.

A nyomás alatti rendszerek alkalmazása akkor lehet gazdaságos és célszerű, ha egyértelmű, jól meghatározható előnye van az atmoszférikus alternatívával szemben, amennyiben ilyen létezik. Ez az előnye, a teljesség igénye nélkül, lehet jelentősen megnövekedett reakciósebesség, kiemelkedő szelektivitás, új és más módon nem előállítható termék pl. kompozit vagy kontrollált szemcseméret eloszlás, illetve kisebb környezetterhelés vagy energiaigény. Jelen cikk célja, hogy bemutassa a BME Nagynyomású oldószerek kutatócsoportban az elmúlt öt évben vizsgált legfontosabb területeket, egy-egy érdekesebb példával illusztrálva, és ezzel felkeltse az olvasó érdeklődését a szub- és szuperkritikus oldószerek alkalmazásában rejlő lehetőségek és tudományos kihívások iránt.

## 2. Oldhatóság, sűrűség, olvadáspont csökkenés és viszkozitás mérése nyomás alatt és az eredmények matematikai leírása

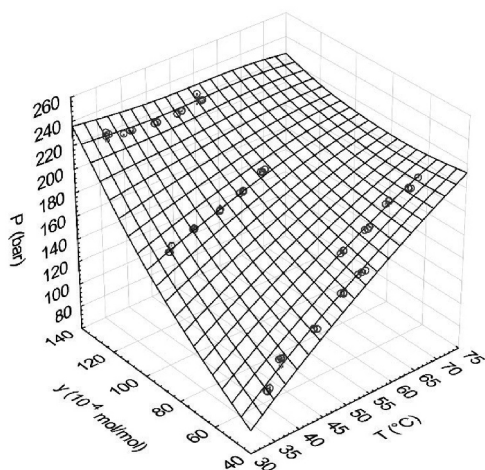
Bármely fejlesztés, kutatás megkezdésének, a kísérletek megtervezésének alapvető kérdése az, hogy ismertek-e a vizsgált rendszer fizikai-kémiai jellemzői. Ismert-e egy adott komponens vagy elegy oldhatósága a nyomás és hőmérséklet valamint elegyoldószer esetén a segédoldószer mennyiségének függvényében? Mivel az irodalomban ezek az adatok gyakran nem lelhetőek fel, eddig a szuperkritikus szén-dioxidban és segédoldószerekkel való elegyeiben való oldhatóság, az oldatsűrűség, és -viszkozitás méréseire valamint az esetleges olvadáspont csökkenés megfigyelésére dolgoztunk ki mérési technikákat.

### 2.1. Oldhatóság

Az oldhatóságot statikus illetve dinamikus módszerrel is meg lehet mérni. Dinamikus módszer esetén a szilárd anyagot egy oszlopba töltjük bele, majd ezen az ágyon keresztül állandó nyomáson és hőmérsékleten, kis térfogatárammal áramoltatjuk át a szuperkritikus szén-dioxidot. Az oldószer tömegárama nyomás alatt mérhető, a kioldott anyagmennyiséget nyomáscsökkentés és csapdázás után határozzuk meg. A gyakorlatban elsősorban gyengén oldódó vegyületek oldhatóságnak meghatározására alkalmas. Statikus módszer esetén a mérést egy változtatható térfogatú nagynyomású látóüveges cellában végezzük. A

\* Tel.: +3614632202 fax: +3614633197; e-mail: sz-edit@mail.bme.hu

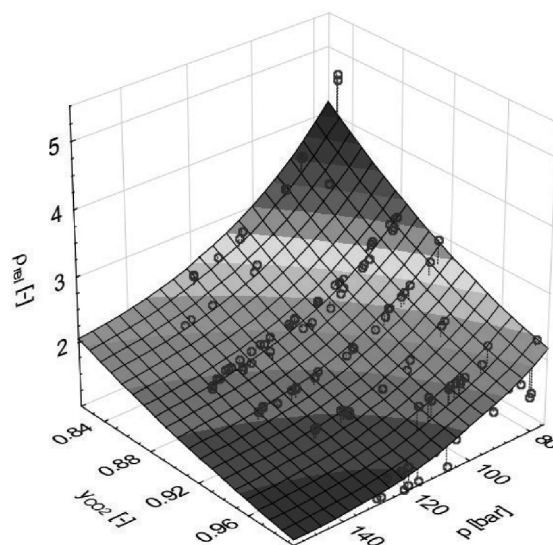
térfogat változtatásával egy adott koncentrációjú oldat opálosodási és kitisztulási nyomása határozható meg állandó hőmérsékleten. Szintén a statikus módszer egy válfaja, amikor egymással egyensúlyban levő folyadék és fluid fázist hozunk létre a változtatható térfogatú berendezésben, majd mindkét fázisból állandó nyomáson és hőmérsékleten mintát veszünk, amelyek koncentrációját független analitikai módszerrel meghatározzuk. Az 1. ábrán példaként egy prótikus ionos folyadék a di-2-etilhexil-ammónium-2-etilhexanoát oldhatósága<sup>12</sup> látható szén-dioxidban. A felület fölött homogén fluid fázis, a felület alatti körülmények esetében két egyensúlyi fázis alakul ki. Az ábrán látható kis móltört értékek átszámolva azt jelentik, hogy a vegyületnek megfelelő nyomás és hőmérséklet mellett (pl. 22 MPa 55 °C) 10 tömeg% feletti oldhatósága van. Az eredmény azért meglepő, mert az ionos folyadékokat a szakirodalom szén-dioxidban oldhatatlannak tekinti.



1. ábra. Szén-dioxid – di-2-etilhexil-ammónium-2-etilhexanoát elegy opálosodási nyomása az ionos folyadék móltört és a hőmérséklet függvényében.

## 2.2. Sűrűség és viszkozitás

Az elegyek viszkozitásának és sűrűségének az ismerete az elméletin felül gyakorlati szempontból is fontos, hiszen az alapvető műveletti számításokhoz, egy technológia szimulációjához ezek az adatok szükségesek. A szakirodalomban még a sűrűség esetén is többnyire a tiszta oldószer sűrűségével becslik az elegy összetétel-, nyomás- és hőmérsékletfüggő sűrűségét, de a szuperkritikus elegyek, oldatok viszkozitásáról elvétve található csak információ. Kialakítottunk ezért a változtatható térfogatú látóüveges cellához csatlakoztatható nagynyomású esőtestes viszkozimétert. A 2. ábrán a relatív sűrűség, ami az oldat mért sűrűségének és az azonos nyomáson és hőmérsékleten mért tiszta szén-dioxid sűrűségnek a hányadosa, látható a szén-dioxid móltört és a nyomás függvényében szén-dioxid – diaceton-alkohol elegy<sup>13</sup> esetében. A diagramon érdemes megfigyelni, hogy a szén-dioxid kritikus nyomásához (7,36 MPa) közel már kis mennyiségű oldott anyagnak is jelentős hatása lehet a sűrűsége, valamint az oldott anyag-tartalom növekedésével, azaz a szén-dioxid móltört csökkenésével az eltérés jelentőssé válik, az oldat sűrűség többszöröse is lehet a tiszta szén-dioxid sűrűségének.



2. ábra. Diaceton-alkohol – szén-dioxid elegy relatív sűrűsége a szén-dioxid móltört és a nyomás függvényében (változó hőmérséklet mellett)

Az oldatsűrűség mérése lehetőséget teremt arra, hogy az elegyedési móltérfogatot számítani lehessen. Így a sűrűségméréstől független oldhatósági adatok alapján állapotegyenletek (pl. Peng-Robinson) kölcsönhatási paramétereinek illesztése után a számított és a mért sűrűségértékek összehasonlítása ellenőrzésre ad lehetőséget. Az oldhatóság matematikai leírása, a szükséges pontossággal, akár empirikus egyenletekkel, de még inkább állapotegyenletekkel lehetőséget teremt arra, hogy professzionális folyamatszimulátorban pl. egy szuperkritikus fluidum extrakció leírható legyen.

## 2.3. Olvadáspont-csökkenés

Bizonyos anyagok, elsősorban polimerek és ionos folyadékok olvadáspontja jelentősen lecsökkenhet szén-dioxid nyomás hatására, aminek oka a szén-dioxid nagymértékű beoldódása a szilárd fázisba. Az olvadáspont-csökkenés valamint a beoldódó szén-dioxid hatására bekövetkező viszkozitás csökkenés többek között az oka, hogy az ionos folyadékok és a szuperkritikus szén-dioxid rendszert sokféle feladatra alkalmasnak vélik. Az olvadáspont-csökkenés jelensége előnyös a mikronizálásra és kompozitok előállítására alkalmas PGSS<sup>14</sup> (particles from gas saturated solutions) eljárás során is.

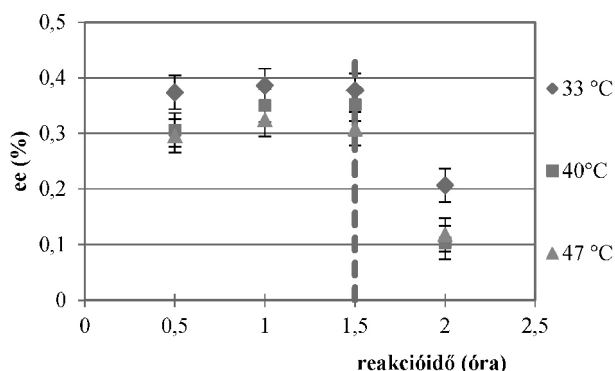
## 3. Reakciók és elválasztóműveletek szén-dioxidban illetve vízben

### 3.1. Reakciók

A szuperkritikus szén-dioxid alkalmazásának legfontosabb előnye az alacsony hőmérséklet (min. 31 °C) és mérsékelt nyomás (min. 7,4 MPa), ami kíméletes reakciókörülményeket tesz lehetővé. Emellett a szén-dioxid ilyen körülmények között inertnek tekinthető. Ezzel szemben a szub- és szuperkritikus víz ( $T_{krit}$  374 °C,  $P_{krit}$  22 MPa) reakcióképes közeg. Az alábbiakban ezzel a két oldószerrel segédoldószerek alkalmazása nélkül elért legújabb eredményeinkből mutatok be néhányat.

### 3.1.1. In situ diasztereomer sóképzés szuperkritikus szén-dioxidban

A Simándi és Fogassy professzorok és munkatársaik által kidolgozott szuperkritikus extrakción alapuló rezolválási eljárás<sup>15</sup> alapvető feltételezése az volt, hogy a szuperkritikus extrakció szerepe az oldhatatlan diasztereomer só és az elreagálatlan, szén-dioxidban oldható enantiomerkeverék elválasztása. A másfél évtizedes szisztematikus kutatás azonban rávilágított, hogy az elválasztó lépés nyomása és hőmérséklete jelentősen befolyásolhatja a rezolválás eredményességét.<sup>16</sup> A tapasztalatok áttekintése után arra következtettünk, hogy a reakciók egyensúlyi állapota eltérő, mint a vákuumbepárlással elállított rendszer összetétele. Más szóval a diasztereomer sóképzési reakció lejátszódhat szuperkritikus szén-dioxid oldószerben is. A különböző rendszereken<sup>17-20</sup> végzett részletes vizsgálatokból arra következtetésre jutottunk, hogy ha az egyik reagens jól oldódik szén-dioxidban (>1 tömeg%) a másik akárcsak kismértékben, de kimutathatóan oldódik (>0,05 tömeg%) akkor a diasztereomer sóképzési reakció lejátszódik, bár ettől még nem szükségszerűen enantioszelektív. Amennyiben az egyik reagens oldhatatlannak tekinthető, akkor a reakció megvalósítható időtartományon belül (<1 hét) nem játszódik le jó konverzióval. Ha mindkét komponens jól oldódik, a reakció rövid idő alatt (<1 óra) teljes konverziót is elérhet, egyéb esetben több napot vagy hetet is igénybe vehet.



3. ábra. A fluid fázis enantiomer tisztasága *cisz*-krizantémsav (S)-2-benzilamino-1-butanollal szén-dioxidban végzett in situ rezolválásakor 12,5 MPa nyomáson. Kék függőleges vonal az extrakciós mosás kezdetét jelzi.

Az *in situ* kristályosításon alapuló rezolválás hatékonyságához azonban nem csak a reakció lejátszódása szükséges, hanem az is, hogy az ezt követő extrakciós lépés során a diasztereomer kellőképpen stabil legyen. A 3. ábra a *cisz*-krizantémsav szén-dioxid oldószerben végzett rezolválása esetén mutatja a fluid fázisban mérhető enantiomer tisztaságot az idő függvényében a reakció alatt, illetve a mosási szakasz után.<sup>20</sup> Mind a racém vegyület, mind a rezolválószer megfelelően oldódik a szén-dioxid fázisban, ezért már az első mintavételezés jó enantiomer tisztaságot mutat a fluid fázisban, amiből következik, hogy enantioszelektív diasztereomer sókiválás történt. A hőmérséklet emelése a diasztereomer só disszociációját elősegíti, így alacsonyabb fluidfázisbeli enantiomer

tisztaságot eredményez. Látható, hogy a mosás során a diasztereomer só disszociál, ezzel a rezolválás hatékonysága leromlik.

A nyomás növelésével párhuzamosan a fluid fázis sűrűsége és így oldóképessége nő, ami a *cisz*-krizantémsav rezolválása esetén nem kedvező.

Ezzel szemben például az ibuprofen – *R*-feniletán-1-amin *in situ* sóképzése<sup>17</sup> 20 MPa nyomáson 40-50 °C hőmérsékleten 70-80%-os enantiomer tisztaság mellett kiváló rezolválást tesz lehetővé, míg 10 MPa nyomáson csak 30% enantiomer tisztaság érhető el. A nyomás emelése a reakciósebességet és az egyensúlyi enantiomer tisztaságot egyaránt növeli.

### 3.1.2. Enzimmatalizált kinetikus rezolválás szuperkritikus szén-dioxidban

Bizonyos enzimek és enzimkészítmények, elsősorban a lipázok, megőrzik aktivitásukat szuperkritikus szén-dioxid oldószerben is. Még a lipázok is érzékenyek azonban a nem optimális víztartalomra, vagy a nyomás hirtelen változására. Éppen ezért az enzimmatalizált reakciót akkor érdemes szuperkritikus szén-dioxidban végezni, ha:

- Lényegesen nagyobb reakciósebesség érhető el,
- kiemelkedő szelektivitás,
- vagy a reakció és a termék-szubsztrát elválasztás összekapcsolása lehetséges és hatékony.

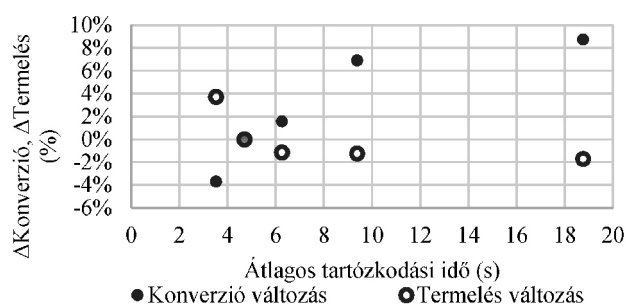
Az elmúlt időszakban elsősorban a harmadik területtel, a reakció és a nyomáscsökkentésen alapuló enzim – visszamaradó szubsztrát – termék-elválasztással foglalkoztunk. Minden mintapélda esetén rendkívül szelektív és gyors volt az enzimmatalízis, a kihívást az elválasztási lépés reakcióhoz való kapcsolása jelentette. Abban az esetben például, ha egy szén-dioxidban oldható szubsztrátból oldhatatlan termék keletkezik (pl. aminosav), akkor a reakció után a visszamaradó szubsztrát szén-dioxidos extrakcióval elválasztható, majd az enzimkészítmény felületéről az aminosav vizes mosással eltávolítható.<sup>21</sup> Észterezési reakciók esetén az észterező ágens szénlánc hosszának optimális megválasztásával nem csak a reakció szelektivitása és sebessége maximalizálható, hanem a termék és a szubsztrát oldhatóság különbsége is megnövelhető és így az elválasztás frakcionált nyomáscsökkentéssel lehetővé válik.<sup>22</sup>

### 3.1.3. Részleges oxidáció szuperkritikus vízben

A szuperkritikus vizes oxidációt (SCWO) rendszeresen alkalmazzák nehezen vagy csak kockázatosan kezelhető ipari szennyvizek kezelésére, mert rövid átlagos tartózkodási idő mellett (másodperc – perc nagyságrend) teljes bomlás érhető el. A rövid szükséges átlagos tartózkodási idő oka az anyagátbocsátási ellenállás hiánya, hiszen a szuperkritikus víz és az oxigén (levegő) egymással korlátlanul elegyednek. Hátrány jelent a nagyfokú korróziós kockázat valamint a nagy nyomás. A SCWO az átlagos tartózkodási idő vagy az oxigén mennyiségének szabályozásával részlegesen is végrehajtható, amit szintetikus vagy regenerálási célra fel lehet esetleg használni.<sup>23</sup> Saját munkánkban összeállítottunk

egy folyamatos részleges szuperkritikus vizes oxidációs berendezést, amelyen elért eredményeket egy tesztrendszeren, a toluol benzoessavvá történő részleges oxidációjának mintapéldáján mutatom be az 4. ábrán.

A 4. ábra a konverzió és a termelés a 4,7 másodperces átlagos tartózkodási idő mellett (kb. 48% konverzió, 20% termelés,) azonos napon mért mérések eredményétől való eltérését mutatja be. Látható, hogy a növekvő átlagos tartózkodási idő a konverzió növekedését, de a termelés csökkenését eredményezi, azaz a benzoessav is továbboxidálódik a reakciókörülmények között. Mivel a SCWO rendkívül gyors reakció, a részleges oxidációhoz nagyon precízen, tizedmásodperces nagyságrendben kell szabályozni az átlagos tartózkodási időt. Ugyanez lehet a módszer előnye is, hiszen nagy termékmennyiség előállításához is kis reaktortérfogatok szükségesek.



4. ábra. Az átlagos tartózkodási idő hatása részleges szuperkritikus vizes oxidáció esetén (körülmények: 400 °C, 30 MPa, 1,5-szeres oxidálószer felesleg) <sup>24</sup>

### 3.1.4. Biomassza bontás szubkritikus vízben

A 3.1.3. alpontban röviden bemutatott részleges szuperkritikus vizes oxidációval megegyező körülmények között, de oxigén kizárása mellett végezhető biomassza elgázosítás metán vagy hidrogén termelési céllal, illetve ennél kisebb nyomáson (<20 MPa) és alacsonyabb hőmérsékleten (200-350 °C) a biomassza vagy egyéb hulladékok elfolyósítása lehetséges. <sup>25</sup> Saját eredményeink szerint 20-40 perc reakcióidő mellett mezőgazdasági hulladékból akár 40-50 tömeg% bio-olaj is előállítható.

## 3.2. Egyéb diffúziókontrollált folyamatok

A szub- és szuperkritikus fluidumok egyik legfontosabb előnye, hogy a diffúzió ezekben az oldószerekben nagyságrendekkel gyorsabb, mint folyadékokban. Az alábbiakban néhány speciális alkalmazást mutatok be, amely ezt a tulajdonságot használja fel.

### 3.2.1. Aerogélek

Az aerogélek, akár szilika akár szén aerogélekre gondolunk, előállításának fontos lépése a polikondenzáció vizes közegben, majd az azt követő oldószercsere után a pórusokat kitöltő vizes oldószert lecserélése levegőre úgy, hogy a folyamat közben sosem keletkezik fázishatárfelület a pórusok belsejében. A tématerület László Krisztina professzor (BME) aerogél kutatásaihoz kapcsolódik. A megfelelő gélszerkezet előállításának kritikus lépése a

szárítás, ahol a nagynyomású szén-dioxidos extrakció szükséges. Alapvetően három eljárás létezik:

1. Magát a pórusokat kitöltő oldószert hevíteni nyomás alatt a kritikus pontja fölé, majd ezt kicserélni nyomás alatt levegőre, ezután csökkenteni a nyomást. Ez a módszer a jellemző oldószerek (víz, etanol, metanol, acetone) magas kritikus hőmérséklete miatt általában nem célszerű.
2. A pórusokban levő a vizet teljesen lecserélni szerves oldószere, majd a szerves oldószert nyomás alatt folyadék halmazállapotú szén-dioxidra. Amikor már szinte csak folyadék szén-dioxid tölti ki a pórusokat, akkor felmelegíteni (nyomás alatt) a szén-dioxid kritikus pontja fölé a rendszert, majd ezen a hőmérsékleten lecsökkenteni a nyomást.
3. A szén-dioxid kritikus pontjánál magasabb hőmérsékleten szuperkritikus szén-dioxidos extrakcióval elvégezni az oldószercserét, majd állandó hőmérsékleten a nyomáscsökkentést.

Azt tapasztaltuk, hogy a 3. módszer teszi lehetővé a gélek leggyorsabb szárítását, a legkisebb zsugorodás mellett, aminek az oka az, hogy a szerves oldószert szén-dioxidra való kicserélődése gyorsabban játszódik le a gyorsabb diffúzió miatt, mint a 2. esetben. <sup>26</sup>

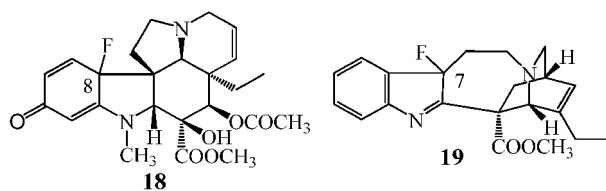
### 3.2.2. Szén nanocsövek

A szén nanocsövekbe a kis méretű apoláris üregük miatt nehéz molekulákat belejuttatni. Mivel ez a tér eredendően nem keverhető, a diffúzió lesz a meghatározó a folyamatban. Kamarás Katalin professzor (MTA Wigner FK SZFI) kutatócsoportjával együttműködésben alkalmas módszert dolgoztunk ki arra, hogy különböző anyagokat (pl. fullerén <sup>27</sup>, koronén <sup>28</sup>, lumineszcens komplex <sup>29</sup>) a szuperkritikus szén-dioxid diffúziós folyamatokat elősegítő tulajdonságát kihasználva a nanocsövek belsejébe rövid idő alatt bejuttassunk. A módszer érdekessége, hogy ezen anyagok egyike sem oldódik kimutatható mértékben szuperkritikus szén-dioxidban.

### 3.2.3. Impregnálás

A nanocsöveknél és az aerogéleknél elért sikerek, valamint az irodalomban megtalálható aerogélek, textilek, faanyagok polimerek sikeres impregnálási alkalmazásai arra sarkalltak, hogy polimerek alacsony hőmérsékletű festésénél <sup>30</sup> is vizsgáljuk meg a szén-dioxid alkalmazhatóságát. A polimeriparban a szuperkritikus szén-dioxidot a polimerizációs reakció oldószereként, lágyítószerként, habosításra használják. <sup>11</sup>

Az 5. ábrán szén-dioxidban ditizonnal színezett polikarbonát gyöngyök láthatóak. Látható, hogy az impregnálás időigényes folyamat. A színintenzitás nő a növekvő idővel. Ahogy az 5. ábrán is látható, kis mennyiségű segédoldószert alkalmazása is jelentősen befolyásolhatja egy adott folyamat végeredményét, többnyire az oldhatóságot módosító hatásán keresztül. A festék oldhatóságának növelésével (nyomás növelés, segédoldószert alkalmazása) a színezés gyorsul, de hosszabb érintkezési időnél a polimerhez való affinitás a meghatározó.

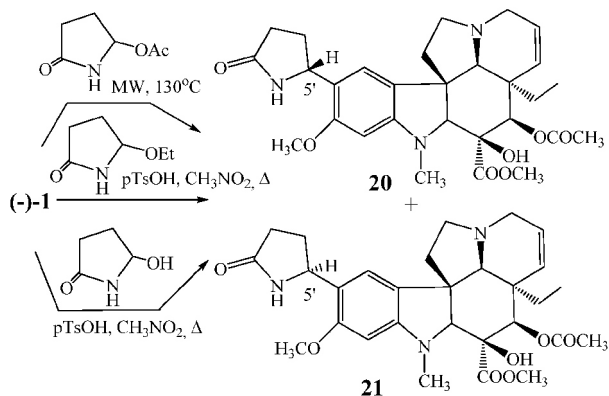


5. ábra. Ditizonnal színezett polikarbonát gyöngyök<sup>31</sup>

#### 4. Elegyoldószerek alkalmazása

##### 4.1. Növényi hatóanyagok kinyerése segédoldószerral

Világszinten ma már sok száz üzemi méretű extrakciós berendezés üzemel. Bizonyos esetekben azonban, mint pl. ha a célunk alkaloidok kinyerése, a szén-dioxid oldóképessége nem elegendően nagy, legalábbis a szokásos 50 MPa alatti nyomástartományban. Az oldhatóság és az extrakciós sebesség növelésére a segédoldószerek alkalmazása kínál megoldást. Segédoldószerként vizet, etanolt használnak leggyakrabban, mi is ezeket használjuk. Az utóbbi években az érdeklődésünk középpontjába atmoszférikus és nagynyomású kivonási módszerek kombinációja került, aminek célja egy alapanyagból több különböző hatású kivonat előállítása, ami hatékonyabb alapanyag felhasználást tesz lehetővé.<sup>32,33</sup> A módszer kivonatok frakcionálására is alkalmas. Mintapéldaként a macskakaromra kidolgozott két megoldás sematikus vázlata látható a 6. ábrán. A növény alkaloidjainak immunerősítő és antivirális hatást tulajdonítanak. A cseravban dús frakció elegendően nagy koncentrációjú, hogy alkalmas természetes bőrcserzőszernek.<sup>34</sup>



6. ábra. Macskakarom kéreg frakcionálása szuperkritikus (SFE) segédoldószeres és atmoszférikus extrakciós technikák kombinálásával.

##### 4.2. Antiszolvens frakcionálás

Az antiszolvens eljárások elve éppen ellentétes a segédoldószerek alkalmazásával. Itt a szerves oldószerek jó oldószere a komponenseknek, amelyeket a szén-dioxid, mint antiszolvens hozzáadásával csapunk ki. A technikát finom porok előállítására, mikronizálásra használják. Antisolvens frakcionálásról akkor beszélünk, amikor a kicsapás mellett

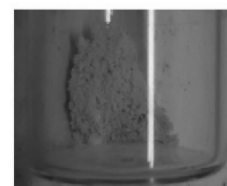
bizonyos komponensek oldatban maradnak és a kicsapást követő extrakciós lépés során eltávolítjuk az értékesebb komponensek mellől, így egy lépésben jelentős mértékben tisztul is a termék.

##### 4.2.1. Kivonatok finomítása

Természetes kivonatok, növényi extraktumok rendkívül sok komponensből állnak. Ezek jellemzően lekvár vagy zselé állagú, nehezen kezelhető, többnyire sötét színű ún. szárazextraktok, amelyeket felhasználás előtt a legtöbb esetben további feldolgozási, tisztítási lépéseknek kell alávetni.



Kevertetékes metanolos szárazextrakt, 16 tömeg% allantoin



Antisolvens (13 MPa, 40 °C) 24 tömeg% allantoin

7. ábra. Fekete nadálytő kivonat antiszolvens frakcionálása<sup>35</sup>

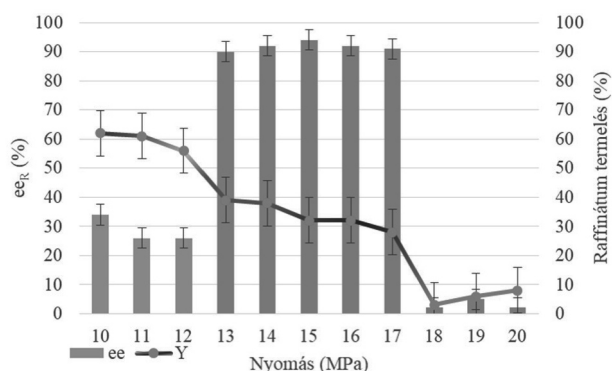
A feladat megoldására bizonyos esetekben, elsősorban poláris oldószerekkel magasabb hőmérsékleten (célszerűen rövid kontaktidő mellett) előállított oldatok esetében, az oldószerek bepárlása utáni további hagyományos finomítási lépések helyett az azonnali szén-dioxidos antiszolvent frakcionálás alkalmas lehet. A 7. ábrán fekete nadálytő antiszolvens frakcionálásnak eredményei láthatóak. A cél porszerű, homogén jól adagolható és kezelhető kivonat előállítása, nagy allantointartalommal.

##### 4.2.2. Rezolválás

Az antiszolvens frakcionálás alkalmas diasztereomer sóképzésen alapuló rezolválásra is. Más jellegű vegyületeknél alkalmas azonban, mint a csak szén-dioxidot alkalmazó eljárások. Míg a csak szén-dioxidos módszerek csak apoláris racém vegyületek esetén alkalmasak, és primer aminok esetén az alkalmazásuk nem célszerű, az antiszolvens eljárásnak nincsenek ilyen korlátjai. Azonban az antiszolvens módszerhez a diasztereomer sónak sokkal stabilabbnak kell lennie, eddig még diasztereomer komplexek esetén nem sikerült alkalmaznunk. A módszer széles molaránytartományban használható, és a nyomás, hőmérséklet és szerves oldószerek / szén-dioxid arány is befolyásolja a rezolválhatóságot a legtöbb esetben. *Cisz*-permetrinsav (*R*)-feniletán-1-aminnal<sup>36</sup> való antiszolvens rezolválása esetén (8. ábra) 40 °C hőmérsékleten kiemelkedő enantiomer tisztaságot (ee) értünk el 13-17 MPa között. 17 MPa felett gyakorlatilag nem képződött szilárd fázis így enantiomer megkülönböztetés sem lehetett, míg 13 MPa alatt racém diasztereomer só vált ki nagy mennyiségben, eltérő kristályszerkezetben, mint a középső nyomástartományban.

A módszer alkalmazható enantiomerkeverékek továbbtisztítására is, akár a diasztereomer sók

átkristályosításával, akár szén-dioxidban gyengén oldódó enantiomer keverékek esetén közvetlenül is.<sup>37</sup>



**8. ábra.** *Cisz*-permetrinsav (*R*)-feniletán-1-aminnal való antiszolvens rezolválása esetén a nyomás hatása az enantiomer tisztaságra és a termelésre.

Joggal vetődik fel azonban az a kérdés, hogy mi az előnye a nagynyomású antiszolvens frakcionálásnak vagy kristályosításnak az atmoszférikus átkristályosításhoz képest. Amellett, ami az általános tulajdonsága a szub- és szuperkritikus oldószereknek, azaz a nyomással, hőmérséklettel és összetétellel széles határok között változtatható oldóképesség és mint bemutattam a szelektivitás is, az antiszolvens eljárás esetén a kicsapás pillanatszerű.

### Hivatkozások

- Simándi, B.; Sawinsky, J. *Olaj Szappan Kozmetika* **1996**, 45, 3-11.
- Székely, E.; Mucsina, G.; Tokai, Zs.; Dudás, J.; Vágó, Á.; Kalocsai, P.; Törő, M.; Simándi, B. *Szuperkritikus Oldószerek Műveleti és Analitikai Alkalmazása*, Budapest, Magyarország, 2012.05.24. p. 18.
- Wood, C. D.; Yarbrough, J. C.; Roberts, G.; DeSimone, J. M. In *Supercritical carbon dioxide in polymer reaction engineering*; Kemmere, M. F.; Meyer, T. (eds) Wiley-VCH Verlag GmbH., Weinheim **2005**.
- Bertucco, A.; Vetter, G. (eds.), *High Pressure Process Technology: Fundamentals and Applications*, Amsterdam: Elsevier, **2001**.
- Marrone, P. A. *J. of Supercrit. Fluids* **2013**, 79, 283-288. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.12.020>
- Pavlovič, I.; Knez, Ž.; Škerget, M. *J. Agric. Food Chem.* **2013**, 61, 8003-8025. <https://doi.org/10.1021/jf401008a>
- Gbashi, S.; Adebo, O. A.; Piater, L.; Madala, N. A.; Njobeh, P. B. *Sep. Pur. Reviews* **2017**, 46, 21-34. <https://doi.org/10.1080/15422119.2016.1170035>
- Gruar, R. I.; Tighe, C. J.; Southern, P.; Pankhurst, Q. A.; Darr, J. A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, 54, 7436-7451. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01817>
- Meyers R. A., *Handbook of Petroleum Refining Processes*, McGraw-Hill Education **2016**.
- Kemmere, M. F.; Meyer, T. (eds.), *Supercritical carbon dioxide in polymer reaction engineering*, Wiley-VCH Verlag GmbH., Weinheim **2005**. <https://doi.org/10.1002/3527606726>

### 5. Összefoglalás

A szub- és szuperkritikus oldószerek közös előnyös tulajdonságai a nyomással, hőmérséklettel és segédoldószer alkalmazása esetén a segédoldószer mennyiségével széles tartományban szabályozottan változtatható sűrűség, oldóképesség. A gyors diffúzió miatt az anyagátbocsátási folyamatok gyorsabbak, mint folyadékokban. A BME Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszékén a több, mint 30 éves múlta visszatekintő kutatócsoport elmúlt öt évének munkáiból mutat be mintapéldákat a közlemény a reakcióktól a rezolváláson, extrakción, impregnáláson át az antiszolvens frakcionálásig. A kutatások célja olyan környezetkímélő, hatékony módszerek és megoldások kifejlesztése az elméleti háttér megértéséhez szükséges alapmérési módszerek kidolgozásától a valós problémák megoldásáig, amely a nagynyomású oldószerek speciális előnyeiket felhasználja.

### Köszönetnyilvánítás

A megfogalmazott összegző, átfogó értékelések nem születhettek volna meg a kutatócsoport tagjainak áldozatos munkája nélkül. Külön köszönet illeti a hivatkozott saját közlemények összes társszerzőjét valamint a munkát támogató cégeket és szervezeteket (jelenleg OTKA K108979). Ezúton is szeretném kifejezni személyes hálámat és nagyrabecsülésemet Simándi Béla és Fogassy Elemér professzorok iránt, akik a szuperkritikus szén-dioxidban végzett rezolválás kutatásában világszinten elsők voltak.

- Saldivar-Guerra, E.; Vivaldo-Lima, E. *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, **2013**. <https://doi.org/10.1002/9781118480793>
- Péter-Szabó, B.; Kelemen, Zs.; Dudás, J.; Nyulászi, L.; Székely, E. Szuperkritikus oldószerek analitikai és műveleti alkalmazása konferencia. 2015.05.21 p. 37.
- Lévai, Gy. Diplomamunka, BME, 2013
- Weidner, E. *J. of Supercritical Fluids* **2009**, 47, 556-565. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.11.009>
- Fogassy, E.; Simándi, B.; Ács, M.; Szili, T.; Deák, A.; Kemény, S.; Sawinsky, J.; Manczinger, J.; Benkéné Lődy, I.; Varga, K.; Lantos, B. MSZ 212905, 1993.
- Simándi, B. MTA doktori értekezés, Budapest, 2007.
- Bánsághi, Gy.; Székely, E.; Sevilano, D.M.; Juvancz, Z.; Simándi, B. *J. of Supercritical Fluids* **2012**, 69, 113-116. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.05.016>
- Lőrincz, L.; Sohajda, T.; Székely, E. Műszaki Kémiai Napok 2017: Veszprém, Magyarország, 2017.04.25-2017.04.27.
- Varga, D.; Bánsághi, Gy.; Martínez Pérez, J. A.; Miskolczi, S.; Hegedűs, L.; Simándi, B.; Székely, E. *Chem. Eng. Technol.* **2014**, 37, 1885-1890. <https://doi.org/10.1002/ceat.201300720>
- Varga, D. Diplomamunka, BME, 2013.
- Utczás, M.; Székely, E.; Tasnádi, G.; Monek, É.; Vida, L.; Forró, E.; Fülöp, F.; Simándi, B. *J. Supercritical Fluids* **2011**, 55, 1019-1022. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2010.10.024>
- Varga, Zs.; Kmezc, I.; Székely, E. 16th European Meeting on Supercritical Fluids, Lisbon, Portugália, 2017.04.25-2017.04.27. p. 118.

23. Garcia-Verdugo, E.; Fraga-Dubreuil, J.; Hamley, P. A.; Thomas, W. B.; Whiston, K.; Poliakov M. *Green Chem.* **2005**, 7, 294–300. <https://doi.org/10.1039/b419098j>
24. Tárányi, M., Diplomamunka, BME, 2016.
25. Tekin, K.; Karagoz, S.; Bektao, S. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, 40, 673–687. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.216>
26. Czakkel, O.; Székely, E.; Koczka, B.; Geissler, E.; László, K. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, 148, 34–42. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.07.008>
27. Botos, Á.; Khlbystov, A.N.; Botka, B.; Hackl, R.; Székely, E.; Simándi, B.; Kamarás, K. *Phys Status Solidi B* **2010**, 247, 2743–2745. <https://doi.org/10.1002/pssb.201000375>
28. Botka, B.; Füstös, M.E.; Klupp, G.; Kocsis, D.; Székely, E.; Utczás, M.; Simándi, B.; Botos, Á.; Hackl, R.; Kamarás, K. *Phys Status Solidi B* **2012**, 249, 2432–2435. <https://doi.org/10.1002/pssb.201200349>
29. Maggini, L.; Füstös, M-E.; Chamberlain, T.W.; Cebrián, C.; Natali, M.; Pietraszkiewicz, M.; Pietraszkiewicz, O.; Székely, E.; Kamarás, K.; De Cola, L.; Khlbystov, A.N.; Bonifazi, D. *Nanoscale* **2014**, 6, 2887–2894. <https://doi.org/10.1039/c3nr05876j>
30. Varga, D.; Alkin, S.; Glushtitz, P.; Péter-Szabó, B.; Székely, E.; Gamse, T. *J. Supercritical Fluids* **2016**, 116, 111–116. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.05.018>
31. Kótai, A., Diplomamunka, BME, 2017.
32. Calvo, A.; Morante, J.; Pländer, Sz.; Székely, E. *Acta Aliment. Hung.* **2017**, 46, 27–34. <https://doi.org/10.1556/066.2017.46.1.4>
33. Calvo, A.; Dévényi, D.; Kószó, B.; Sanz, S.; Oelbermann, A. L.; Maier, M.; Keve, T.; Komka, K.; Gamse, T.; Weidner, E.; Székely, E. *J. Supercritical Fluids* **2017**, 125, 50–55. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.01.018>
34. Maier, M.; Oelbermann, A. L.; Renner, M.; Weidner, E. *Ind. Crops Prod.* **2017**, 99, 19–26. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.01.033>
35. Czeczón, Zs., Szakdolgozat, BME, 2017.
36. Bánsághi, Gy.; Lőrincz, L.; Szilágyi, I.M.; Madarász, J.; Székely, E. *Chem. Eng. Technol.* **2014**, 37, 1417–1421. <https://doi.org/10.1002/ceat.201300718>
37. Kőrösi, M.; Madarász, J.; Sohajda, T.; Székely, E.; 16th European Meeting on Supercritical Fluids Lisbon, Portugália, 2017.04.25–2017.04.27. p. 81.

### Increasing efficiency with sub- and supercritical solvents

The subcritical and supercritical solvents, also called pressurized solvents, are known for their well controllable solvent properties by modifying pressure, temperature and in case of using a mixed solvent by composition as well. One of the major strength of these solvents compared to traditional liquids is the fast diffusion resulting in reduced mass transfer limitation. Our research group at the Department of Chemical and Environmental Process Engineering of Budapest University of Technology and Economics (BME) was established in 1986 and it is dedicated to demonstrate novel application possibilities of pressurized solvents. Our research aims to develop efficient, environmentally benign processes including development of experimental techniques to better understand fundamentals if needed and solving real problems of industry as well. This paper presents some interesting topics and results from our work in the last five years from chemical reactions through optical resolution, extraction, impregnation to antisolvent fractionation to engage the reader with the beauty of the pressurized solvent research field.

### Measurement and modelling of solubility, viscosity, density, melting point depression

Before any experimental research could be planned, we need information on the phase equilibrium and on the properties of the phases involved. However, solubilities of even single compounds in pressurized fluids often cannot be found in the literature and that of mixtures is almost never described detailed enough. Thus we developed and validated own dynamic and static solubility measurement techniques for solutes of low and good solubilities as well. In Fig 1. the temperature and composition dependent cloud point pressures are plotted of a protic ionic liquid (IL). We observed up to 10 mass% solubility of the IL in supercritical carbon dioxide, while ILs are in principle regarded as being non-soluble in carbon dioxide. Density and viscosity of a

pressurized solution are often estimated by the known pressure and temperature dependent density and viscosity of the solvent. By systematic measurement of the two properties of solutions, large deviations were found, and example is presented in Fig. 2 for diacetone alcohol – CO<sub>2</sub> mixture. An interesting phenomenon is also the melting point depression in presence of carbon dioxide, which can be observed in a view cell.

### Applications

Reactions, formulations, extractions were developed in pure pressurized (sub- or supercritical) water and carbon dioxide and in mixtures of carbon dioxide with organic solvents.

Enantioselective enzyme catalyzed kinetic resolutions<sup>21–22</sup> and partial diastereomeric salt formation based optical resolutions<sup>17–20</sup> are possible and in some cases are efficient in supercritical carbon dioxide. While enantioselectivities and reaction rate might be increased by working at the optimal operational parameters, the major advantage of allying supercritical fluids is the possibility of coupling the reaction with a selective separation as supercritical fluid extraction followed by sequential pressure drop based recovery of the solutes.

Sub- and supercritical water is a useful solvent for fast complete or selective degradation. Supercritical water oxidation is applied for solving difficult waste water purification problems, while partial supercritical water oxidation might lead the degradation intermediates within a seconds' scale average residence time. By excluding oxygen, under supercritical conditions the hydrothermal gasification, while under subcritical conditions the hydrothermal liquefaction are promising techniques for biomass based biogas or bio-oil production.

Diffusion controlled processes can be efficiently enhanced by using supercritical fluids. Enzymatic catalysis also sees its benefits, but various impregnations from polymers<sup>30-31</sup> (Fig. 5.) to carbon nanotubes<sup>27-29</sup>, solvent exchange within porous structures as aerogels<sup>26</sup> can also become possible if supercritical fluids, mainly carbon dioxide is used to accelerate diffusion within the solid phase.

A supercritical or subcritical fluid, being a non-polar solvent, is often not sufficient alone to obtain the desired separation. Cosolvents (alcohols, esthers, ketones, water etc.) applied as minor additives enhance the dissolving power of the solvent significantly. On the other hand this may lead in meantime to reduced selectivity.

From a single plant several different bioactive fractions<sup>32-33</sup> might be obtained by fine-tuned extractions in series. For example from cat's claw bark a fraction rich in pentacyclic alkaloids supposed to have immune stimulant and antiviral effects and a fraction rich in tannin applicable in low environmental impact tanning of leather can be obtained by the combination of supercritical carbon dioxide extraction with ethanol cosolvent and hydroalcoholic extraction.

Antisolvent precipitation or fractionation also uses mixtures of an organic and a supercritical solvent, but the main aim is to instantaneously decrease the dissolving power of the organic solvent by adding the antisolvent. Carbon dioxide, either liquid or supercritical is a suitable antisolvent, because it is very well soluble in most of the organic solvents, and above a certain pressure it is typically already completely miscible.

Dry extracts obtained from plants, either obtained by conventional solvent extraction, pressurized liquid extraction or supercritical fluid extraction, are typically gelly, difficult to handle. Antisolvent fractionation of the extract with pressurized carbon dioxide as antisolvent may lead to selective precipitation of the required compounds in a powder form (Fig 7.)

Antisolvent fractionation can also be efficiently applied for selective precipitation of diastereomeric salts. It was found, that while typically the organic solvent to carbon dioxide ratio plays the major role regarding selectivity of the precipitation, in certain cases pressure influences so significantly the solubility and dissociation of the two different diastereomeric salts that it is possible to maximize the difference resulting in outstanding enantioselectivity.<sup>36</sup> Furthermore, antisolvent fractionation is also a viable tool of enantiomeric enrichment either by recrystallization of diastereomeric salts, or by selective precipitation of enantiomeric mixture.<sup>37</sup>

While the purpose of this paper and of especially this English summary was to draw the attention of the reader of the various fields where sub and supercritical fluid might be the best choice, I would like to thank here also all coauthors of the common papers referred their enthusiastic work in this field, all our former and current sponsors from industry and public bodies for believing in this field, and the pioneers of diastereomeric salt based enantioseparation with supercritical extraction, Prof. Simándi and Prof. Fogassy, for being as great persons and researchers as they always have been.