

Környezetbarát eljárások  
BSc kurzus, 2019

**Nyomás alatti technológiák**

Székely Edit

# Tematika

- desztilláció megnövelt nyomáson
- kétnyomásos (nyomásváltó) rektifikálás
- élelmiszerek tartósítása nyomással
- szuperkritikus szén-dioxid alapú eljárások
  - alapelvek
  - extrakció
  - mikronizálás
  - reakciók

# Rektifikálás megnövelt nyomáson

- Illékony komponensek elválasztása
- Azeotrop elegyek elválasztása

# Könnyű szénhidrogének (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) elválasztása

---

Komponens	$Pr = \frac{P}{P_c}$
metán	~0,7
etán, etilén	0,4-0,55
propán, propilén	0,35-0,50

---

# Monomerek tisztítása

---

	nyomás (bar)	kondenzátor hőmérséklet (°C)
etilén	4-6	-68
	20	-29
propilén	4-6	-12
	16	10

---

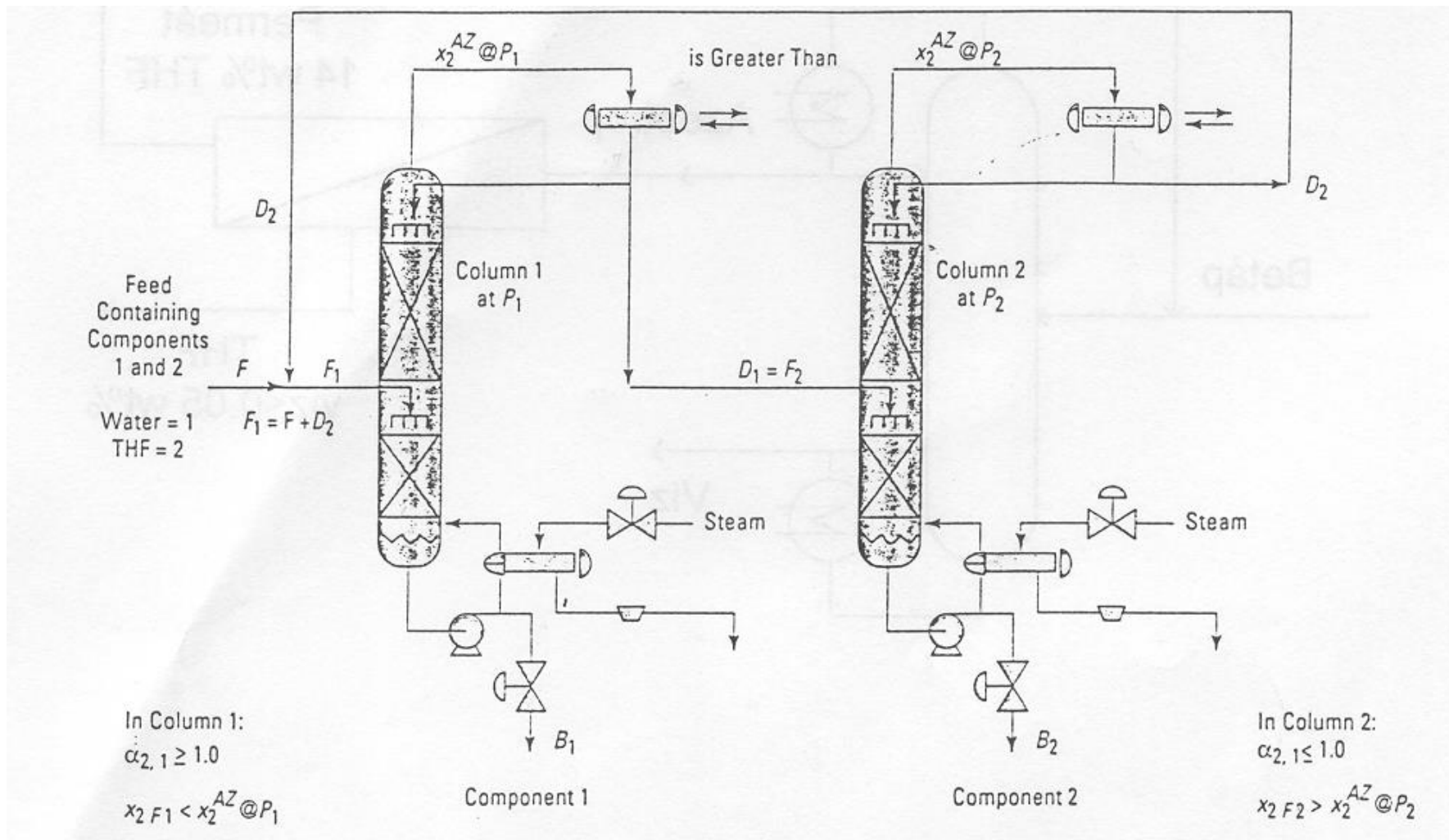
# Azeotrop összetétel megváltoztatása

- Az összetétel gyakran változik a nyomással  
aceton – metanol:

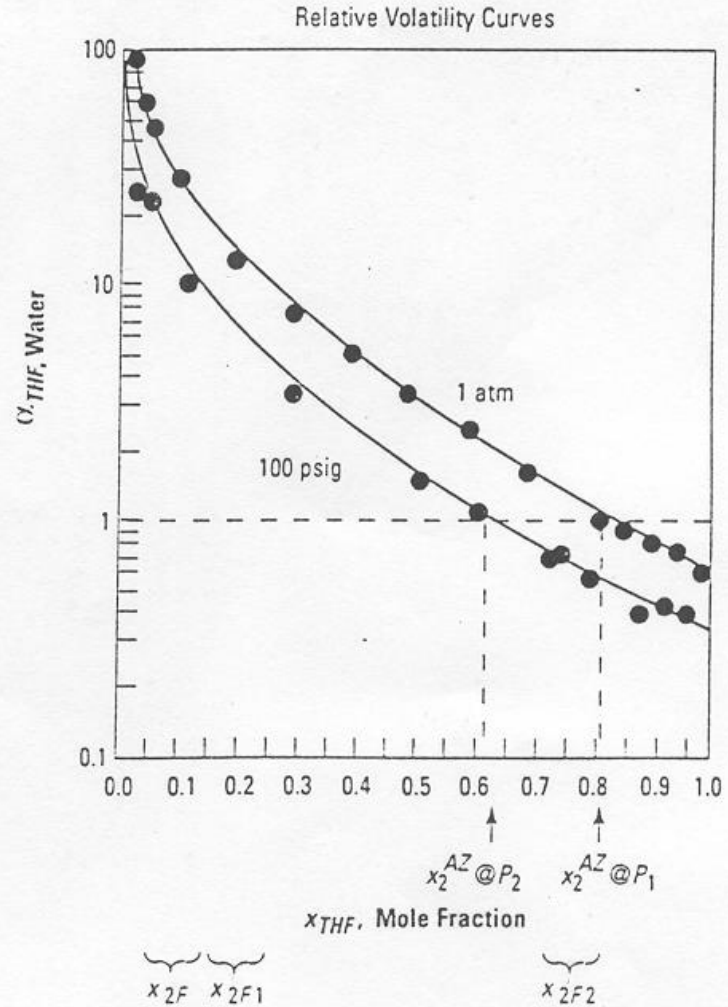
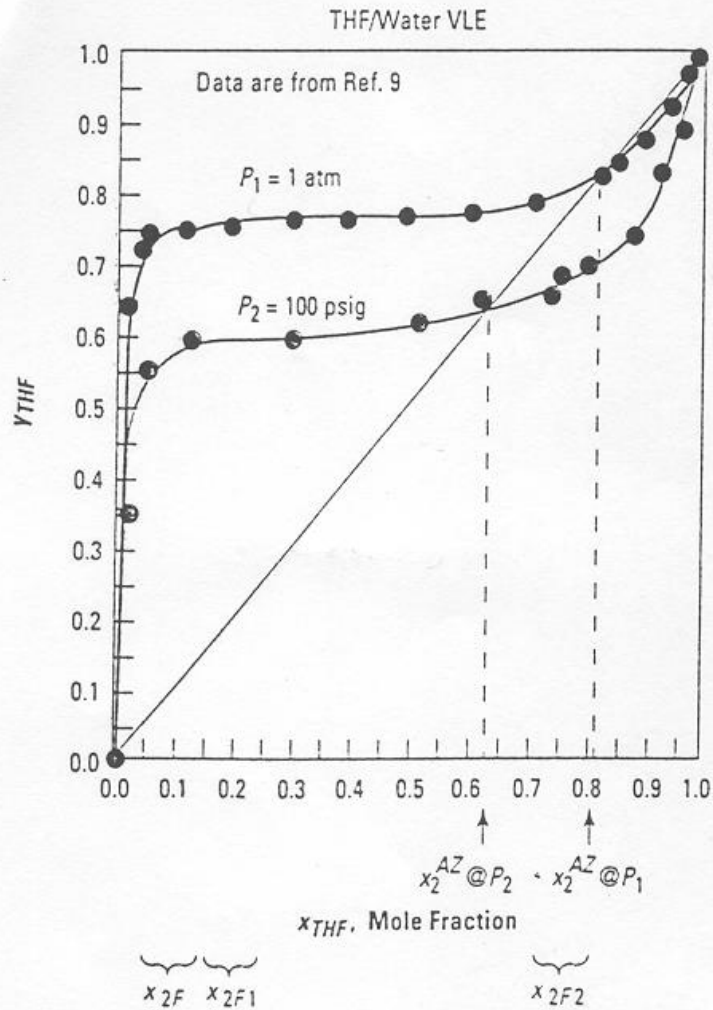
0,26 bar < azeotrop tartomány < 21 bar

- Elkerülhető harmadik komponens hozzáadása

# Kétnyomásos rektifikálás

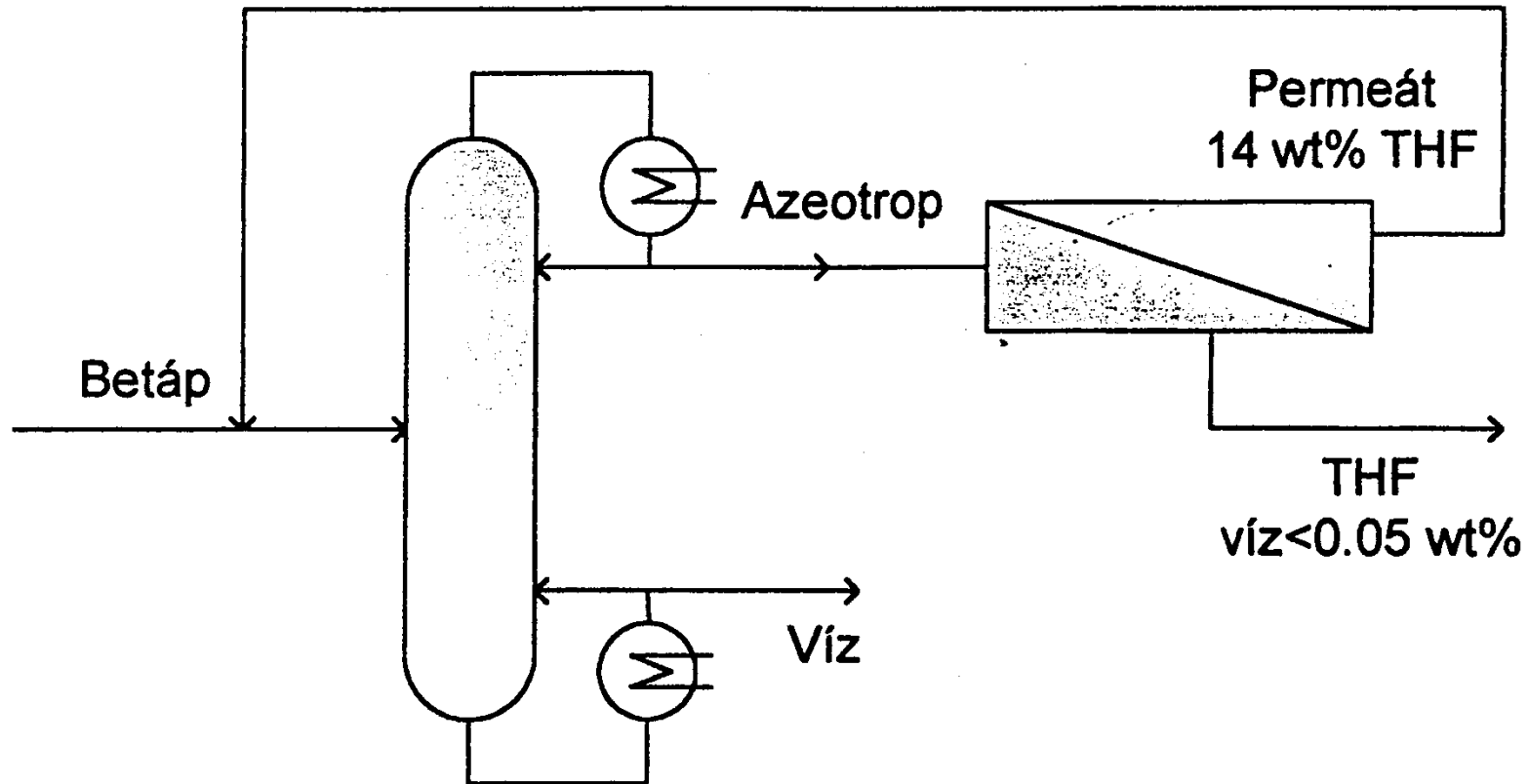


# Tetrahidrofurán (THF) - víz





# THF - víz elválasztás (membránszeparáció)



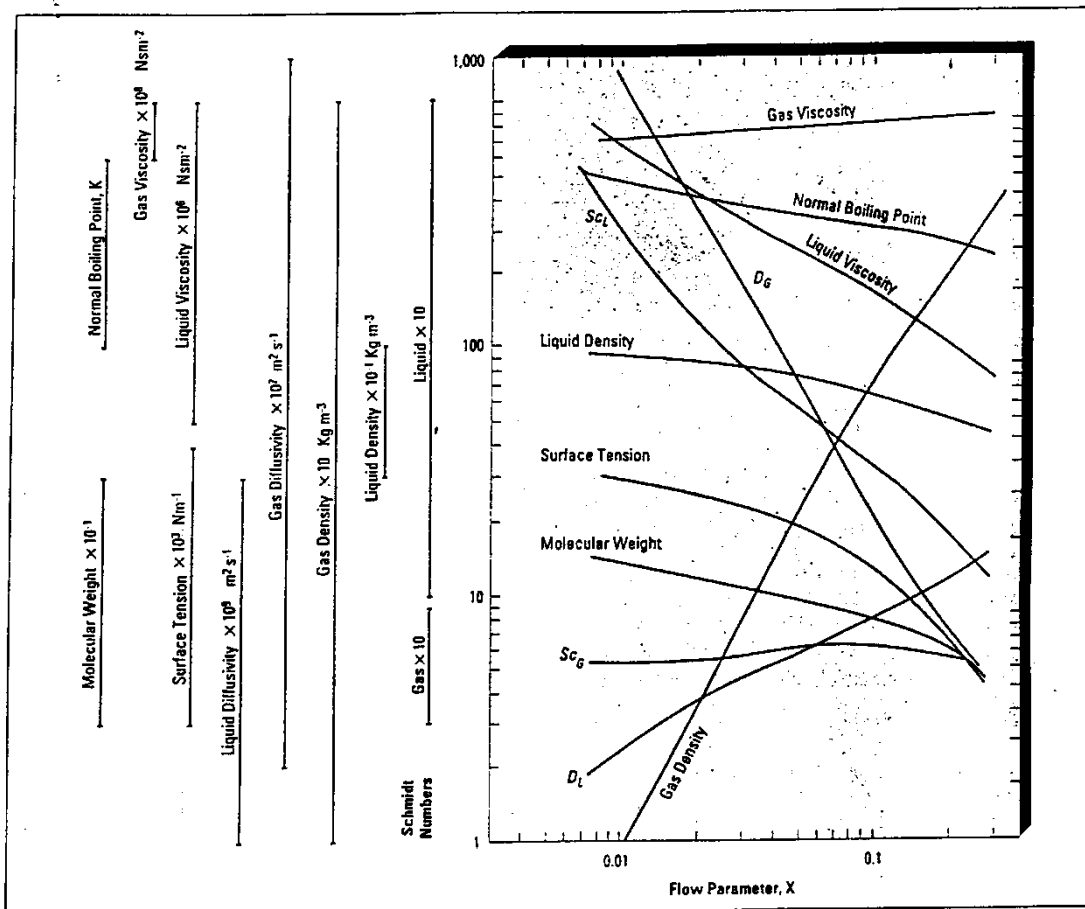
# Ipari példák

- THF – víz
- acetonitril – víz
- metanol – metil-etil keton (MEK)
- aceton – metanol

# További lehetőségek

- etanol – etil-acetát
- benzol – n-propanol
- benzol – izopropanol
- etanol – 1,4-dioxán
- metanol – metil-acetát
- MEK – ciklohexán
- metanol - diklórmétán

# Fizikai-kémiai paraméterek változása a nyomással



■ Figure 1. Physical properties vs. flow parameter.

$$X = \frac{L}{G} \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}}$$

# A nyomás megválasztás szempontjai 1.:

- $P \rightarrow$  növelés,  $T_{fp} \rightarrow$  növekszik
  - $T \rightarrow$  növelése      üst  $\rightarrow$  hátrányos  
kondenzátor  $\rightarrow$  előnyös
- $P \rightarrow$  növelés       $\alpha_{21} = \frac{y_2/x_2}{y_1/x_1} \rightarrow$  csökken
  - R és/vagy N növelése szükséges
- $P \rightarrow$  növelés       $\eta_{\text{tányér}} \rightarrow$  nő
  - $\eta_{\text{tányér}} (1 \text{ bar}) \sim 60-75 \%$
  - $\eta_{\text{tányér}} (1 \text{ bar} < P) \sim 90-100\%$

# A nyomás megválasztás szempontjai 2.:

- $P \rightarrow$  növelés  $v_{\max} \sim p^{1/2}$ 
  - nő egy adott átmérőjű oszlop kapacitása
- $P \rightarrow$  növelés  $S_{\text{fal}} \sim p^{0,75}$ 
  - a nyomásálló berendezés drága

# Élelmiszerek kezelése, tartósítása

- Legelterjedtebb ma a hőkezelés
- Egyéb módszerek:
  - RTG
  - UV
  - Gázok
  - Nagy nyomással

# Tartósítás nagy nyomással

- 1899 Hite: A tejet 1000 bar alá helyezik, és az így nyert tej tovább eltartható, mint a kezeletlen.
- $T < 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P$  nagy; a kovalens kötések nem bomlanak, de a másodlagos kötések igen.
- Disszociációs együttható is változik.
- Mikróbák elpusztulnak, enzimek inaktiválódnak.
- $P$ ,  $T$ ,  $t$  együttesen befolyásolja a sterilitást.
- Általában több ciklust kell alkalmazni.



# Fehérjék makromolekulák változása

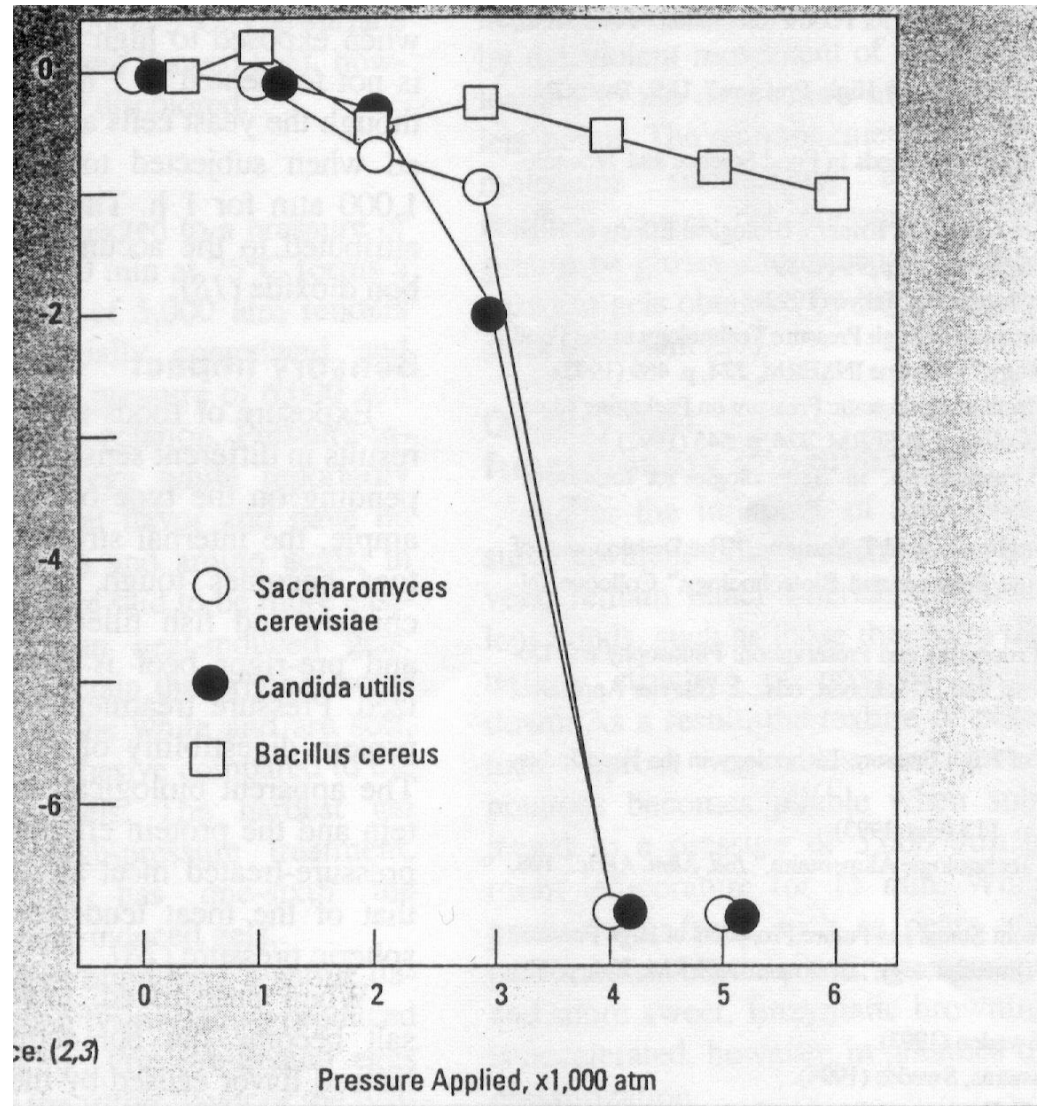
- Tej: 1000 bar, a kazein micellákat képez amely szétesik ezen a nyomáson,  $\beta$ -laktoglobulint le kell bontani
- Gyümölcs: pektinészteráz inaktiválódik
  - Poliszacharidok:
    - » cellulóz: szől-gél átmenet hőmérséklete csökken.
    - » Sokkal stabilabb és emészthetőbb gél állítható elő.
  - Lipidek: tejszín és kakaó kristályelőállítás
    - 0,2 °C olvadáspont növekedés/MPa
  - Aromaanyagok, vitaminok: kis molekulák nem sérülnek
    - » C-vitamin veszteség 5% (hő, 30%)

# Aromaanyagok

Művelet	Metil-kavikol maradék (%)	Linalool maradék (%)
Szárítás	3-5	12-15
Fagyasztás	35-38	35-40
Hőkezelés	20-22	3-5
Nagynyomású kezelés	83-85	83-85

# „Barobiológia”

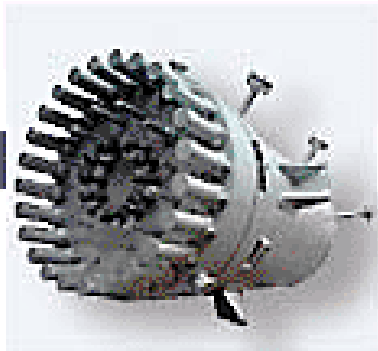
Log N/N<sub>0</sub>



# Adiabatikus kompresszió

Anyag	Kezdeti hőfok °C	Változás °C/100 MPa
Víz	20	2,8
Víz	60	3,8
Víz	80	4,4
Csirkehús	20	2,9
Sajt	20	3,4
Tejszín	20	8,5

# Szakaszos készülék

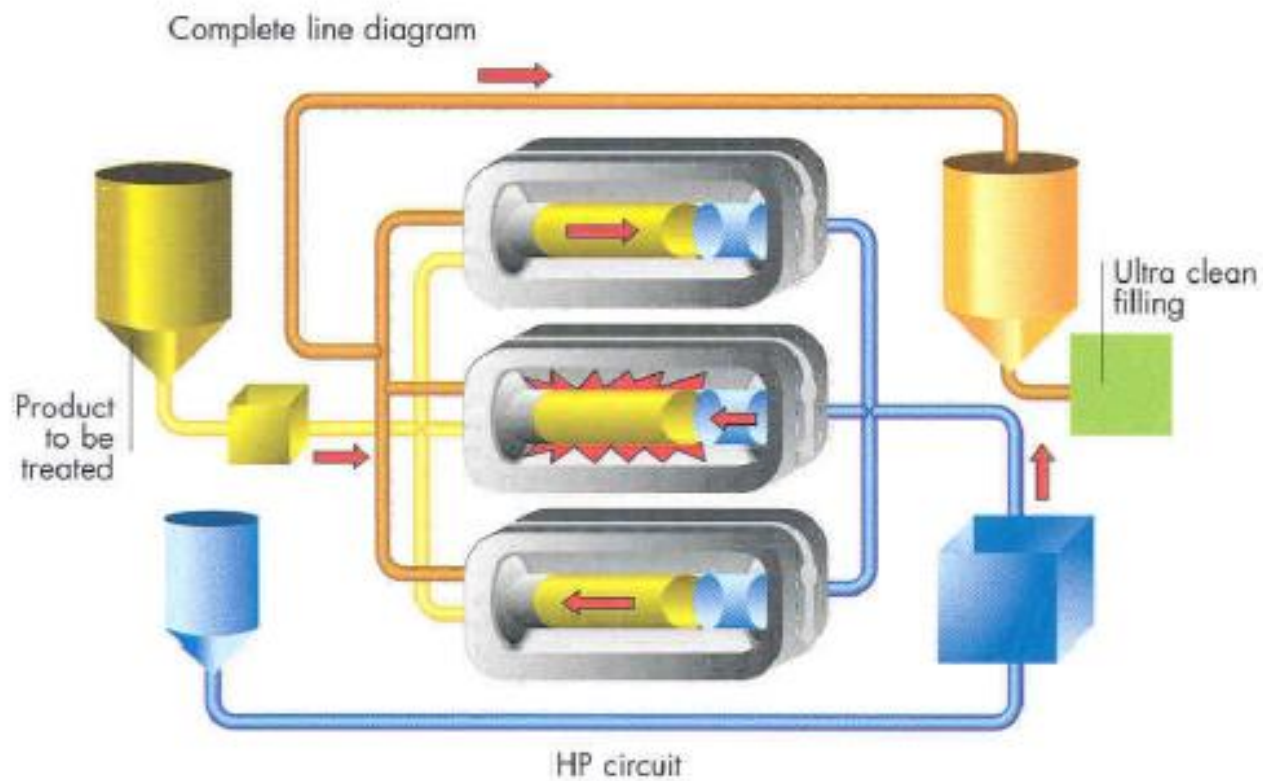


High-pressure autoclave  
Volume: 1 m<sup>3</sup>  
Working pressure: 3300 bar  
Working temperature: 400°C



Test autoclave for  
the simulation of  
deep-drilling tests  
in actual pressure conditions.  
Working pressure: 1000 bar

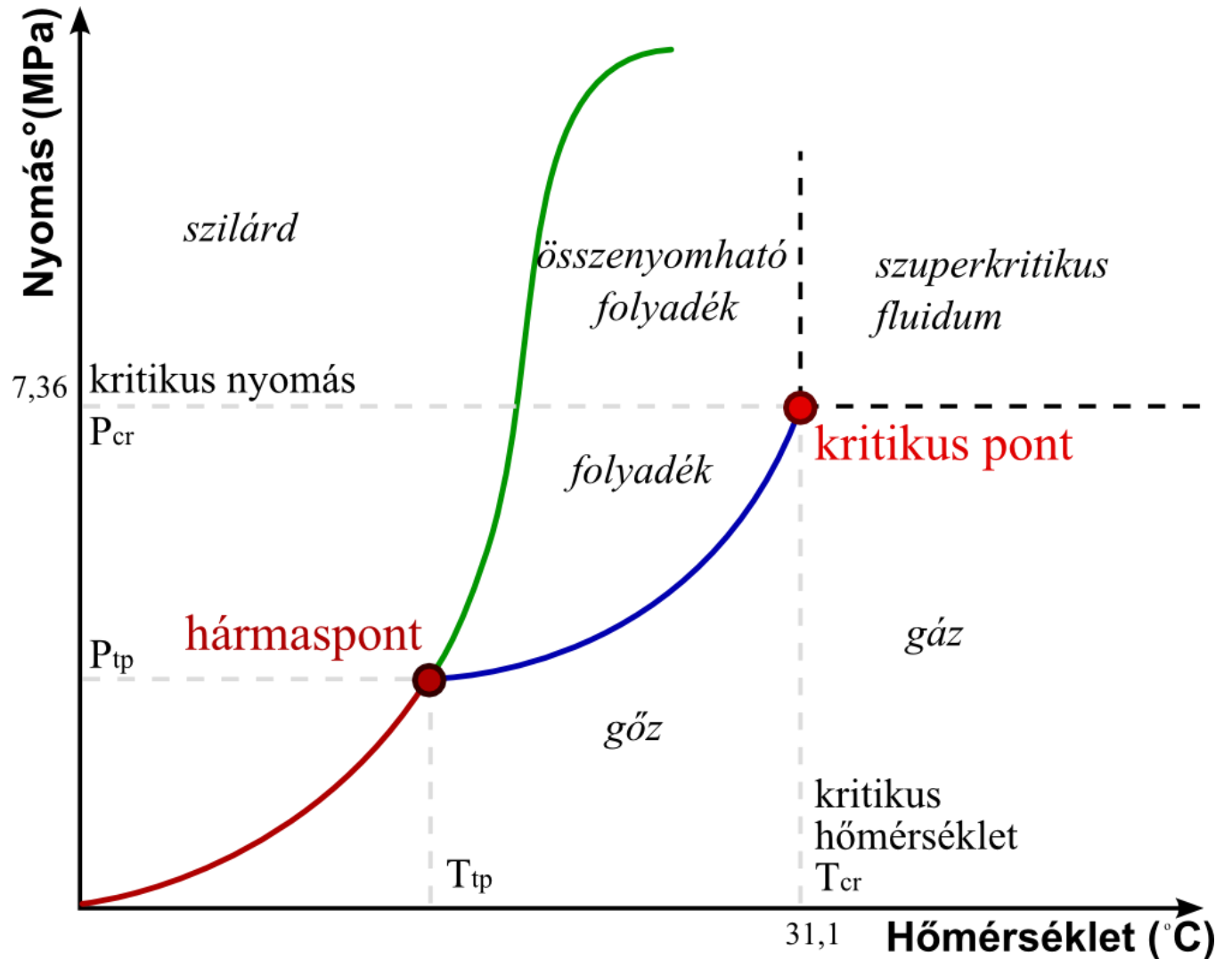
# Folytonos sterilizáló készülék



# *Amiről szó lesz*

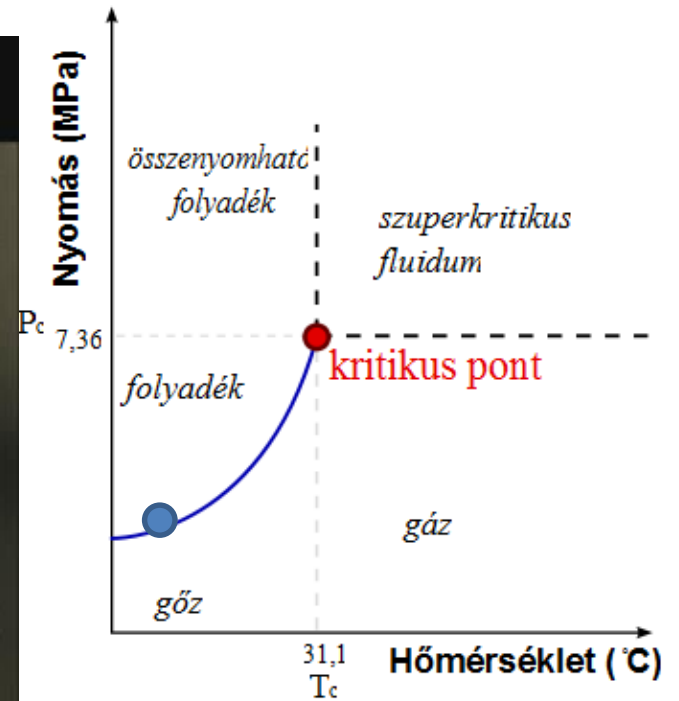
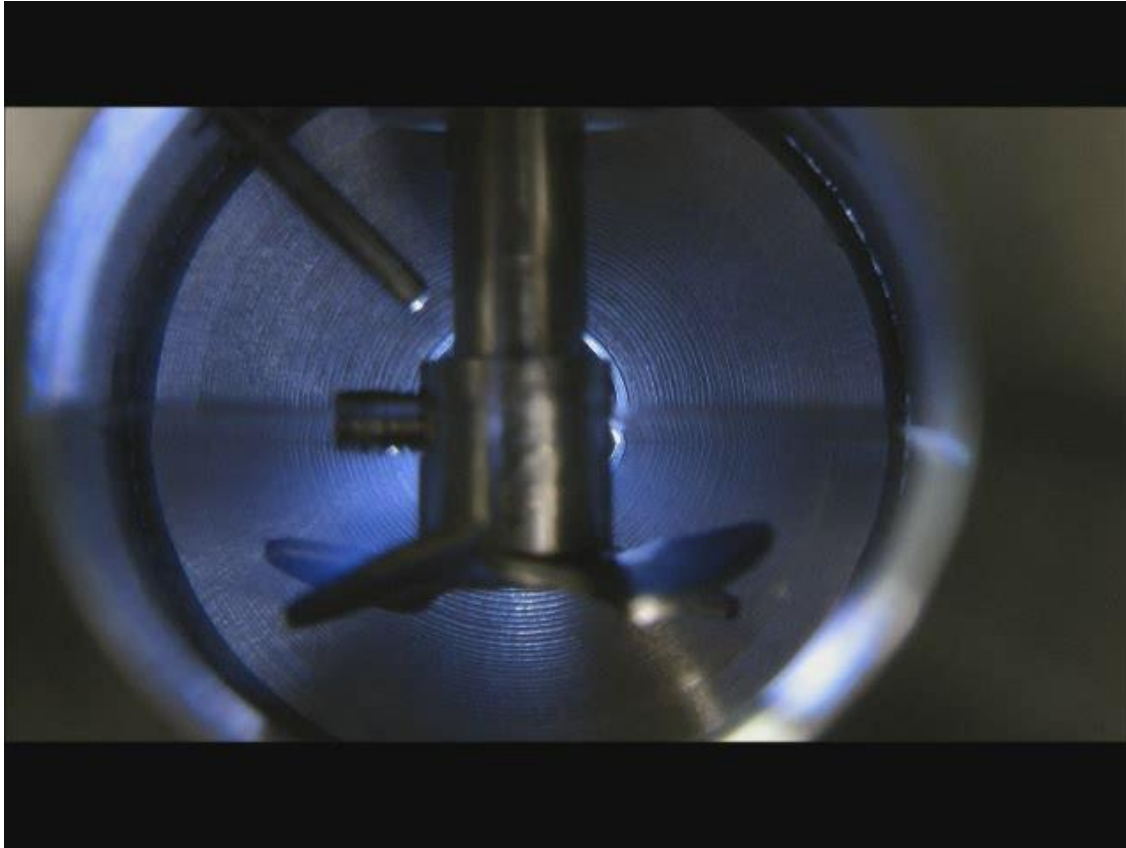
- ◆ Bevezetés
- ◆ Szuperkritikus extrakció (SFE)
- ◆ Kristályosítási módszerek
  - ◆ Kicsapás (RESS)
  - ◆ antiszolvens (GAS)
  - ◆ beoldáson alapuló (PGSS)
- ◆ Reakciók szuperkritikus oldószerben
  - ◆ Homogén/heterogén katalitikus reakciók
  - ◆ biokatalízis
- ◆ Összefoglalás

# A szén-dioxid p-T állapotdiagramja





# Szuperkritikus szén-dioxid



# A 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:

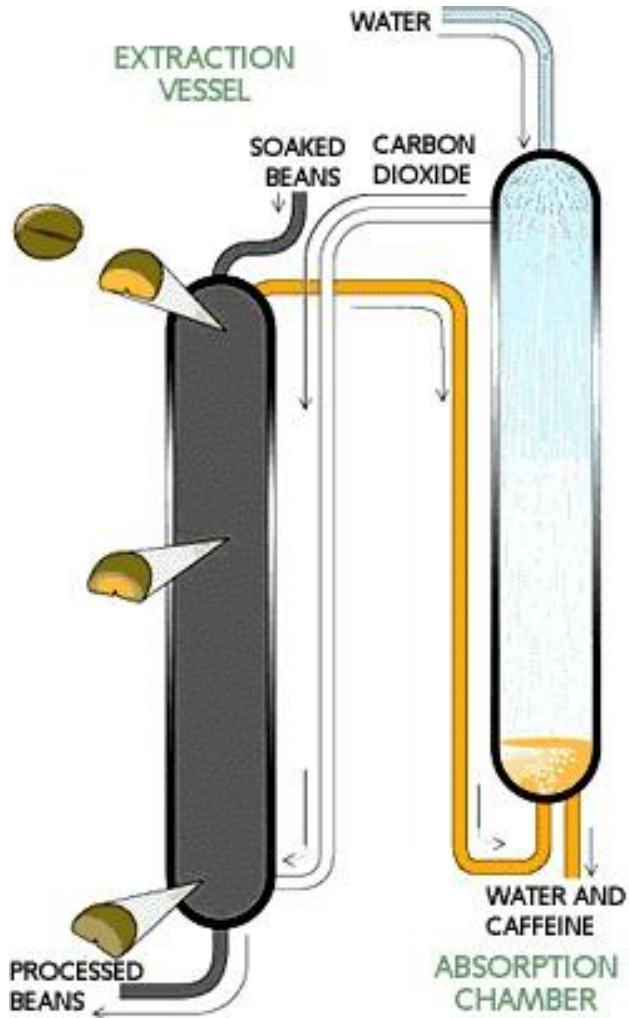
- élelmiszeripari felhasználások pl.
  - kávé és tea koffeinmentesítése,



Evonik, 3x6,5 m<sup>3</sup>

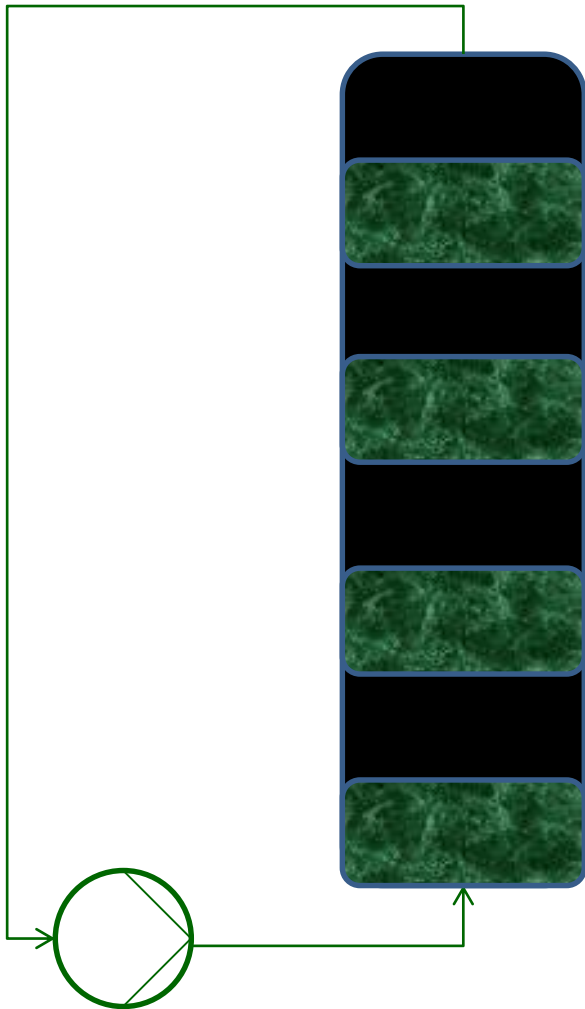


# Kávé koffeinmentesítése



Olaszország,  
10000 t/év

# Tea koffeinmentesítése



Evonik, Münchmünster,  
Németország, 1988-

# Az extrakció kínálta lehetőségek

Már ipari gyakorlat:

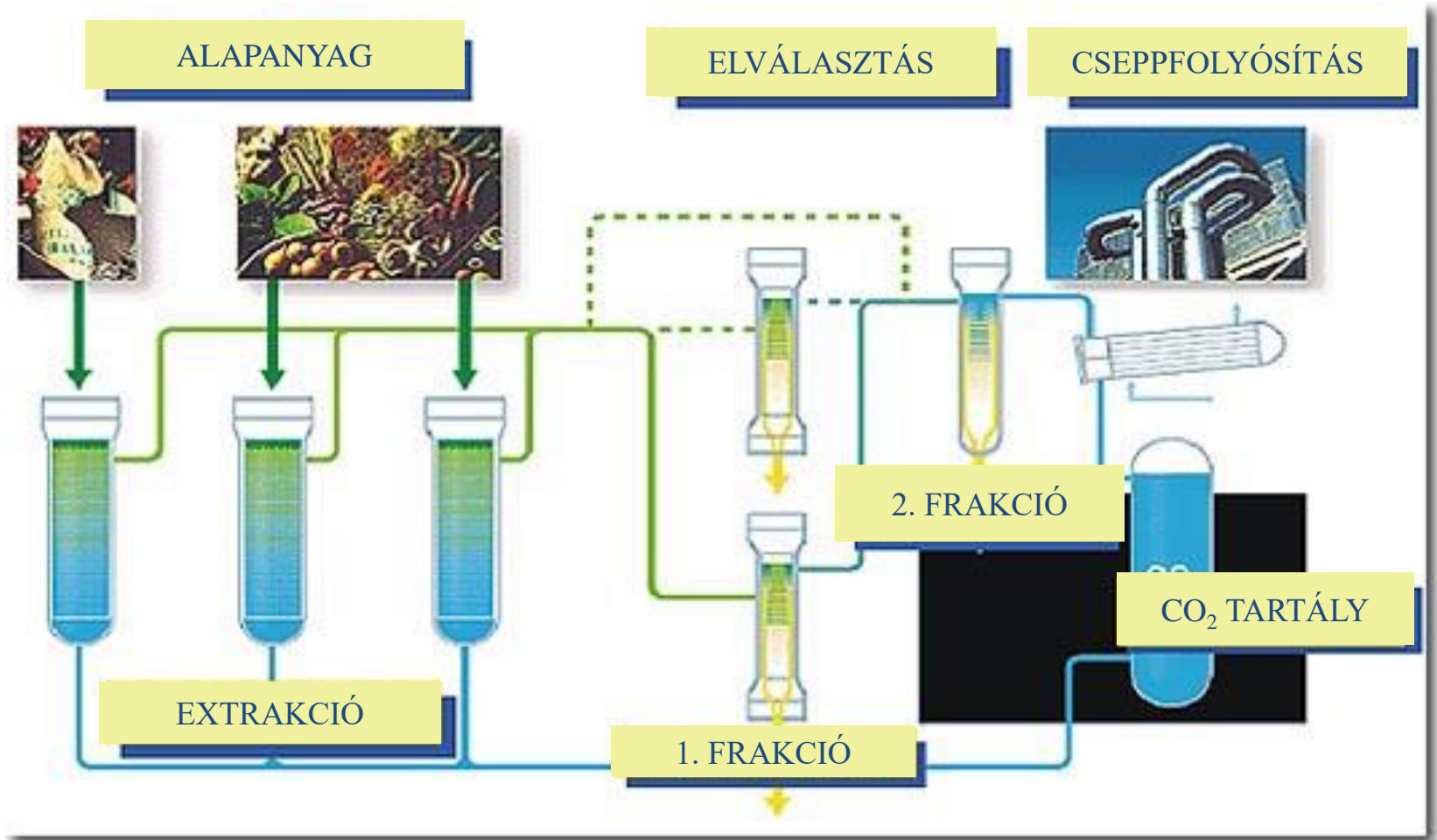
- élelmiszeripari felhasználások pl.
  - kávé és tea koffeinmentesítése,
  - komlókivonat előállítása,
  - rizs növényvédőszer-mentesítése,



Evonik, 6x6,5 m<sup>3</sup>



# 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 m<sup>3</sup>



# Az szén-dioxidos extrakció kínálta lehetőségek

Már ipari gyakorlat:

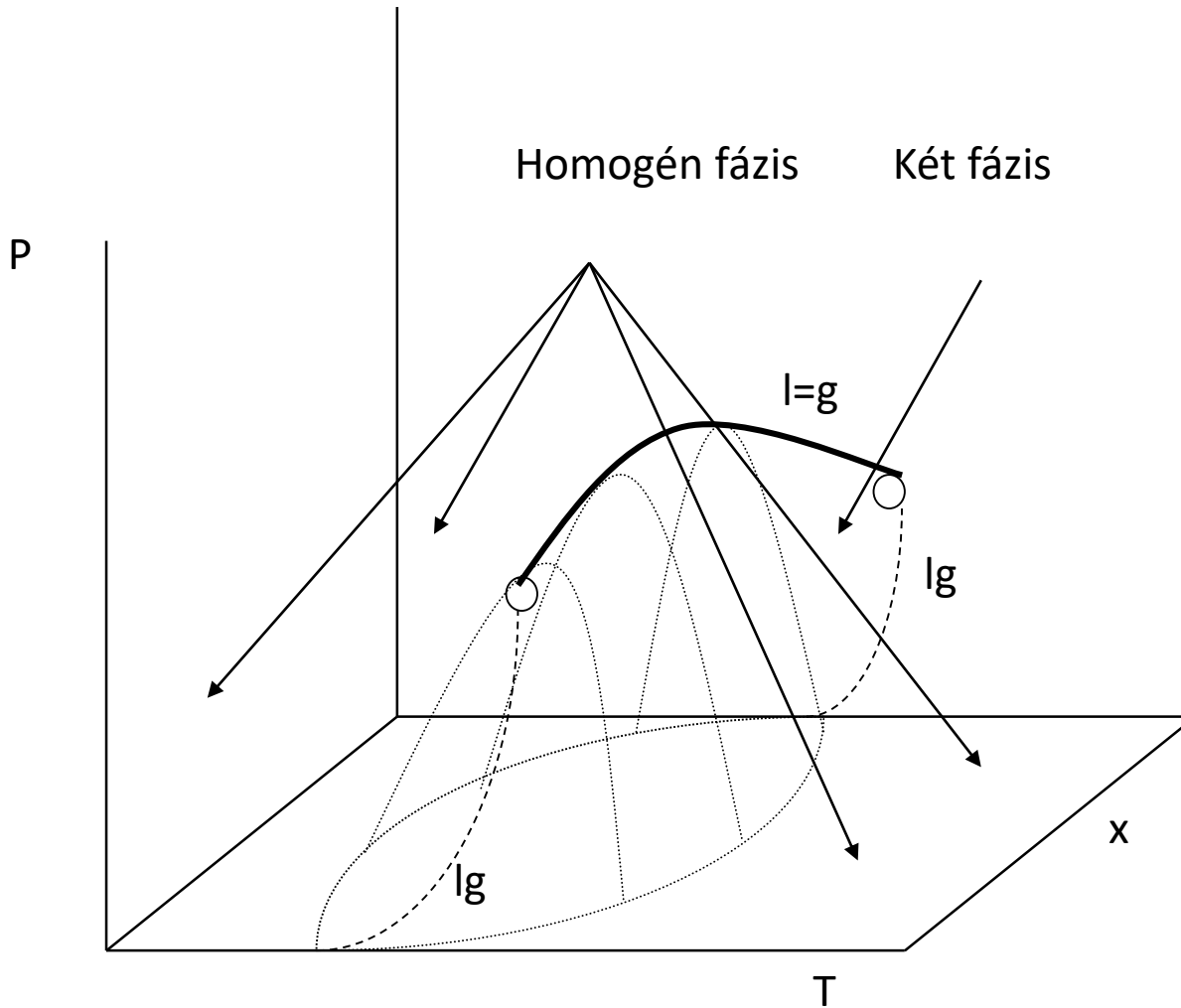
- élelmiszeripari felhasználások pl.
  - komlókivonat előállítása,
  - kávé és tea koffeinmentesítése,
  - rizs növényvédőszer-mentesítése,
- építőiparban és szerkezeti anyag gyártásnál pl.
  - faanyag impregnálása,
  - aerogélek szárítása.

Kutatási fázisban:

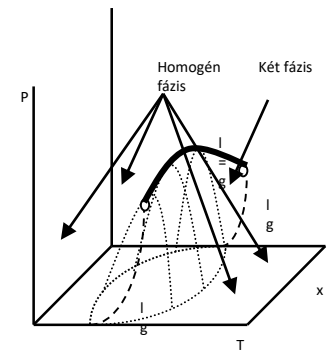
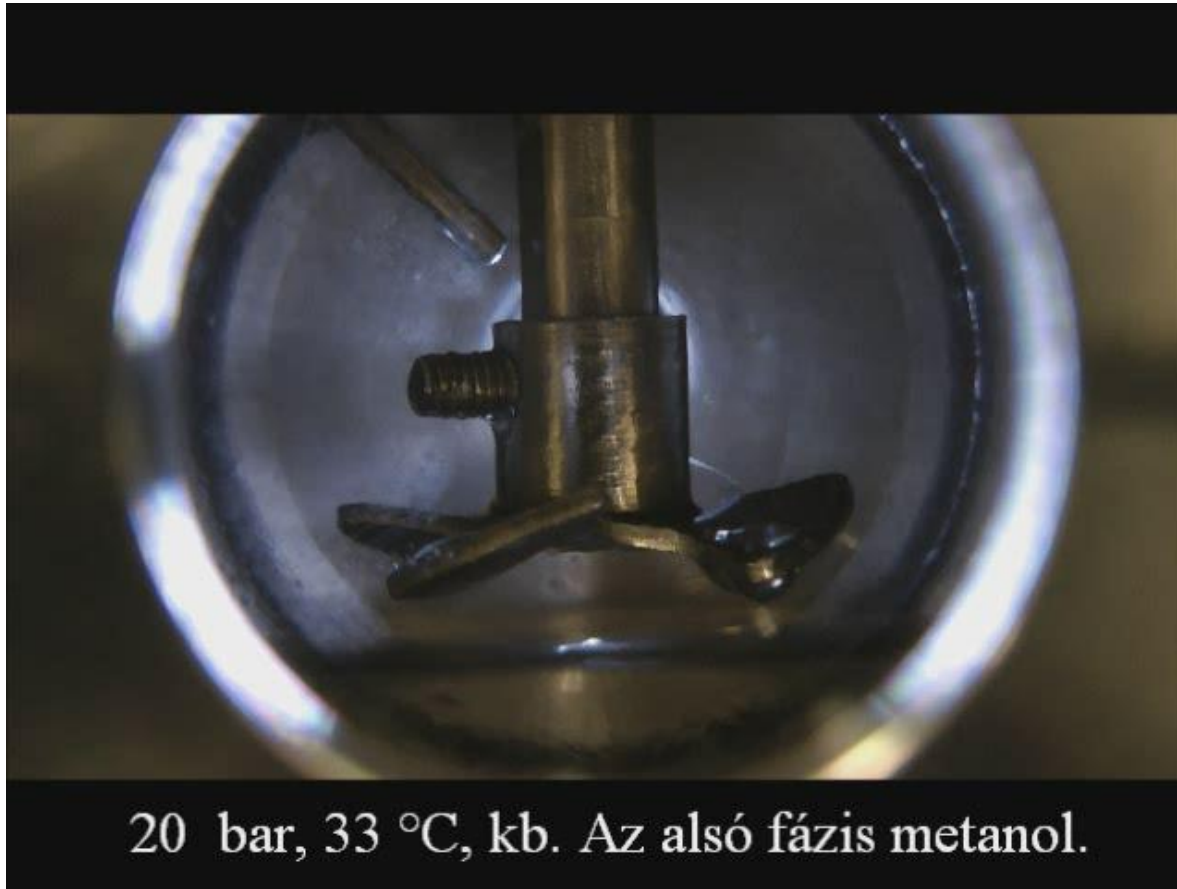
- Enantiomerek elválasztása extrakcióval segített rezolválással.



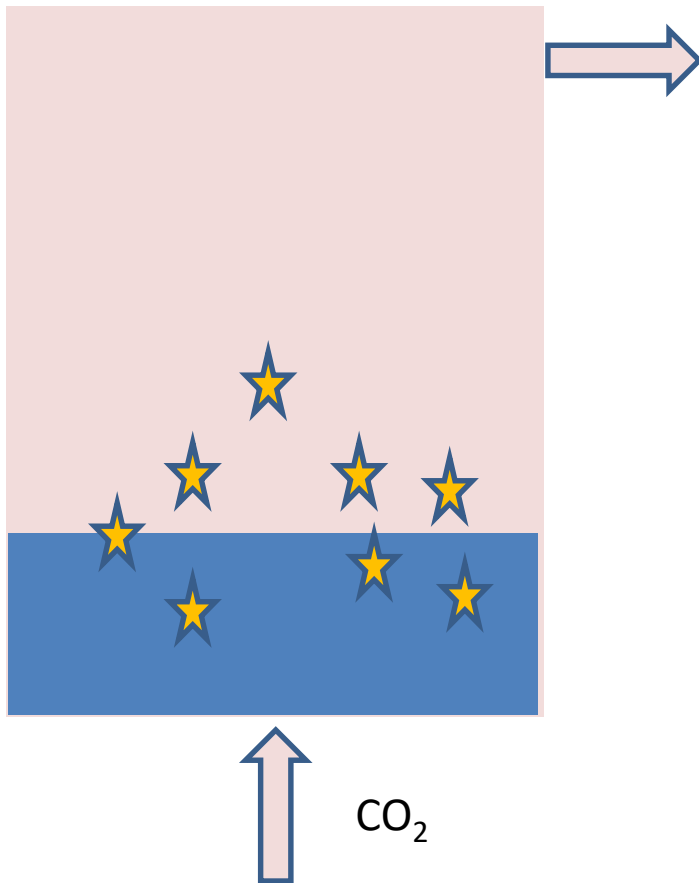
# Az antiszolvens eljárások működési tartománya



# Egy fázis vagy két fázis?

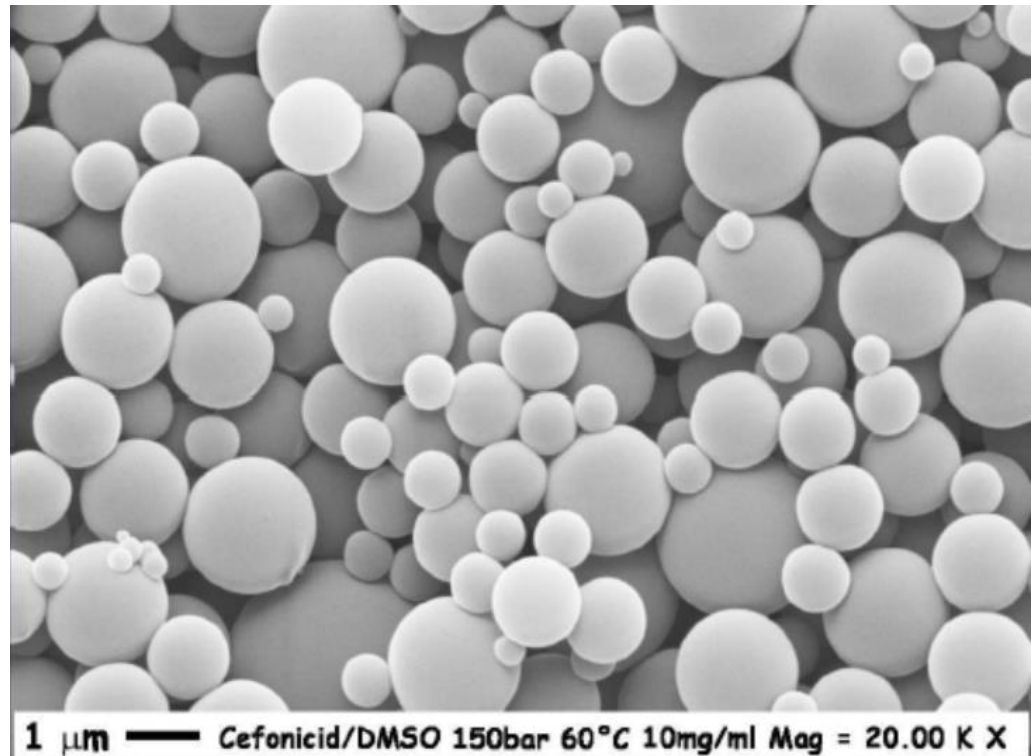
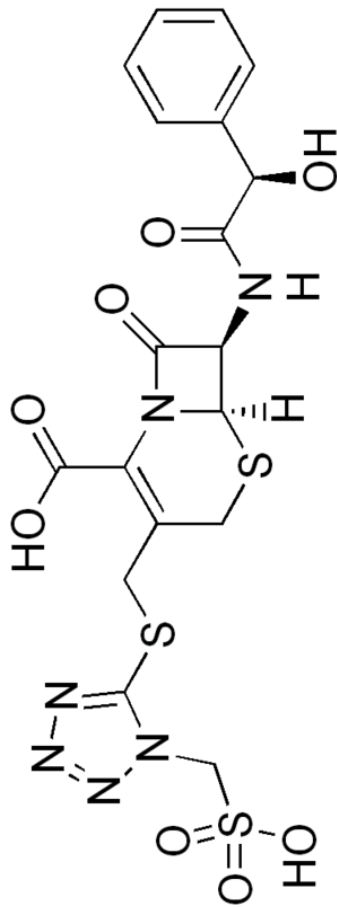


# Gáz antiszolvens kristályosítás (GAS/SAS/SEDS)

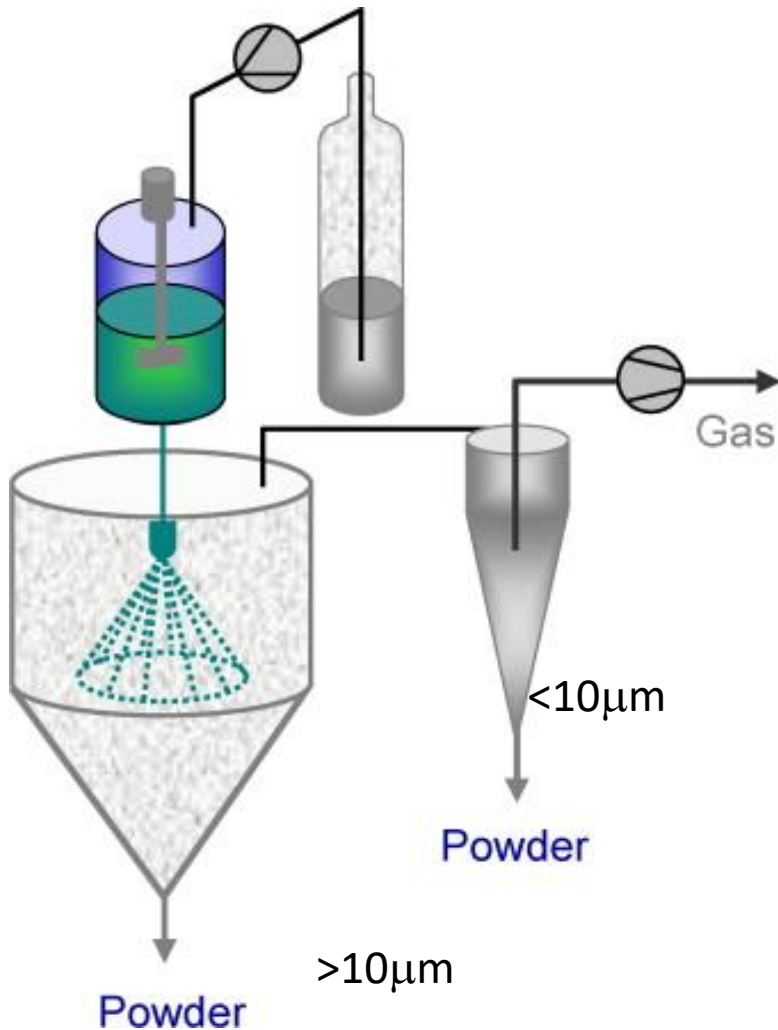


UHDE, lecitin mikronizálás

# Cefonicid mikronizálása DMSO-ból

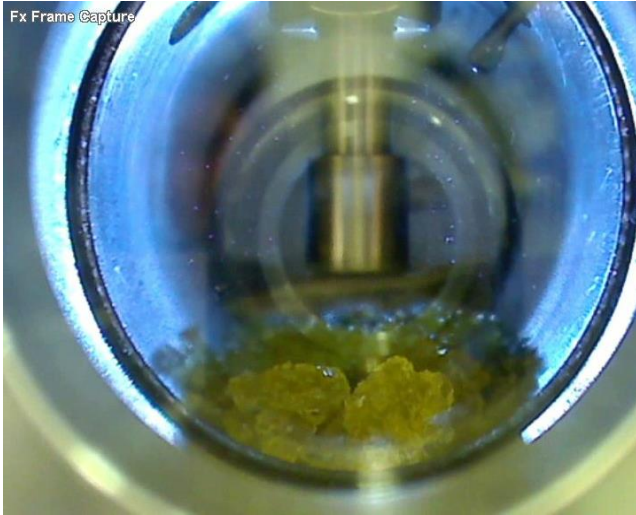


# Szemcsék gázzal telített oldatból (particles from gas saturated solution, PGSS)



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

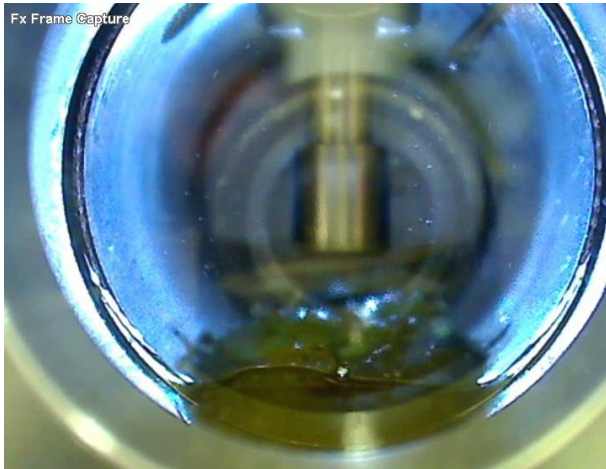
$p = 1 \text{ bar}, T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$



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

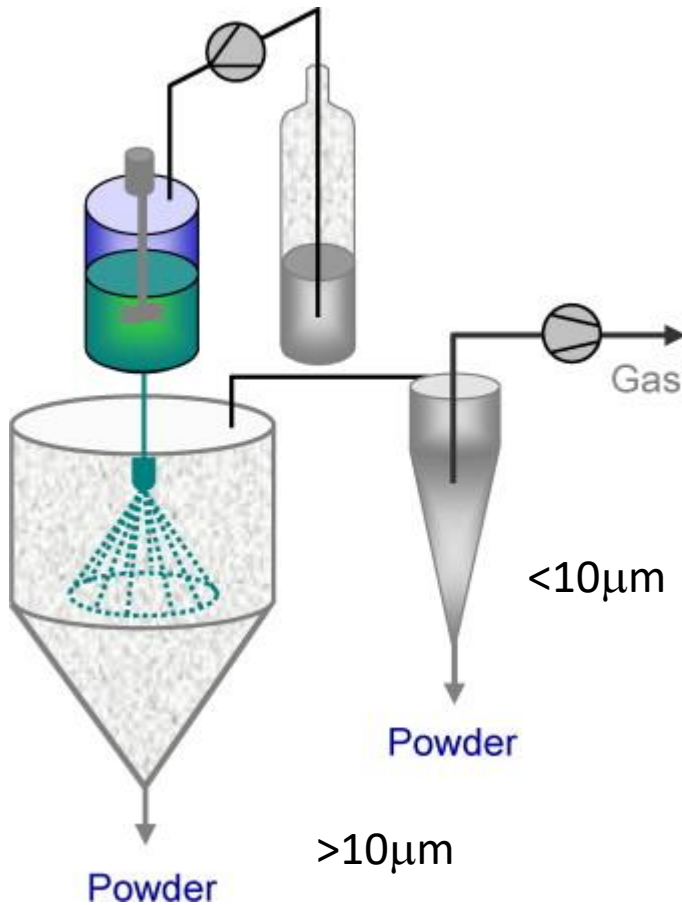


$p = 17 \text{ bar}, T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$



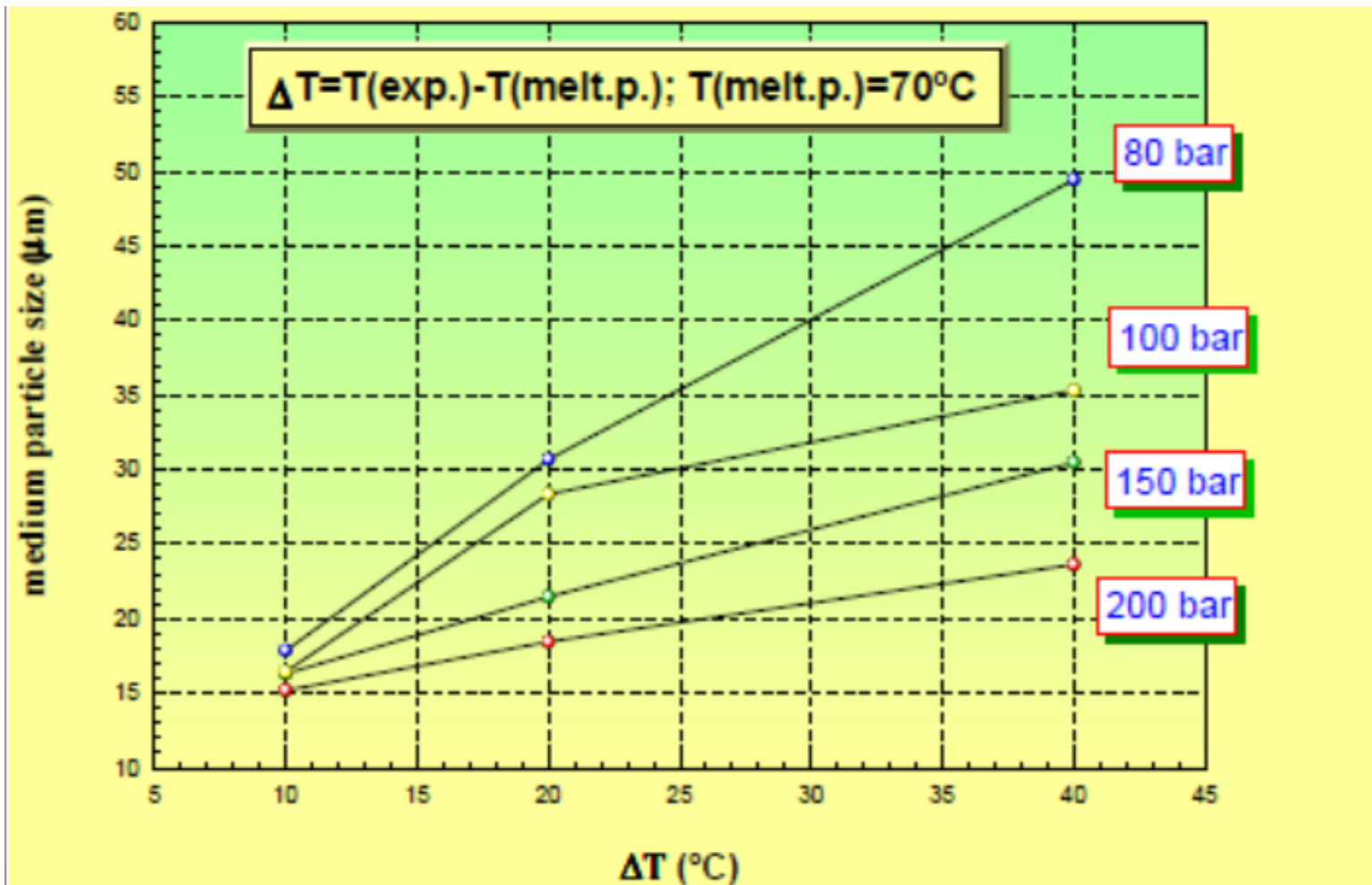
2,6-ditercbutil-metilfenol.  
Atmoszférikus olvadáspont:  $53 \text{ }^\circ\text{C}$

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

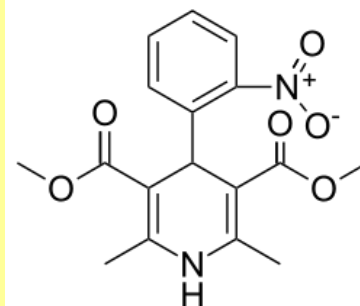
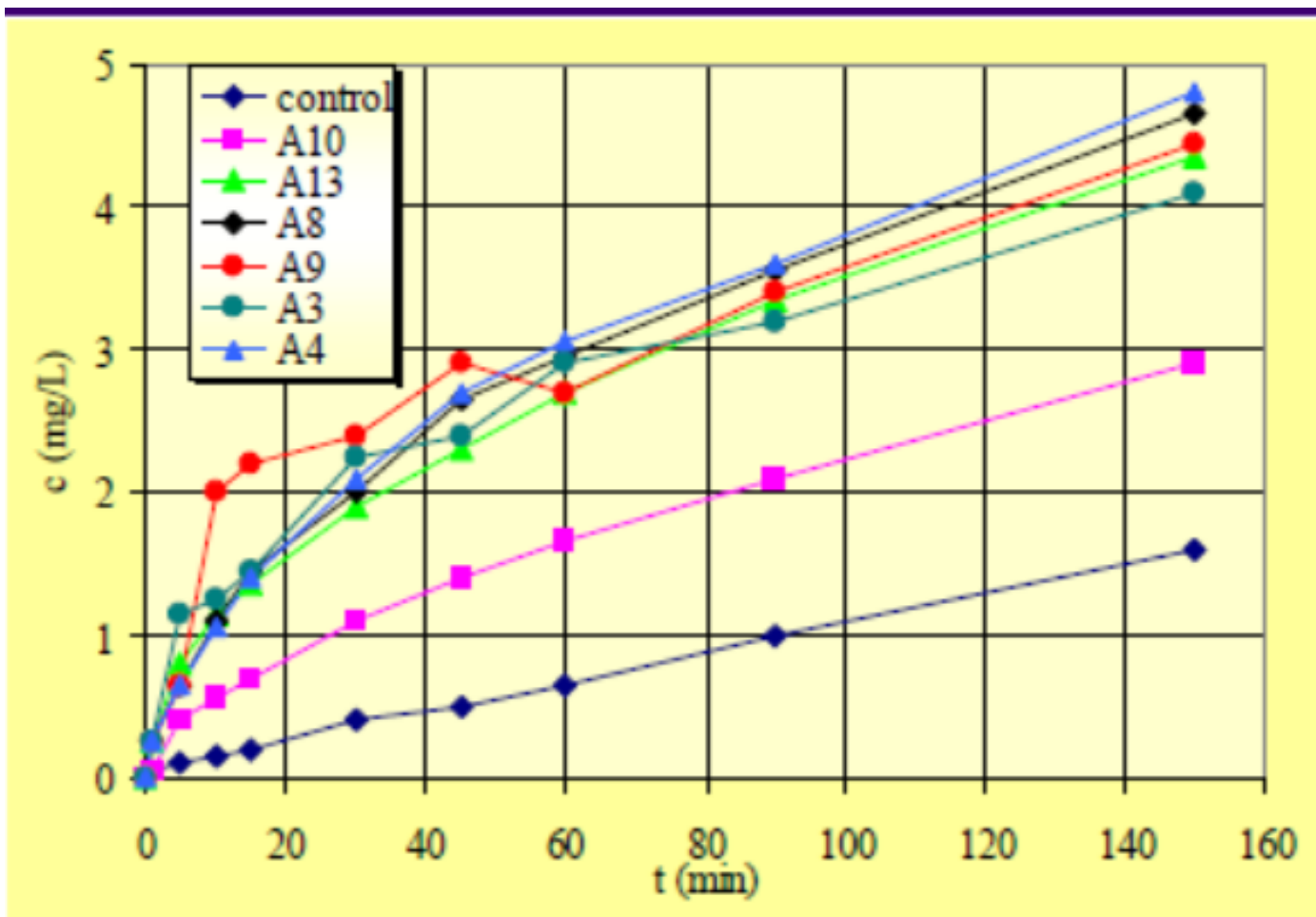




# A P és T hatása a szemcseméretre, triglicerid mikronizálása

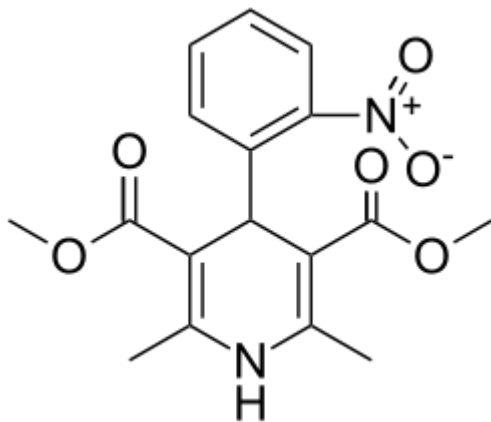


# Szemcseméret-csökkentés hatása a kioldódásra - nifedipin

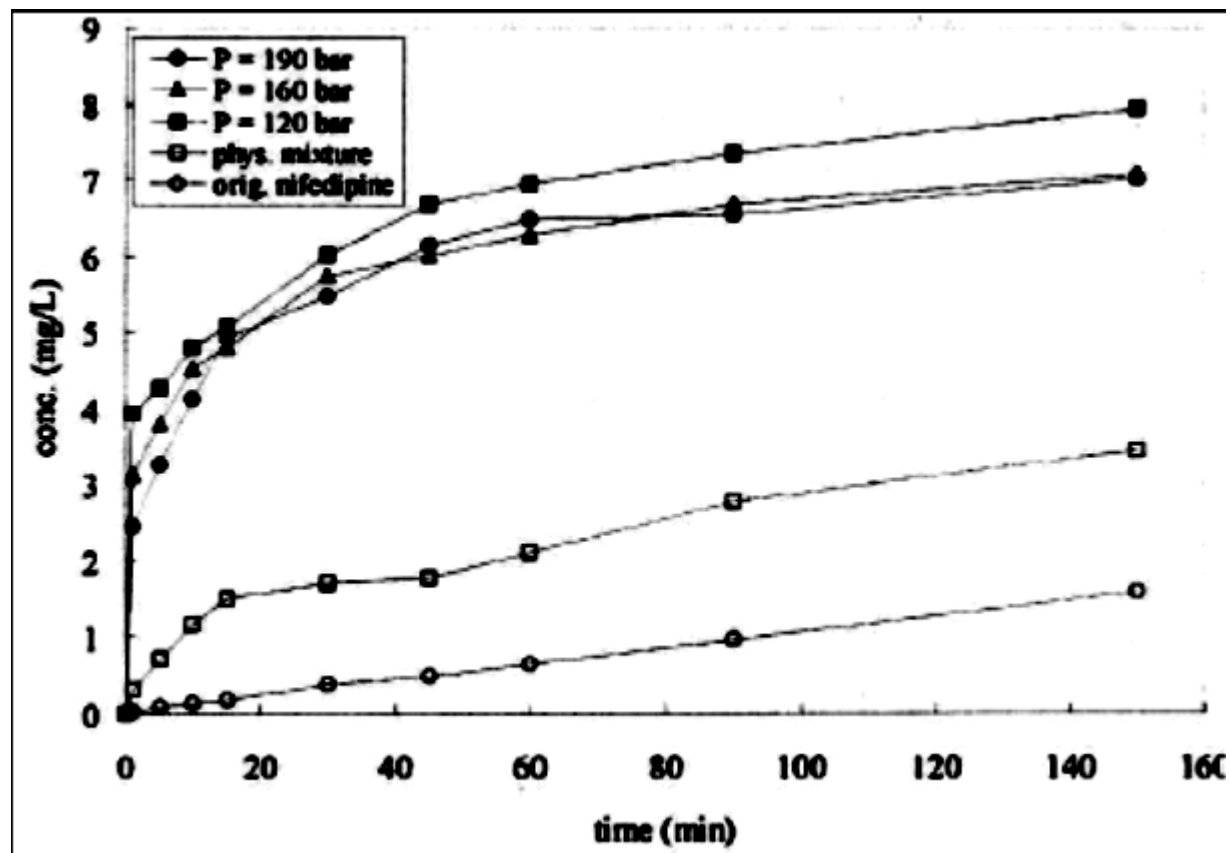


175 °C, 100-  
200 bar  
beoldási P  
PGSS

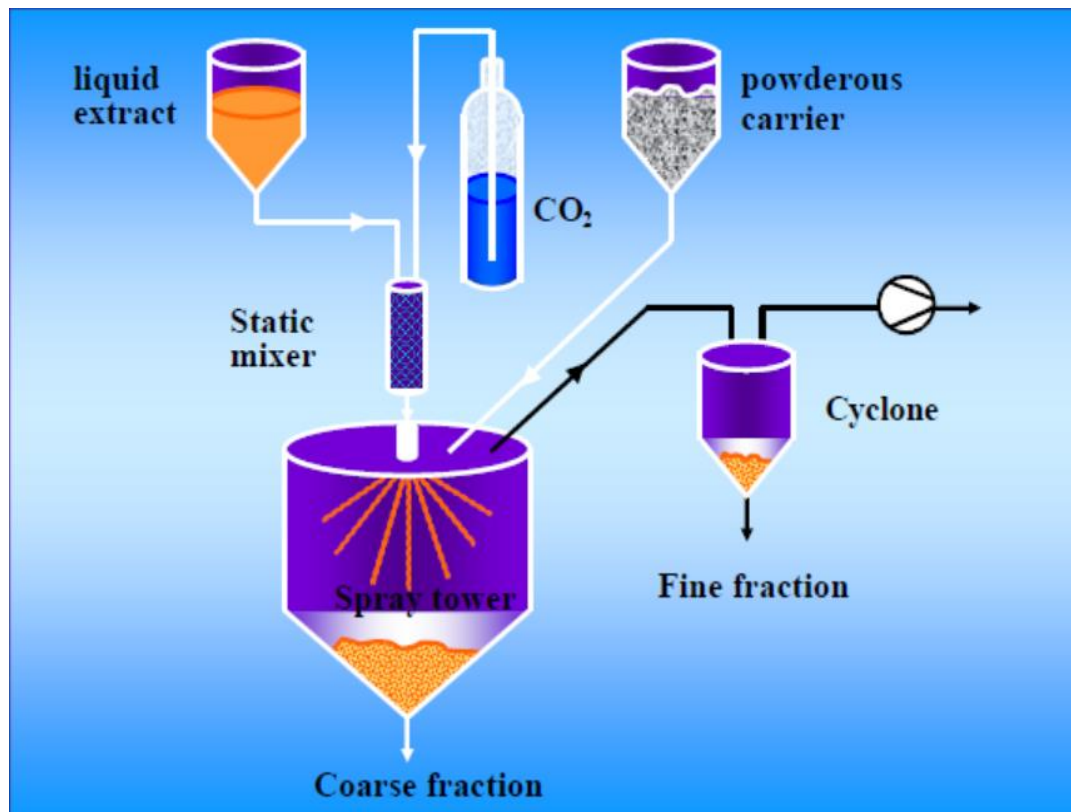
# Kompozitok készítése – mintapélda: nifedipin : PEG4000 = 1:4



50 °C, PGSS

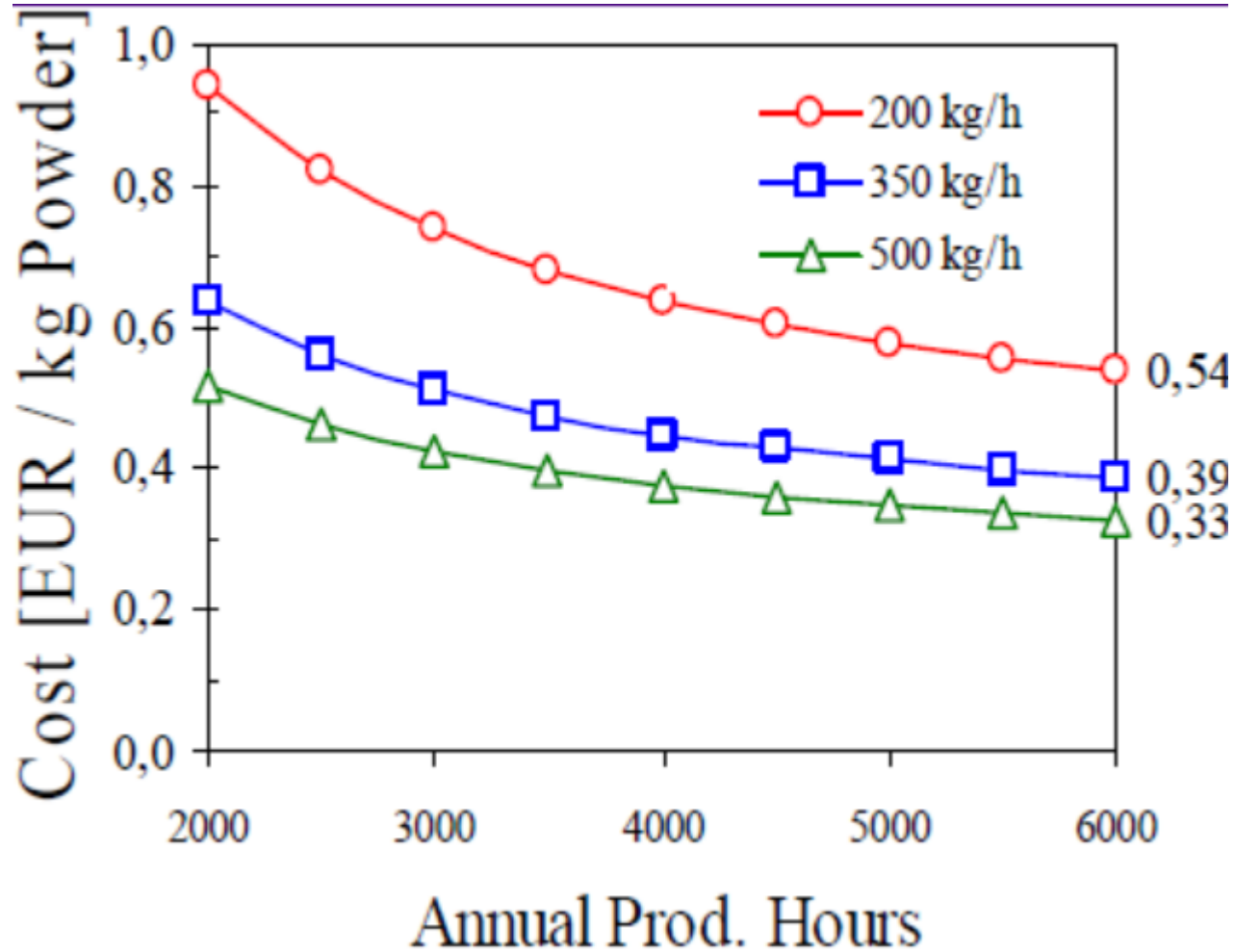


# Por formájú koncentrátum előállítása (CPF)



Por forma akár 80 %  
folyadék tartalommal

# Ár? - PGSS



# Miért/mikor végezzünk egy reakciót széndioxidban?

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  
termék kiválasztás.

# A fémkomplex katalizálta reakciók főbb elkülönülő típusai

Introduction

SFC

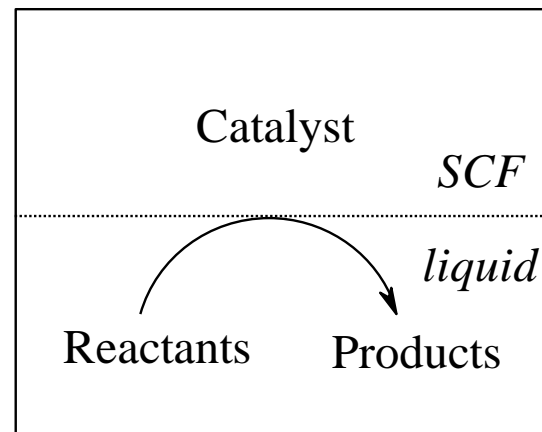
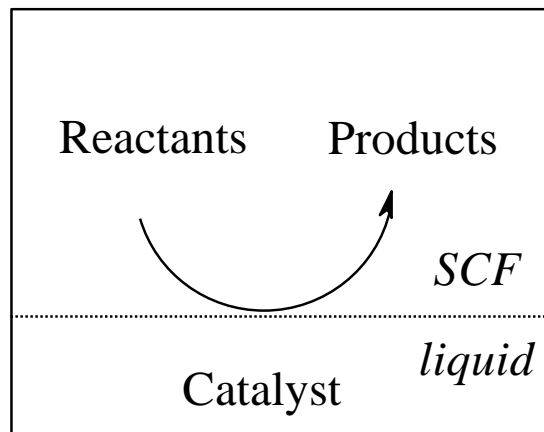
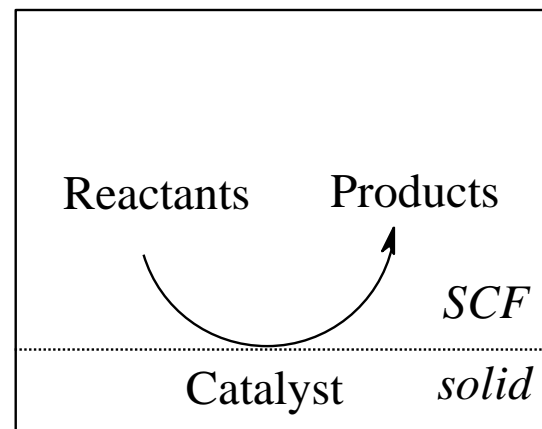
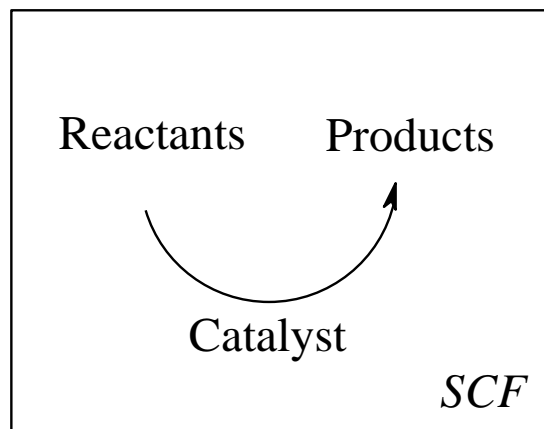
SFE

GAS

Chemical reactions

Biochemical reactions

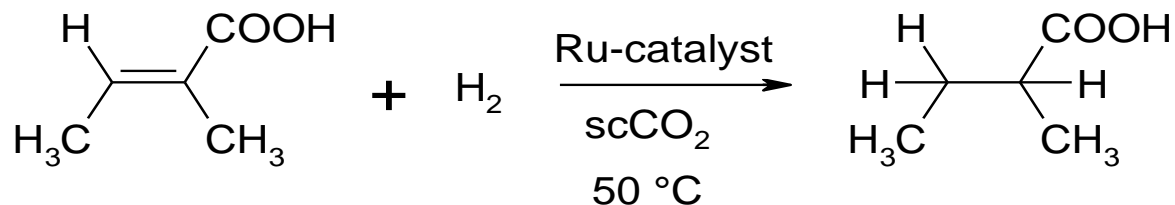
Conclusions



Jessop and Leitner in Jessop, P., Leitner, W. (Eds):  
Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids, Wiley-VCH, Weinheim, 351, (1999)

# Homogén fázisú hidrogénezés

Catalyst:  $[\text{Ru}(\text{OCOCH}_3)_2((\text{S})\text{-H}_8\text{-binap})]$



(E)-2-metil-but-2-énsav

2-metil-butánsav

Reaction medium	$\text{H}_2$ (bar)	Product	
		Yield (%)	ee (%)
scCO <sub>2</sub>	33	99	81
scCO <sub>2</sub>	7	23	71
scCO <sub>2</sub> /CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> OH	5	99	89
Metanol	30	100	82
Hexán	30	100	73

Xiao et al., *Tetrahedron Letters*, **37**(16), 2813 (1996)

Introduction

SFC

SFE

GAS

Chemical reactions

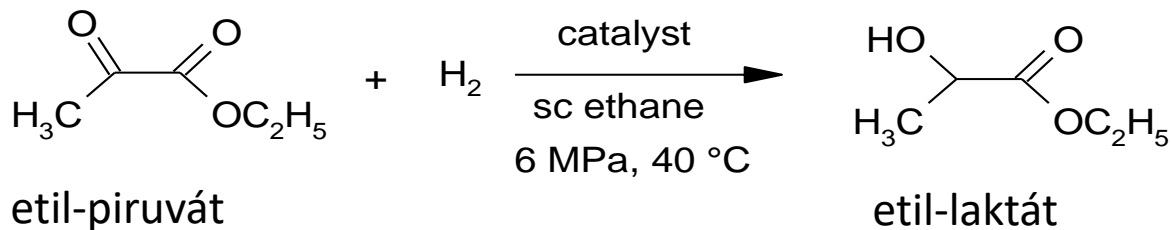
Biochemical reactions

Conclusions



# Heterogeneous hydrogenation

Hydrogenation of ethyl pyruvate catalyzed by  
Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified with cinchonidine



Solvent	P <sub>solvent</sub> (bar)	P <sub>Hydrogen</sub> (bar)	T (K)	X (%)	ee (%)
sc etán	60	70	293	98	74
scCO <sub>2</sub>	80	20	313	2	29
scCO <sub>2</sub>	80	70	313	3	28
Toluol	-	70	323	100	75

Baiker, *Chem. Rev.*, **99**, 453 (1999)

Introduction

SFC

SFE

GAS

Chemical  
reactions

Biochemical  
reactions

Conclusions

# Hydrogenation

Introduction

SFC

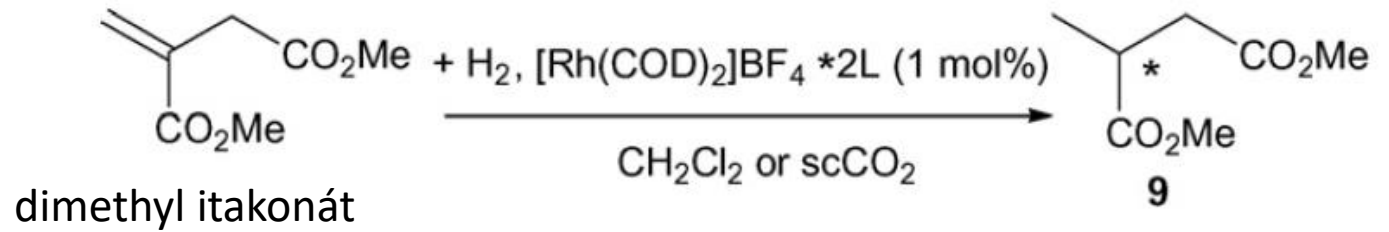
SFE

GAS

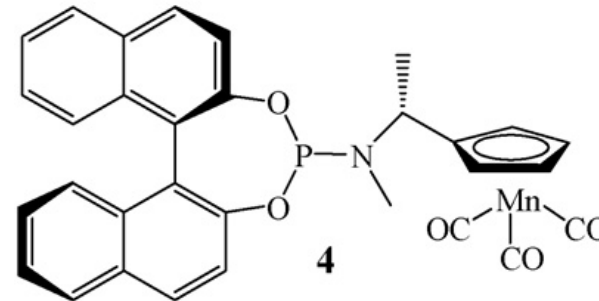
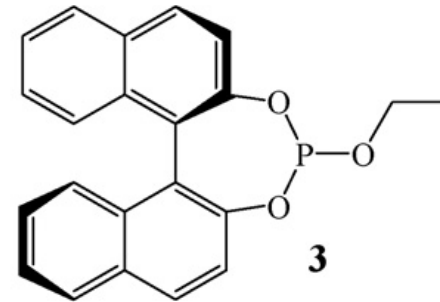
Chemical reactions

Biochemical reactions

Conclusions

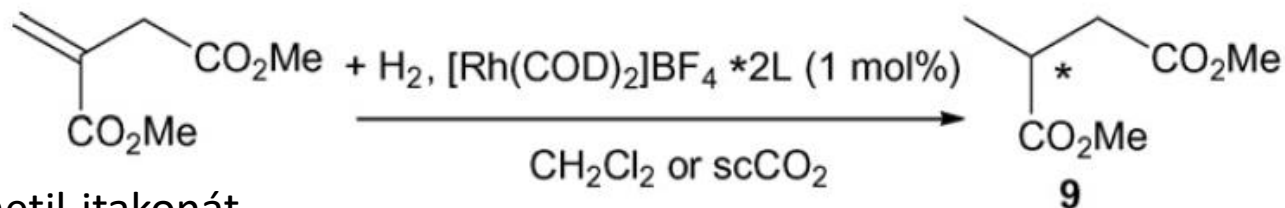


Cymantrene type ligands



*S.E. Lyubimov et al. / J. of Supercritical Fluids 45 (2008) 70–73*

# Hydrogenation



Dimetil-itakonát  
35°C

Solvent	Ligand	P <sub>co2</sub> (bar)	P <sub>H2</sub> (bar)	t (h)	X (%)	ee (%)
scCO <sub>2</sub>	3	100	100	2	100	90
scCO <sub>2</sub>	4	100	100	1.5	100	81
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3	-	20	14	100	95
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4	-	20	16	100	79

S.E. Lyubimov et al. / J. of Supercritical Fluids 45 (2008) 70–73

Introduction

SFC

SFE

GAS

Chemical  
reactions

Biochemical  
reactions

Conclusions

# Heterogeneous hydrovinylation

Introduction

SFC

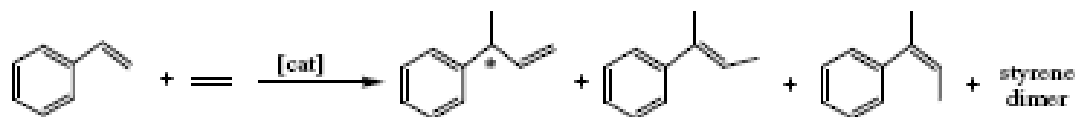
SFE

GAS

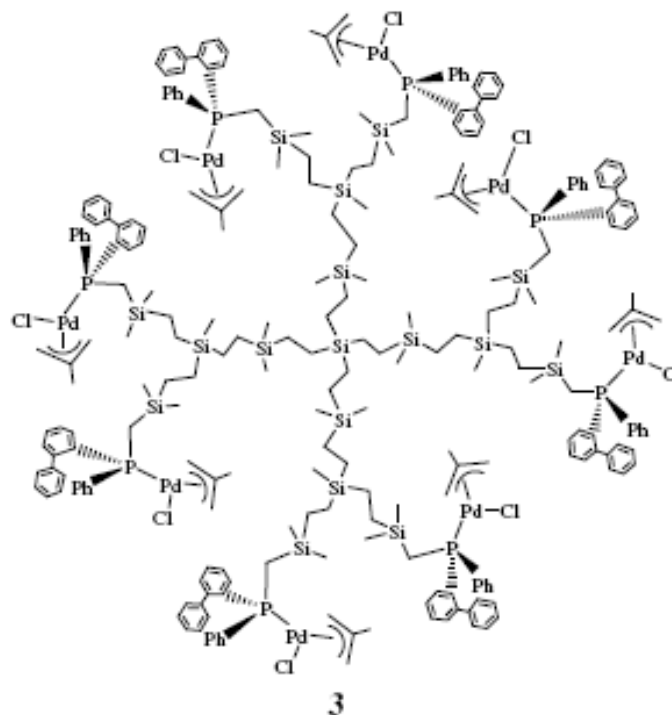
Chemical reactions

Biochemical reactions

Conclusions



Scheme 1.



Rodriguez et al. / Journal of Organometallic Chemistry 693 (2008) 1857–1860

Introduction

# *Enzimkatalízis szuperkritikus közegben*

SFC

◆ Királis (bio)katalizátorok

◆ Viszonylag alacsony hőmérséklet szükséges

SFE

◆ Nem vízoldható komponensek kvázi-homoogén fázisban reagáltathatóak

GAS

◆ Az enzimek nem oldódnak CO<sub>2</sub>-ban

◆ A szubsztrát, termék és enzim hatékony elválasztása megoldható

Chemical  
reactions

◆ Elsősorban kinetikus reszolválást lehet végrehajtani

Biochemical  
reactions

Conclusions

# Az enzimek stabilitása és aktivitása függ

*a*

◆ az enzimtől

Introduction

SFC

SFE

GAS

Chemical  
reactions

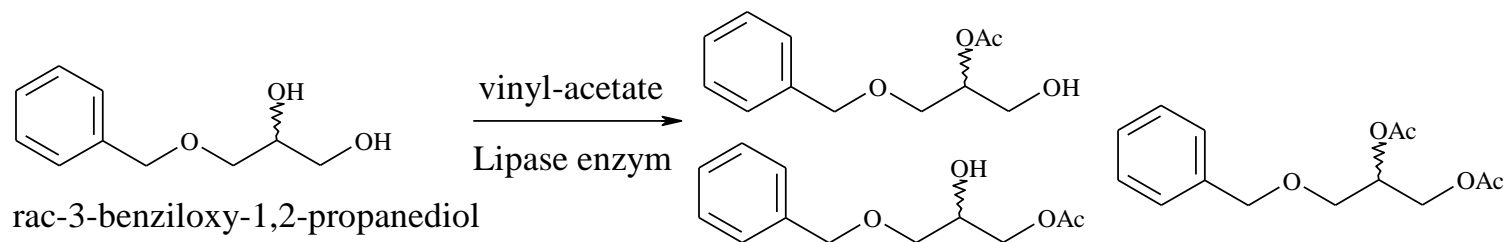
Biochemical  
reactions

Conclusions

Introduction

# Enzim kiválasztása

SFC



SFE

GAS

Chemical reactions

Biochemical reactions

Conclusions

Enzyme	X, %	ee <sub>diacetate</sub> , %
PPL	50.1	45.1
Lipase PS "Amano"	66.5	73.6
Lipase AK "Amano"	84.7	71.6
<i>Trichoderma reesei</i>	84.6	25.0
<i>Thermoascus thermophilus</i>	83.6	21.2
<i>Talaromiches emersonii</i>	80.6	19.2

260 min, 100 bar, 40 °C

I. Kmecz et al. / Biochemical Engineering Journal 28 (2006) 275–280

# Az enzimek stabilitása és aktivitása függ

*a*

- ◆ az enzimtől
- ◆ a reagensektől és a katalizálandó reakcióktól

Introduction

SFC

SFE

GAS

Chemical  
reactions

Biochemical  
reactions

Conclusions



# A szubsztrát hatása

3-hidroxi oktánsav acilezése

(LPS Amano, 40 °C, 120 bar, 20 h)

Acilezőszer	ee (%)	X (%)	E
Sztiril-acetát	38	7	2.3
Izopropenil-acetát	60	10	4.3
Vinil-acetát	65	38	4.8

Capewell et al., *Enzyme Microb. Technol.*, **19**, 181 (1996)

# Az enzimek stabilitása és aktivitása függ

a

- ◆ az enzimtől
- ◆ a reagensektől és a katalizálandó reakcióktól
- ◆ hőmérséklettől

Introduction

SFC

SFE

GAS

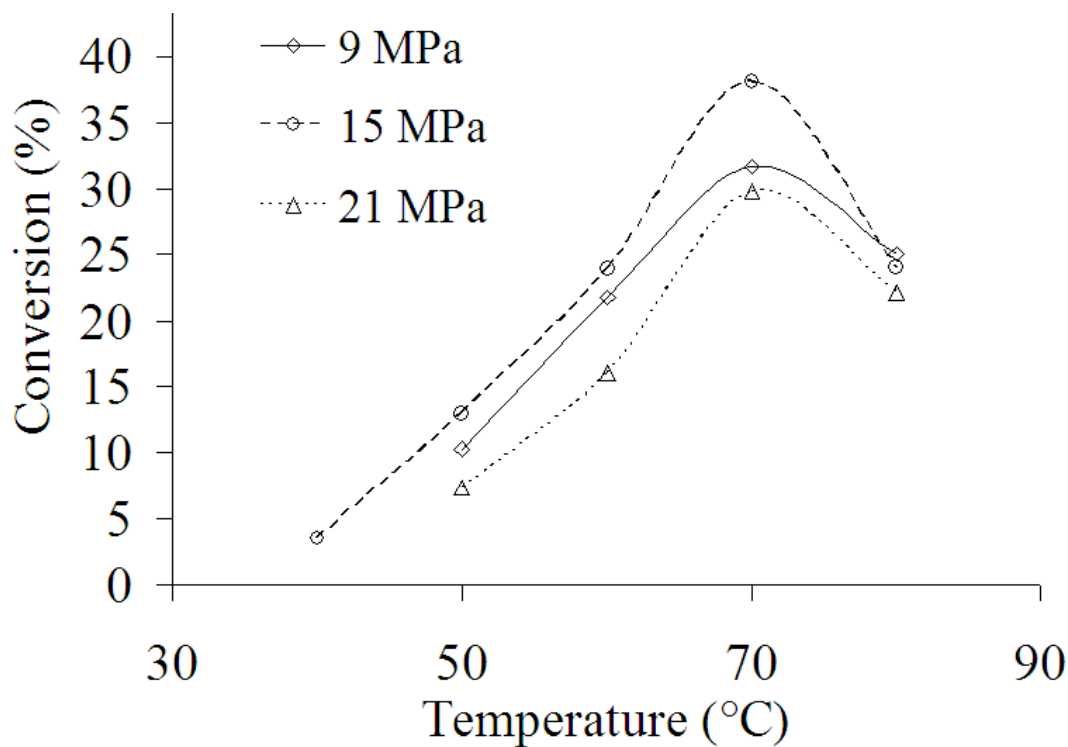
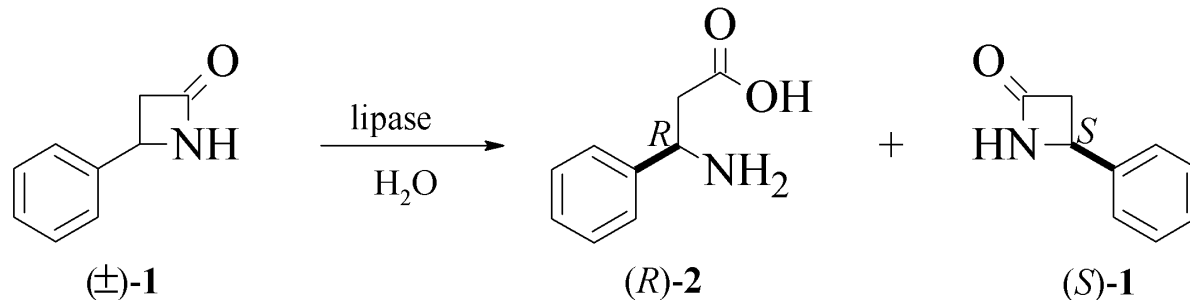
Chemical  
reactions

Biochemical  
reactions

Conclusions

# A hőmérséklet hatása

(CALB at fixed, 22 hours of reaction time)



Utczás M., Székely E., Tasnádi G., et al.,  
*J. Supercrit. Fluids*, 55, 1019-1023 (2011).

Introduction

SFC

SFE

GAS

Chemical  
reactions

Biochemical  
reactions

Conclusions

# Az enzimek stabilitása és aktivitása függ

a

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

Introduction

SFC

SFE

GAS

Chemical  
reactions

Biochemical  
reactions

Conclusions

# A nyomás hatása?

(CALB rögzített 22 órás reakcióidő)

Introduction

SFC

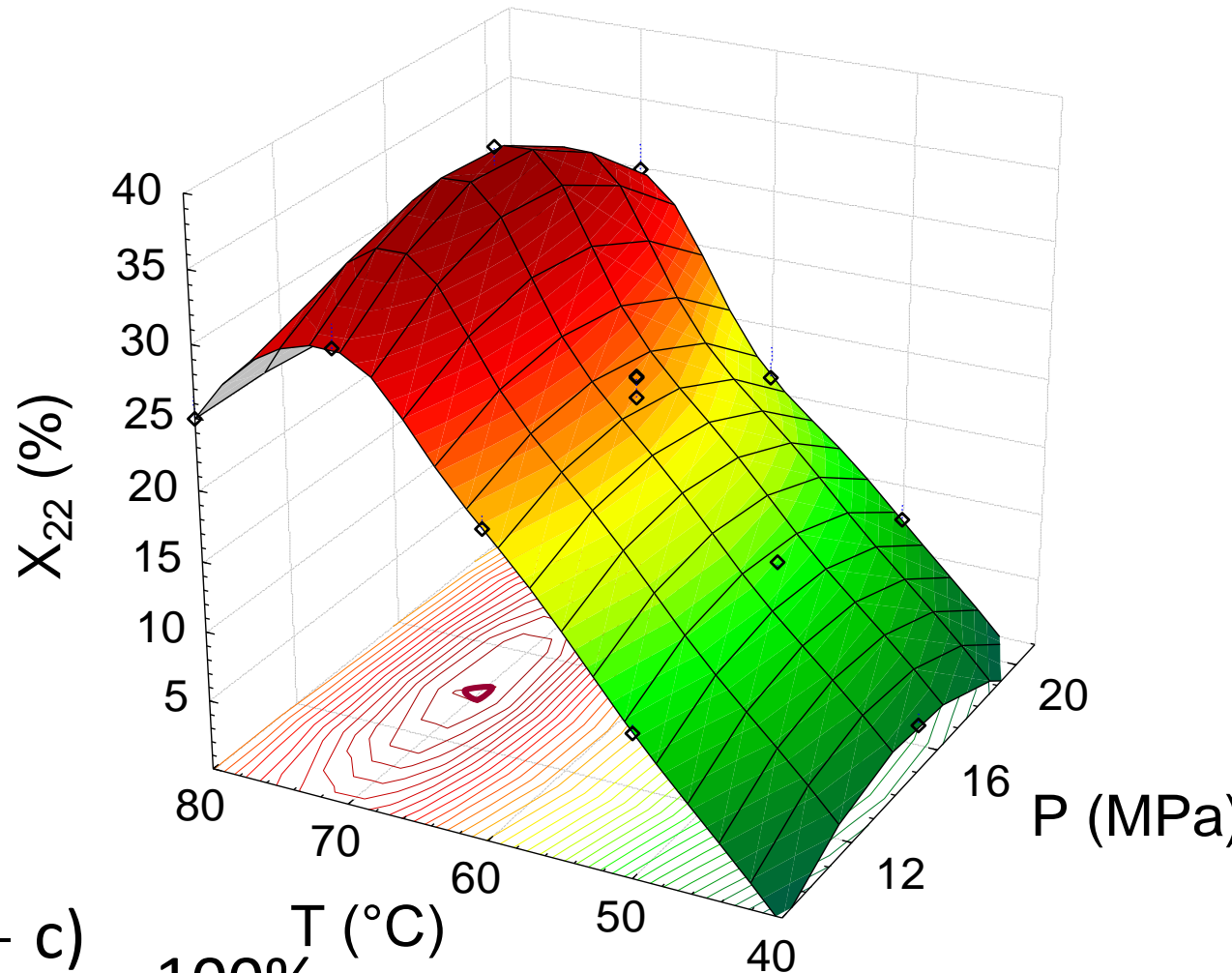
SFE

GAS

Chemical  
reactions

Biochemical  
reactions

Conclusions



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

# Az enzimek stabilitása és aktivitása függ

a

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

Introduction

SFC

SFE

GAS

Chemical  
reactions

Biochemical  
reactions

Conclusions

Introduction

# Víztartalom hatása

SFC

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

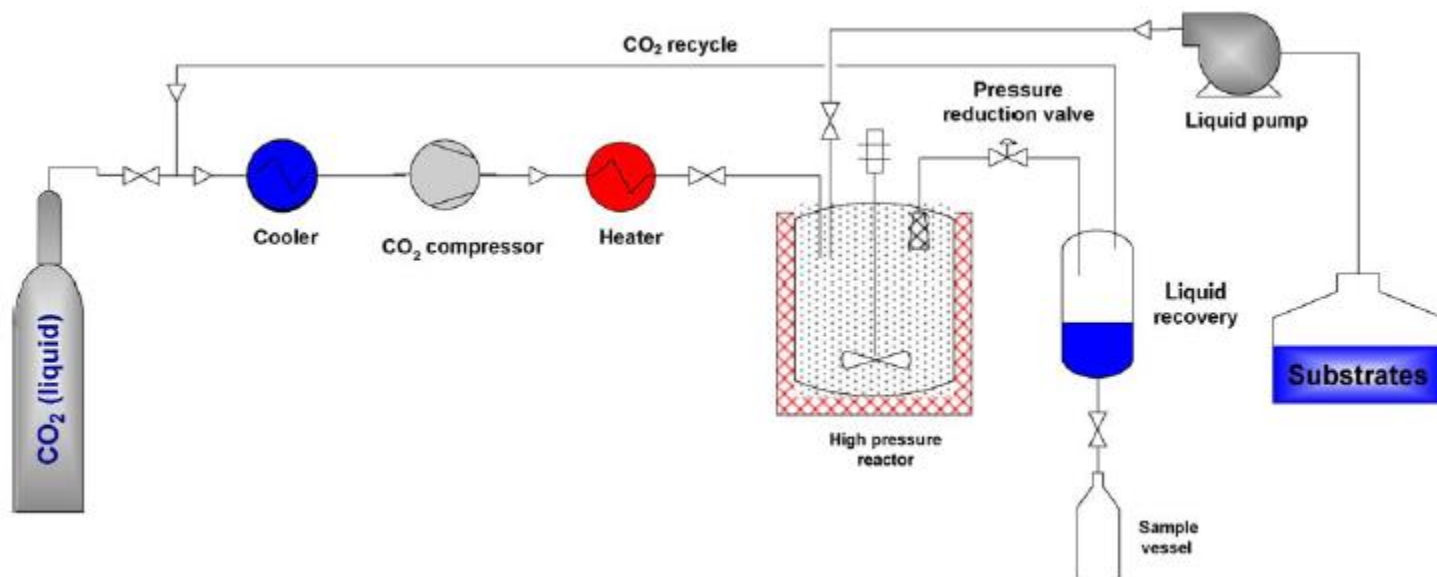
SFE

GAS

Chemical  
reactions

Biochemical  
reactions

Conclusions



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

Introduction

SFC

SFE

GAS

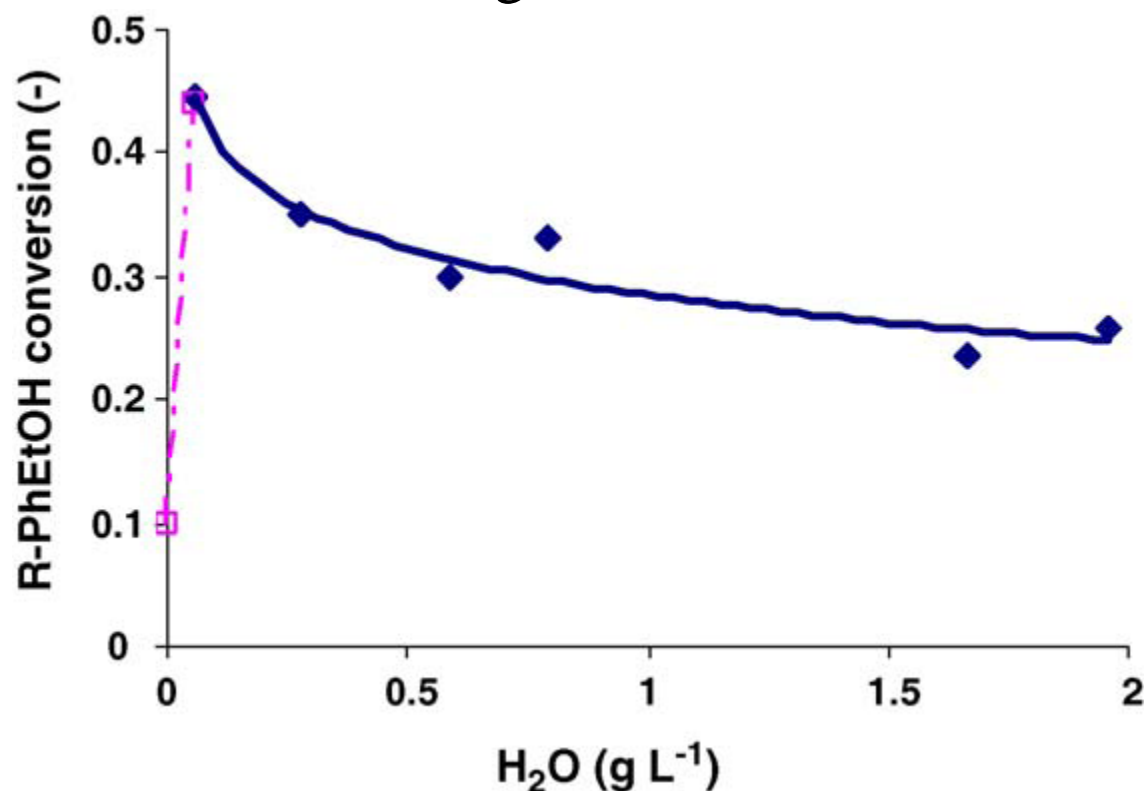
Chemical  
reactions

Biochemical  
reactions

Conclusions

# 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



Introduction

SFC

SFE

GAS

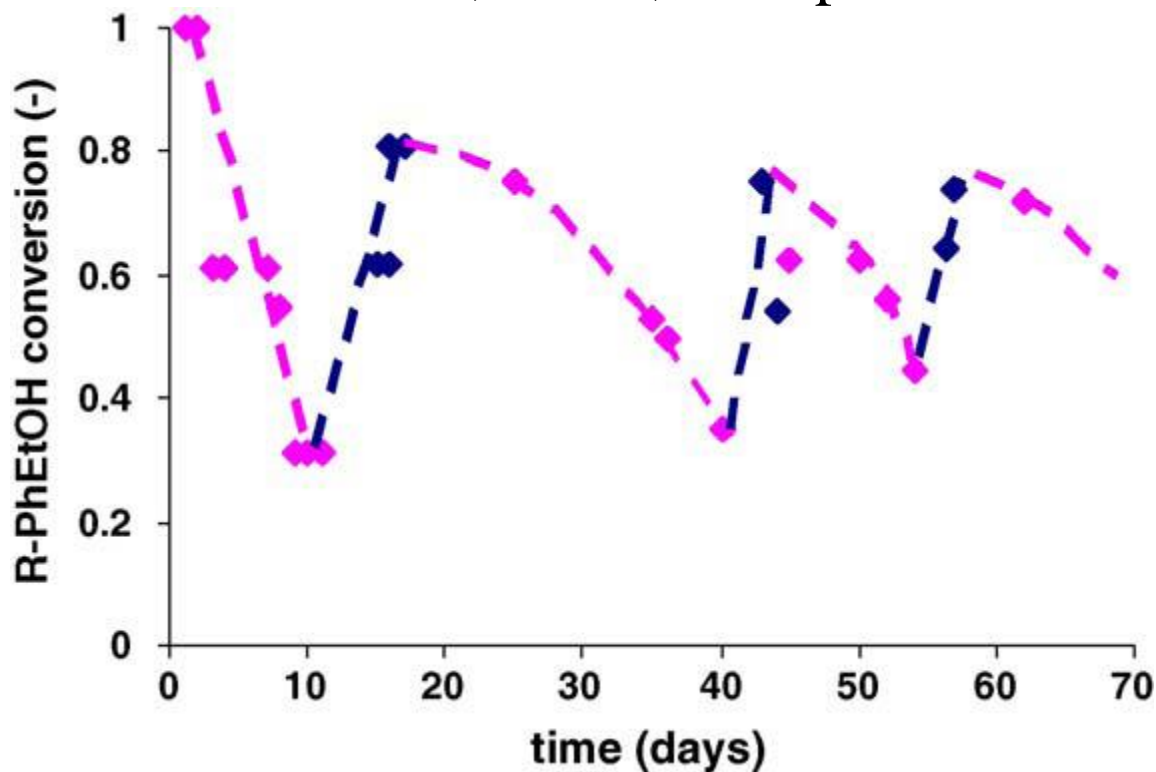
Chemical  
reactions

Biochemical  
reactions

Conclusions

# Folyamatos üzemen

Esterification of ( $\pm$ )-phenylethanol with vinyl acetate,  
enzyme crystals of *Candida antartica* 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
- ◆ ?

Introduction

SFC

SFE

GAS

Chemical  
reactions

Biochemical  
reactions

Conclusions

# 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

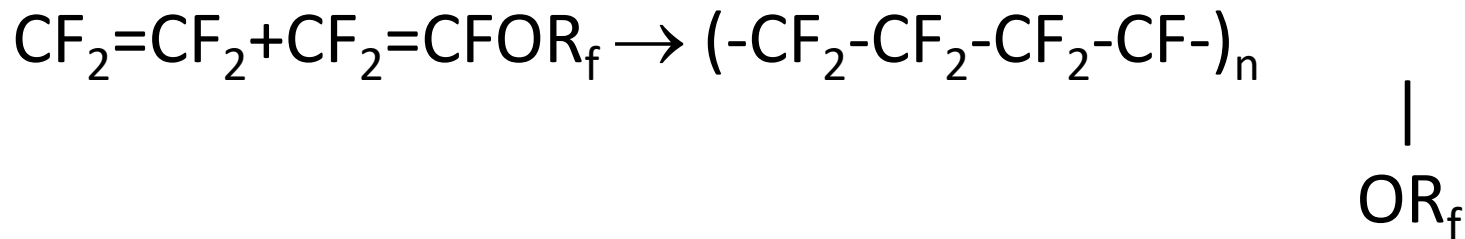
poli-tetrafluor-etilén ( $p < 350$  bar,  $T < 100$  °C)

TEFLON, DuPont)

# Polimerizáció SC-CO<sub>2</sub>-ban

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

iniciátor és CO<sub>2</sub> jelenlétében:



- ◆ nem keletkeznek karboxil-sav végcsoportok
- ◆ könnyen elválasztható az oldószertől
- ◆ 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  $\mu$ m)
  - ◆ metil-metakrilát
  - ◆ 1-vinil-2-pirrolidon [felületaktív anyag:  
poli-(1,1-dihidro-perfluor-oktil-akrilát)]

# Összefoglalás – szuperkritikus CO<sub>2</sub>

- ◆ 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!**