

# Kémiai és biokémiai reakciók szuperkritikus oldószerekben

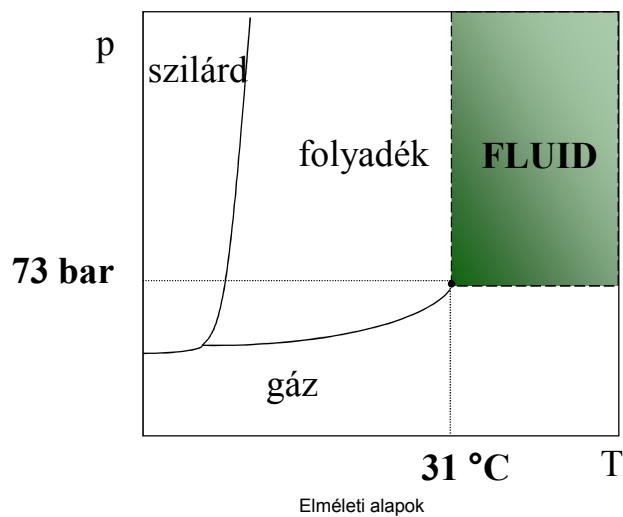
Simándi Béla

BME Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék  
simandi@mail.bme.hu

## Az előadás témája

- ◆ Elméleti alapok
- ◆ Kémiai reakciók
- ◆ Reaktorok
- ◆ Biokémiai reakciók
- ◆ Összefoglalás - Summary

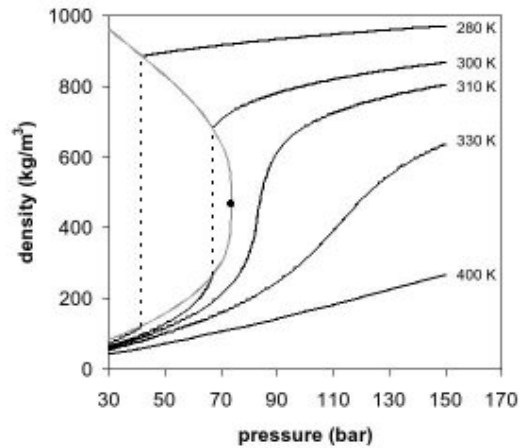
## A szén-dioxid p-T állapotdiagramja



## A szuperkritikus fázis képződése

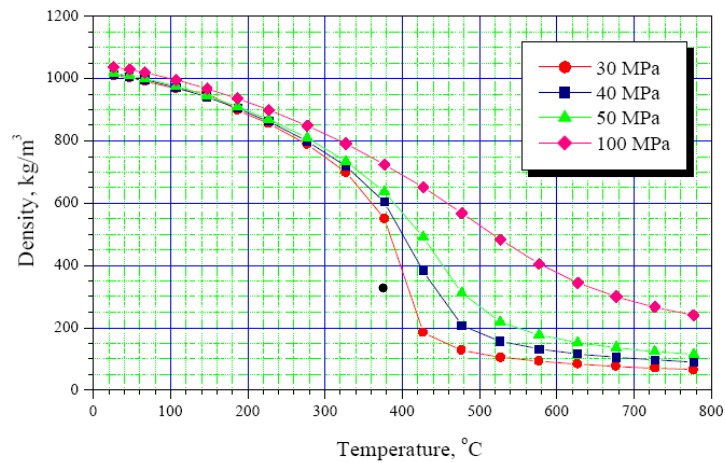


## A szén-dioxid sűrűségének változása a nyomás függvényében állandó hőmérsékleten



Elméleti alapok

## A víz sűrűségének hőmérséklet függése állandó nyomáson



Elméleti alapok

## Fizikai-kémiai jellemzők összehasonlítása különböző halmazállapotban

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

Elméleti alapok

## Alkalmazott oldószerek

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

Elméleti alapok

## Alkalmazott oldószerek

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

Elméleti alapok

## Alkalmazott oldószerek

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

Elméleti alapok

## 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

Elméleti alapok

## Alkalmazott oldószerek

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

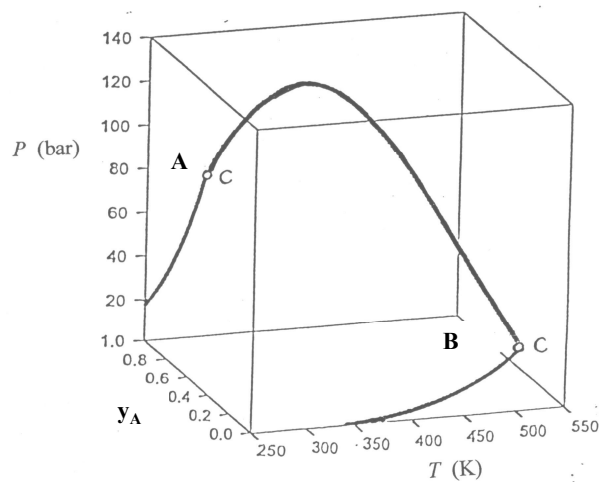
Elméleti alapok

## 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

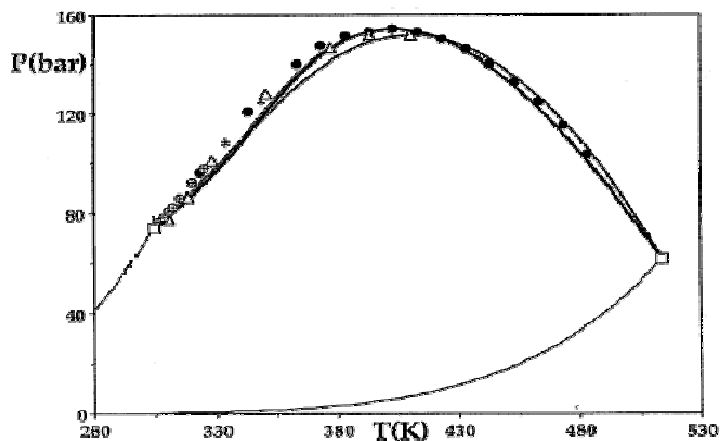
Elméleti alapok

## Fluid fázis viselkedése



Elméleti alapok

## Etil-alkohol - szén-dioxid állapotdiagram



Polishuk et al., *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 6485 (2001)

Elméleti alapok

## A kritikus paraméterek változása a módosító koncentrációjával

Koncentráció	acetón		metanol		etanol		n-butanol	
	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$p_c(\text{bar})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$p_c(\text{bar})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$p_c(\text{bar})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$p_c(\text{bar})$
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  $\text{CO}_2$ :  $T_c=31,3^{\circ}\text{C}$ ,  $p_c=73,8 \text{ bar}$

Gurdial et al. *In ACS Symposium Series*, **514**, 34-45 (1993)

Elméleti alapok



## Kémiai 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

Kémiai reakciók

## Alapfogalmak

Konverzió: 
$$X = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}}$$

Hozam: 
$$Y = \frac{n_p}{n_{A0}}$$

Szelektivitás: 
$$S = \frac{n_p}{n_{A0} - n_A}$$

## Reakciók szuperkritikus oldószerben

### Reakciókinetika



$$r = k \cdot c_A \cdot c_B$$

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

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

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

Kémiai reakciók

### Példa



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

k húszszorosára növekedett.

Johnston, K.P., Haynes, C., *AIChE J.*, 33, 2017 (1987)

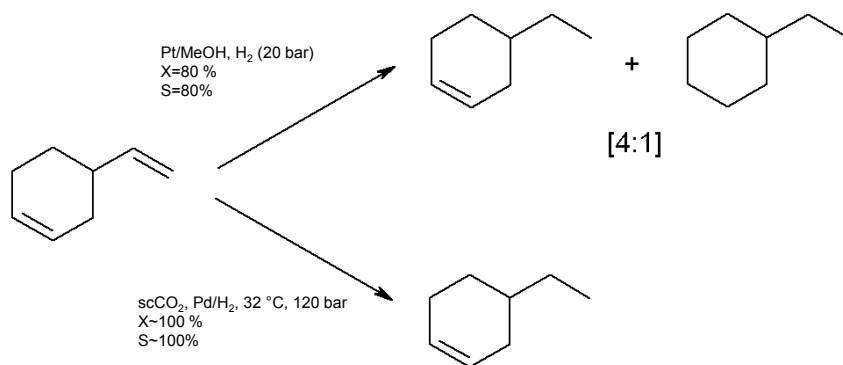
Kémiai reakciók

## Példák

- ◆ Szintézis (hidrogénezés)
- ◆ Polimerizáció
- ◆ Hidrolízis
- ◆ Pirolízis (termék: folyadék, gáz)
- ◆ Oxidáció (teljes vagy részleges)

Kémiai reakciók

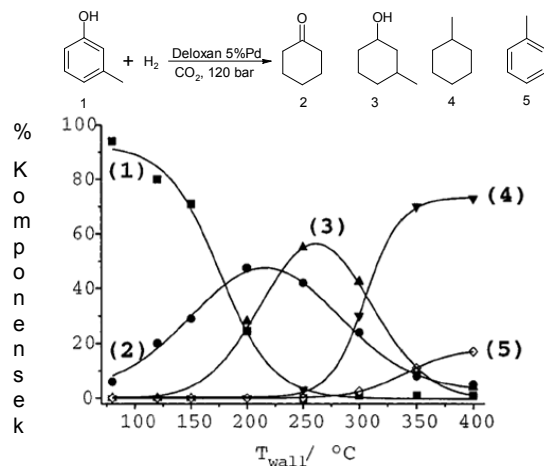
## Szelektív hidrogénezés (metil-alkoholban és szuperkritikus szén- dioxidban)



[www.nottingham.ac.uk/supercritical](http://www.nottingham.ac.uk/supercritical)

Kémiai reakciók

## m-krezol hidrogénezése: a hőmérséklet hatása a termékösszetételre

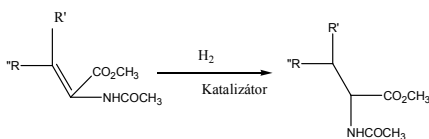


Hitzler et al., *Org. Process Res. Dev.*, **2**, 137 (1998)

Kémiai reakciók

## Enantioszelektív hidrogénezés

$\beta,\beta$ -diszubsztituált- $\alpha$ -enamidok hidrogénezése



Paraméterek: 40°C, 340 bar, H<sub>2</sub> 14 bar

Katalizátor:

[Rh((R,R)-Et-Duphos)(cod)][B(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]

Enantiomer felesleg (ee): (R-S)/(R+S)

ligandum	Enantiomer felesleg (%)		
	metanol	hexán	scCO <sub>2</sub>
R'=H, R''=H	98.7	96.2	99.5
R'=H, R''=Et	98.7	96.8	98.8
R'=H, R''=Ph	97.5	98.3	99.2
R'=H, R''=3,5-CF <sub>3</sub> Ph	93.2	96.6	91.9
<b>R',R''=ciklohexil</b>	<b>81.8</b>	<b>76.2</b>	<b>96.8</b>
<b>R'=Me, R''=Me</b>	<b>62.6</b>	<b>69.5</b>	<b>84.7</b>

Burk et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 8277 (1995)

Kémiai reakciók

## 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

Kémiai reakciók

## Polimerizáció

- ◆ **Polimerizáció monomer oldószerben**

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

- ◆ **Polimerizáció szuperkritikus szén-dioxidban**

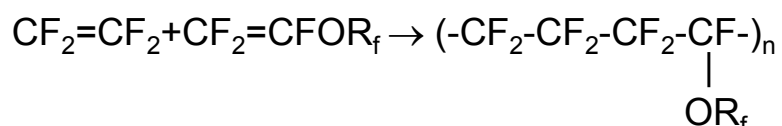
poli-tetrafluor-etilén ( $p < 350$  bar,  $T < 100$  °C  
TEFLON, DuPont)

Kémiai reakciók

## 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 oldószerből
- ◆ nagy tisztaságú: félvezetők, gyógyszeripar

Kémiai reakciók

## 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)
  - ◆ diszperziós polimerizáció (100 nm-10 μm)

Kémiai reakciók

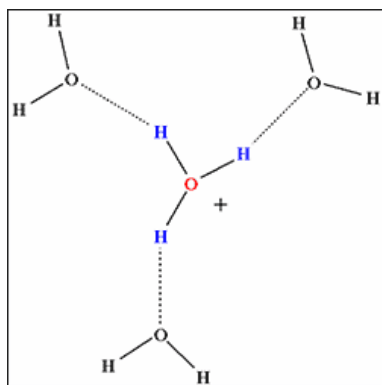
# Polimerizáció SC-CO<sub>2</sub>-ban

## Diszperziós polimerizáció

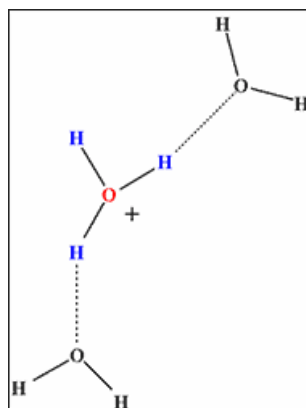
- ◆ metil-metakrilát
- ◆ 1-vinil-2-pirrolidon [felületaktív anyag:  
poli-(1,1-dihidro-perfluor-oktil-akrilát)]

Kémiai reakciók

## Szerkezet változás szuperkritikus vízben



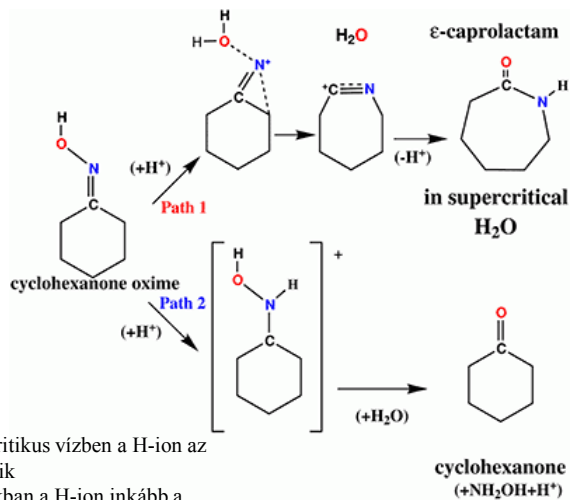
a) Folyadék



b) Szuperkritikus fluidum

Kémiai reakciók

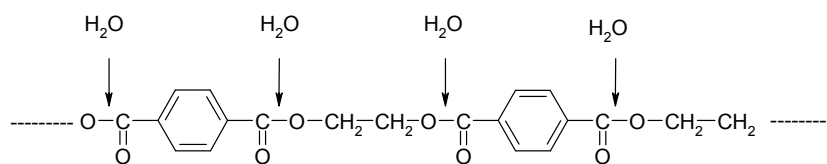
## Szintézis



- Path 1 szuperkritikus vízben a H-ion az oxigénhez kötődik
- Path 2 folyadékban a H-ion inkább a nitrogénhez kapcsolódik

Kémiai reakciók

## PET hidrolízis

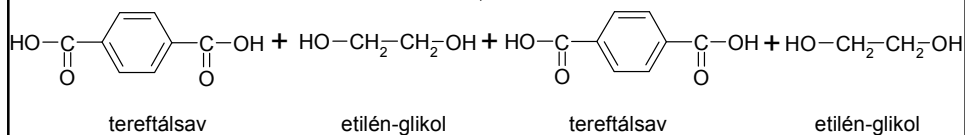


PET (polietilén-tereftalát)

T=420°C, Reakcióidő 30 min, Y=90%

Segédanyag hozzáadása nem szükséges

hidrolízis



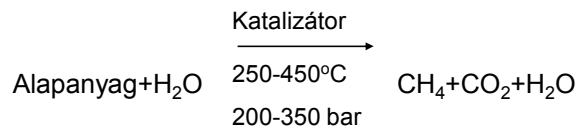
Sato et al., *Catalysis Today*, **111**, 297 (2006)

Kémiai reakciók



## Pirolízis

Elgázosítás vizes közegben



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

Sealock et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1535 (1993)

Kémiai reakciók

## Pirolízis

Alapanyag:	növény-	kukoricaszár napraforgó cirok tengeri hínár
	hulladék-	burgonya szőlőtörköly szennyvíziszap papíripari használt lúg csirkefeldolgozó hulladéka zselatinyártás hulladéka savó

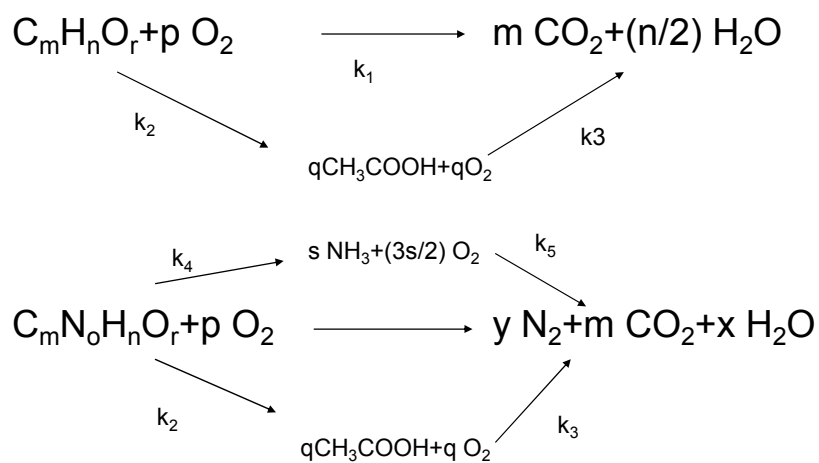
Kémiai reakciók

## Nedves oxidáció (Wet air oxidation: WAO)

- ◆ Oldott vagy szuszpendált szerves anyag oxidáció, ahol az oxidáló ágens levegő vagy tiszta oxigén.
- ◆ Oxidáció paraméterei  $T=150^{\circ}\text{C} - 320^{\circ}\text{C}$ , nyomás: 10 - 220 bar

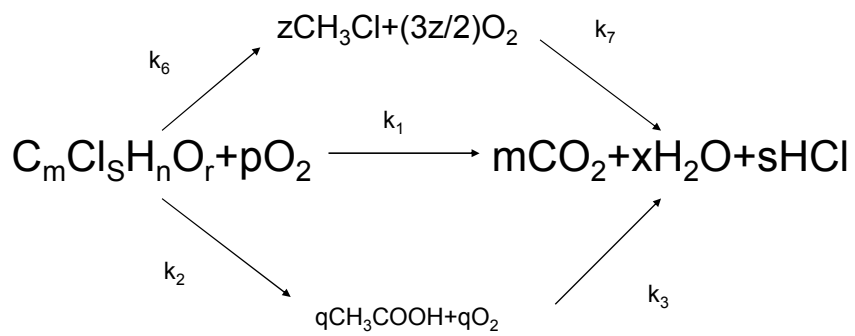
Kémiai reakciók

## Nedves oxidáció



Kémiai reakciók

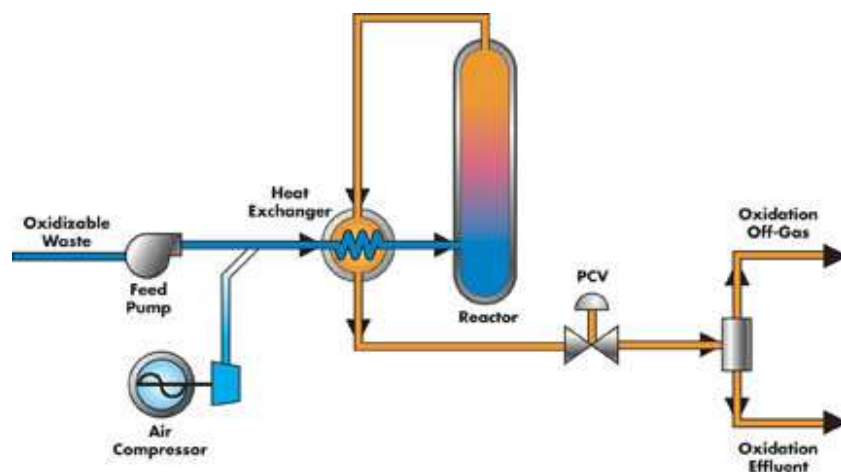
## Nedves oxidáció



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

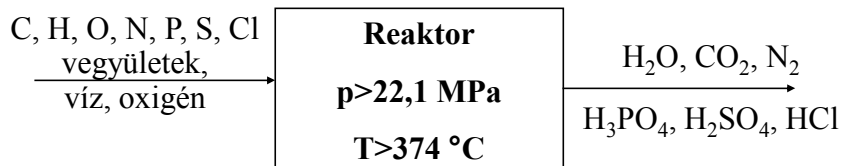
Kémiai reakciók

## Nedves oxidáció folyamatára



Kémiai reakciók

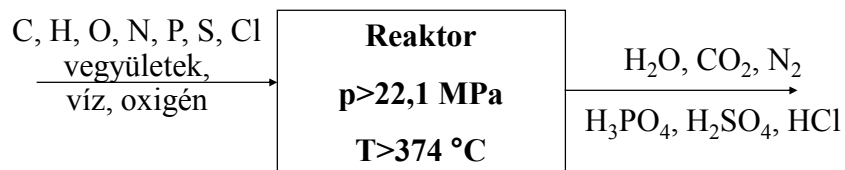
## Szuperkritikus vizes oxidáció



**Szerves anyagok:** peszticidek  
gyógyszerek  
oldószeresek  
festékek

Kémiai reakciók

## Szuperkritikus vizes oxidáció

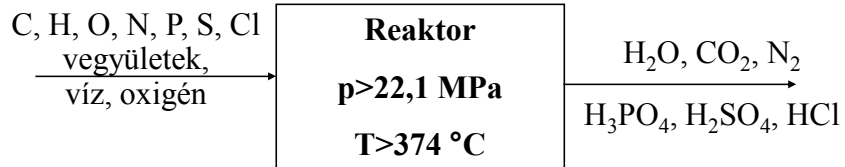


**Robbanó anyagok:** leszerelt hadianyagok  
pirotechnikai anyagok

**Szennyvíz:** textil- és papíripari szennyvizek  
gyógyszeripari szennyvizek  
fémipari (pl. forgácsolás)  
folyadékok

Kémiai reakciók

# Szuperkritikus vizes oxidáció

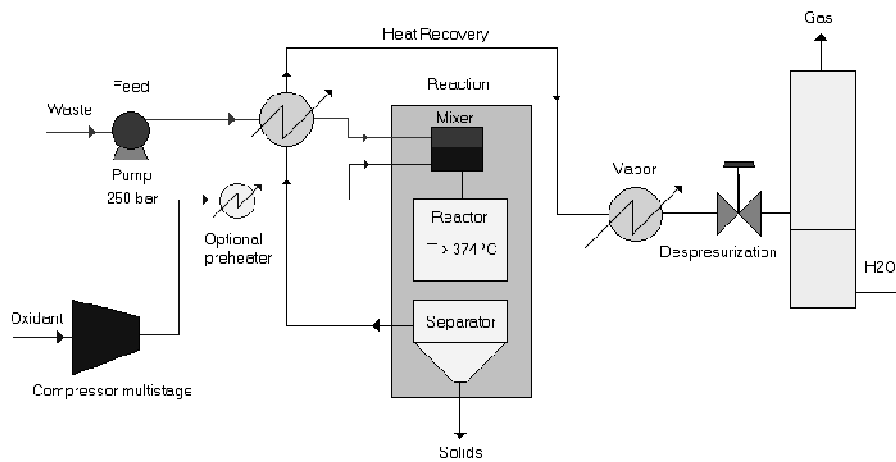


**Iszapok:** kommunális szennyvíziszap  
ipari szennyvíziszap

**Talaj szennyezések:** ásványolaj  
halogénezett szénhidrogének

Kémiai reakciók

# SCWO folyamatábra

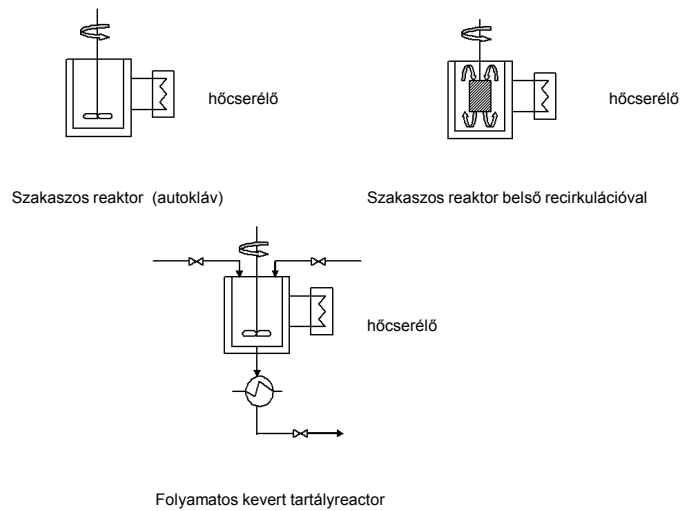


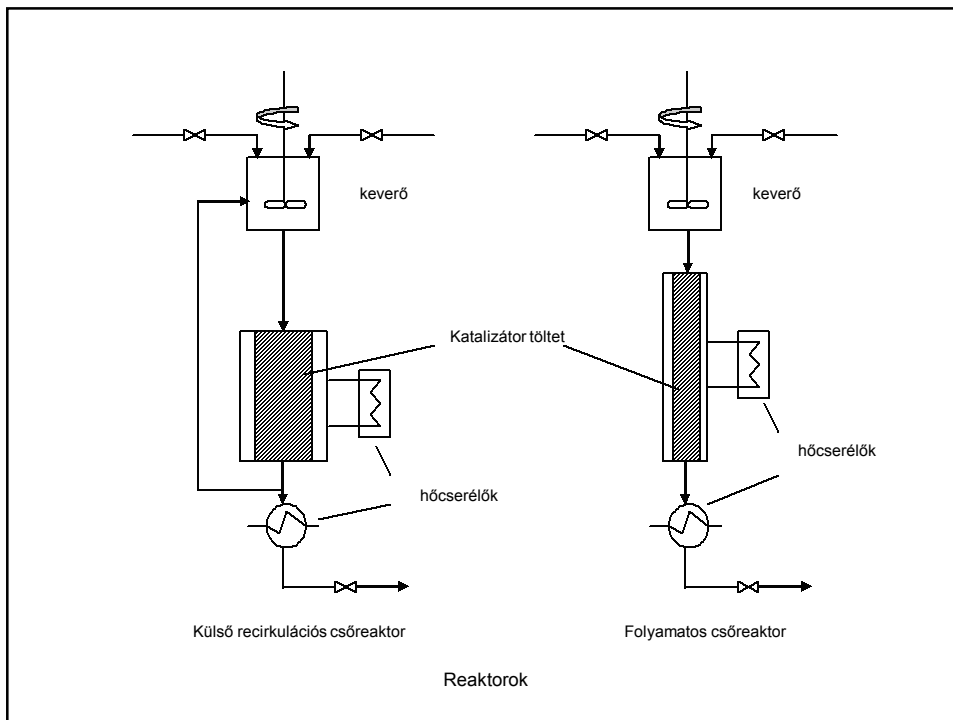
Kémiai reakciók

## Nedves oxidáció → Szuperkritikus vizes oxidáció

	WAO	SCWO
T (C°)	150-350	~ 400
p (bar)	20-200	220 <
t (min)	15-120	< 5
X (%)	75-90	99,99

## Reaktorok





## Középkori ágyú



Dardanelles Gun. Very heavy 15th-C bronze muzzle-loading cannon of type used by Turks in siege of Constantinople, 1453, showing ornate decoration.

Reaktorok

## Papin-fazék



**"Nouvelle  
Manière  
pour lever  
l'eau par  
la force du  
FEU  
mise en  
lumière  
par  
Denis Papin"  
(1697)**



Reaktorok



## I.C.I. etilén polimerizáció



9 litre reaction vessel, on trolley, in which the first ton of polyethylene had been produced by December 1938. (Sectioned). Designed in 1936 by W. R. D. Manning and S. G. Marshall of ICI (Alkali) Ltd., Northwich

Reaktorok



# Modern nagynyomású autoklávok

## Ernst Haage



<u>térfogat:</u>	50 l - 5000 l
<u>nyomás:</u>	max. 2.000 bar
<u>Hőmérséklet:</u>	max. 750°C
<u>Szerkezeti anyag:</u>	ötvözetek, hastelloy, incoloy, inconel tantál titán
<u>fűtés:</u>	Elektromos vagy olaj hőhordozó



Reaktorok

# Nagynyomású csőreaktor (UHDE)

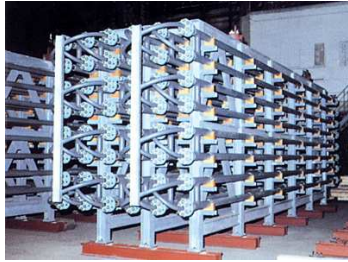
## Speciális csövek

- ◆ Acél olvasztás:  
ívkisüléssel elektromos  
kazánban
- ◆ Vákuum alatt  
gázmentesítés
- ◆ Korrózióknak ellenálló (20  
év) 1,6 mm vastag réz  
bevonat



Reaktorok

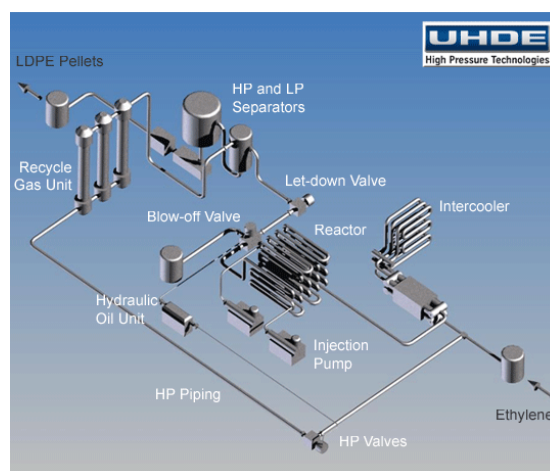
## UHDE csőreaktorok



Reaktorok

- ◆ **Petrolkémiai ipar számára**
- ◆ **Első reaktor (1955):**
  - 24 mm átmérő
  - 1600 bar
  - 10000 t/év
- ◆ **Napjainkban:**
  - 70-90 mm átmérő
  - 3600 bar-ig
  - 300000 t/év

## Polimerizációs reaktor (UHDE)



Reaktorok

# Szintetikus üzem

Thomas Swan Co. Consett, UK



Reaktorok



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

## WAO megvalósítások

*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.*



Kémiai reakciók

## SCWO

félüzemi reaktor Valladolid (Spanyolország)



Reaktorok

## Bluegrass Army Depot (USA)

50 t/nap, 2008



<http://www.ga.com/atg/APS/scwo/index.php>

## *Enzimkatalitikus reakciók szuperkritikus oldószerekben*

Várható előnyök:

- ◆ Szelektív katalizátorok (királis katalizátorok)
- ◆ Mérsékelt reakció körülmények
- ◆ A vízben nem oldódó apoláris komponensek szén-dioxidban jól oldódnak
- ◆ Az enzimek nem oldódnak a szén-dioxidban
- ◆ A szubsztrátum és a termék fracionált szeparációval elválasztható
- ◆ Az enzimek megújuló és biológiailag lebontható anyagok

Biokémiai reakciók

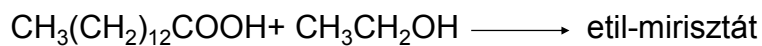
## *Az enzimek stabilitását és aktivitását meghatározó paraméterek*

- ◆ Víztartalom (víz aktivitás)
- ◆ Hőmérséklet
- ◆ Nyomás

Biokémiai reakciók

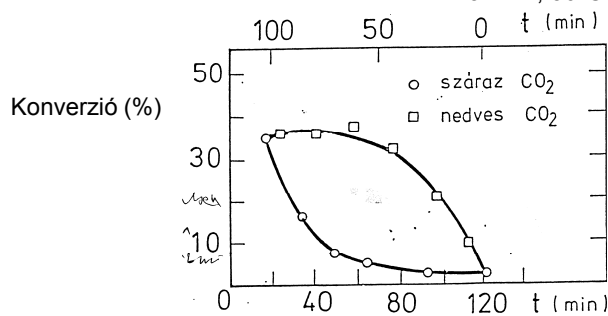
## A víztartalom hatása

Az enzimek kibírják a nyomást, ha kellő vízburokkal rendelkeznek.



LipozymeTM

12.5 MPA, 50°C



Perrut M., *Chem. Biochem. Eng. Q.*, **8**, 25 (1994)

Biokémiai reakciók

## Enzimkatalitikus kinetikus reszolválás

Michaelis-Menten sebességi egyenletek

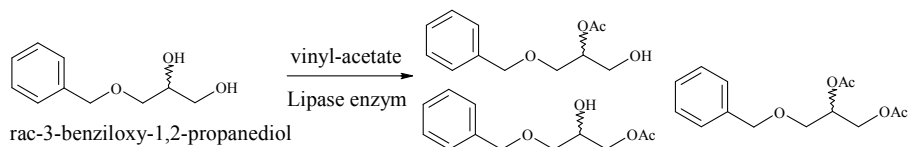
$$v_S = v_{S,max} \left( \frac{c_S}{K_{M,S}} \right) \frac{1}{1 + \frac{c_R}{K_{M,R}} + \frac{c_S}{K_{M,S}}} \quad v_R = v_{R,max} \left( \frac{c_R}{K_{M,R}} \right) \frac{1}{1 + \frac{c_R}{K_{M,R}} + \frac{c_S}{K_{M,S}}}$$

$v$	reakciósebesség
$v_{max}$	maximum reakciósebesség
$K_M$	Michaelis – Menten konstans
$c_R$ és $c_S$	az R és S enantiomerek koncentrációja

Enantioszelektivitás: 
$$E = \frac{v_{S,max}}{v_{R,max}} \cdot \frac{K_{M,R}}{K_{M,S}}$$

Biokémiai reakciók

## Az enzim kiválasztása



Enzim	X, %	ee <sub>diacetát</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

Biokémiai reakciók

## A szubsztrátum hatása

A 3-hidroxi-oktánsav-metilészter acilezése,  
 (LPS Amano, 40 °C, 120 bar, 20 h)

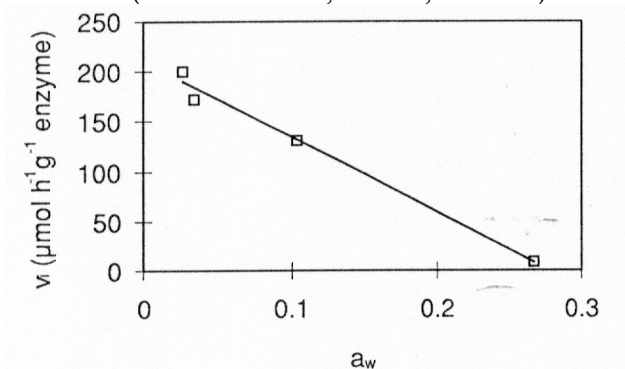
Substrate	ee (%)	X (%)	E
Sztiril-acetát	38	7	2.3
Izopropenil-acetát	60	10	4.3
Vinil-acetát	65	38	4.8

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

Biokémiai reakciók

## A víztartalom hatása

Átészterezés : (±)-mentol + izopropenil-acetát,  
(Esterase EP10, 50 °C, 100 bar)



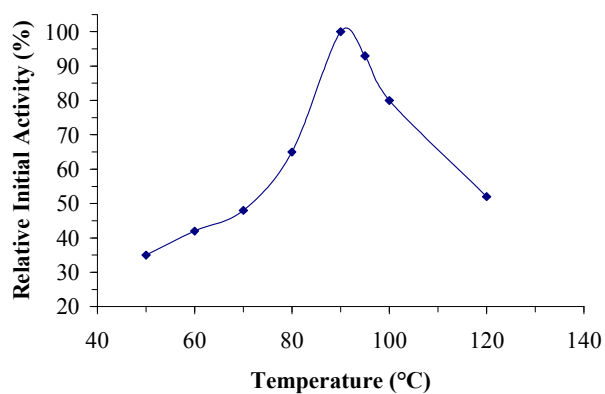
Michor et al. in Rudolph von Rohr, Ph., Trepp, Ch. (Eds): High Pressure  
Chemical Engineering, Elsevier, Amsterdam, 115 (1996)

Biokémiai reakciók

## A hőmérséklet hatása

Az ibuprofén észterezése etanollal, (Novozym 435, 150 bar)

A relatív  
enzimaktivitás a  
maximális  
reakciósebesség  
( $0.325 \text{ mmol h}^{-1} \text{g}^{-1}$ )  
%-ában



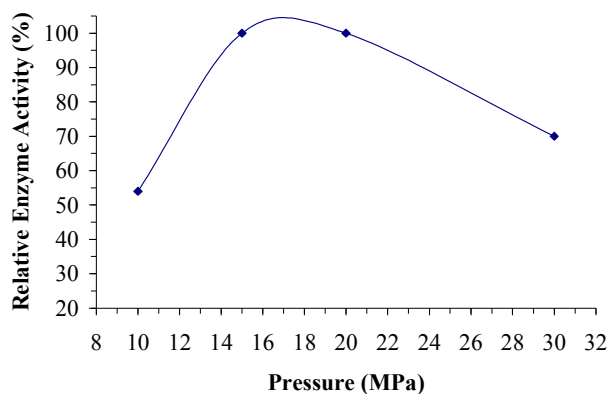
Overmeyer et al., *Biotechnol. Letters*, **21**, 65 (1999)

Biokémiai reakciók



## A nyomás hatása

1-fenil-etanol észterezése vinil-acetáttal, (Novozym 435, 60 °C)



Overmeyer et al., *Biotechnol. Letters*, **21**, 65 (1999)

Biokémiai reakciók

## Enzim reakciók szuperkritikus szén-dioxidban

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

◆ Lipáz (*Rhizomucor miehei*)  
olajsav+oleil-alkohol  $\xrightarrow{\text{CO}_2, \text{észterezés}}$  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

Biokémiai reakciók

## *Az enzimek alkalmazási lehetőségei*

- ◆ A zsírok és olajok átalakítása, értékes végtermékek előállítása
- ◆ Aromák, illatanyagok előállítása
- ◆ Enantiomerek előállítása

Biokémiai reakciók

*Thank you for your attention*

*Köszönöm a figyelmüket!*