

# A szuperkritikus szén-dioxid alkalmazásai

SZÉKELY Edit és SIMÁNDI Béla\*

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem (BME), Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék

A szén-dioxid oldószerként – és ekkor is csak apoláris oldószerként – viszonylag nagy nyomáson, jellemzően 80 bar felett (8 MPa) használható. A szükséges nyomás ellenére sok esetben versenyképes a szub- vagy szuperkritikus szén-dioxidos eljárás a modern iparban. A szuperkritikus oldószerek felhasználási területei között az extrakció, a kromatográfia, a kristályosítás és a reakciók a jelentősebbek. A szuperkritikus (sc) oldószerek előnye, hogy két független és jól szabályozható paraméterrel, a nyomással és a hőmérséklettel az oldószer tulajdonságai (és ezen keresztül oldóképessége, a diffúziós együttható értéke, az anyagátadási tényező stb.) változtathatóak, és ezért „finomhangolással” optimalizálhatóak a maximális szelektivitás és/vagy maximális hatékonyság elérése érdekében. Szén-dioxid ( $P_c = 73,8$  bar,  $T_c = 31$  °C) esetén a változtatható paraméterek közé szokás még venni a segédoldószer mennyiségét és minőségét, amit jellemzően 1-10 %-ban adnak a rendszerhez. Segédoldószer lehet pl. etanol de gyakran valamelyik reagens is segédoldószerként viselkedik, azaz növeli a többi komponens oldhatóságát. További meghatározó előny a hagyományos oldószerekkel szemben, hogy nyomáscsökkentés után az oldószerből a korábban oldott anyag kiválik, tehát ha a termék atmoszférikus nyomáson nem gáz (jellemzően folyadék vagy szilárd anyag) akkor a korábbi oldószer, a szén-dioxid, egyszerűen eltávozik a termékből. A szuperkritikus oldószerek (elsősorban szén-dioxid vagy víz) alkalmazását többnyire környezetvédelmi és/vagy hatékonysági szempontok indokolják, azonban nem elhanyagolható az sem, amikor új, korábban nem létező termék előállítására nyílik lehetőség. Ez utóbbi az oka a szuperkritikus mikronizáláshoz/kompozit képzéshez kapcsolódó kutatási terület dinamikus fejlődésének.

## Szuperkritikus fluidum extrakció

A szuperkritikus fluidum extrakció (SFE) nagyléptékben alkalmazott ipari eljárás, elsősorban az élelmiszeriparban. Legismertebb alkalmazásai közé tartozik a kávé és tea koffeinmentesítése, illetve a komló kivonat előállítása, de számos egyéb kinyerésnél is használják (szezámolaj, fűszerkivonatok kinyerése, növényvédőszer extrakciója hántolatlan rizsből stb.).<sup>1</sup>

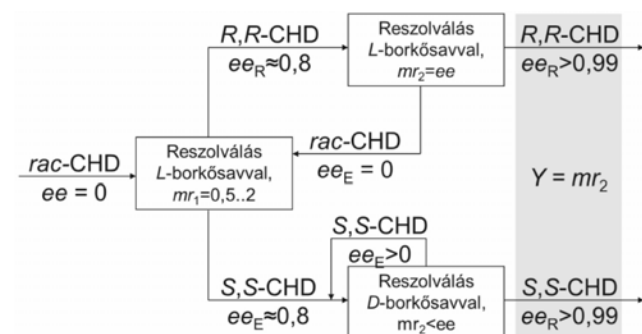
1. Táblázat. A hatóanyagok koncentrációja (tömegszázalékban kifejezve) barátcserje kivonatokban

	Rotundifurán	$\beta$ -szitoszterin	$\beta$ -amirin	Kasztcin
$\text{CO}_2$				
450 bar, 45 $\pm$ 5°C	1,62%	1,65%	0,91%	3,93%
etanol (96 V/V%)	0,47%	0,49%	0,34%	1,24%
Koncentráció arány	~3,5x	~3,5x	>2,5x	>3x
scCO <sub>2</sub> /EtOH				

\* email: simandi.vmt@chem.bme.hu

Ha a szuperkritikus extrakcióval biológiailag aktív komponenseket kívánunk kinyerni, az extraktum hatóanyagkoncentrációja többszöröse is lehet, mint az alkoholos kivonással elérhető töménység. A hatás megfigyelhető az 1. táblázatban a barátcserje, amely hagyományosan alkalmazott női hormonháztartásra ható gyógynövény, mintapéldáján.<sup>2</sup> A növény nagyszámú aktív komponense közül a  $\beta$ -szitoszterint, a rotundifuránt és  $\beta$ -amirint szokás kiemelni.

A szuperkritikus szén-dioxidos extrakció a növényi-, állati termékek feldolgozása mellett hasznos eszköze lehet a vegyiparnak, gyógyszeriparnak is. A szén-dioxidban a szerves oldószerek többnyire jól oldódnak, ezért poláris komponensek mellől a szerves oldószernyomokat el lehet távolítani szén-dioxiddal. A nagy polaritás különbséget használja ki enantiomerek elválasztására a BME-n kidolgozott resolválási eljárás is.<sup>3</sup> Első lépésben ekvivalensnél kevesebb resolválószerezettel szerves oldószerben elvégezzük a diasztereomer sóképzést miközben az oldószert teljesen lepároljuk. A kapott szilárd mintából megfelelően választott nyomású és hőmérsékletű szén-dioxiddal az enantiomereket kioldjuk. A sók jellemzően oldhatatlanok szén-dioxidban, ezért a diasztereomer só nem szennyezi az extraktumot, az extraktorban visszamarad. Az elérhető enantiomer tisztaság (ee) és resolválhatóság sok esetben függ az extrakciós paraméterektől (nyomás, hőmérséklet, felhasznált szén-dioxid mennyisége, extrakciós idő), azonban a királis megkülönböztetésért nem a szén-dioxid, hanem a resolválószerez a felelős. Egyes diasztereomerek esetében (pl. transz-1,2-ciklohexán-diol (CHD) borkősav komplexe) az elreagálatlan enantiomer kíméletes extrakciója után nyomás- és/vagy hőmérsékletemeléssel a diasztereomer in situ megbontható az atmoszférikus bomlási hőmérsékletenél jellemzően 10-40 °C-kal alacsonyabb hőmérsékleten. Ekkor a frakcionált szuperkritikus extrakciós eljárás raffinátuma a resolválószerez, ami közvetlenül újrafelhasználható, az egyes enantiomereket pedig a két egymást követő extrakciós lépés extraktumaiként nyerjük ki. A CHD esetében a módszer egyszerű ismétlésével tiszta enantiomereket állíthatunk elő (1. ábra).<sup>4-5</sup>



1. Ábra. Enantiomertiszta termékek előállítása transz-1,2-ciklohexán-diolból (CHD) két egymást követő frakcionált szuperkritikus extrakciós resolválási lépéssel. Az ábrán  $mr$  a resolválószerez és a CHD molarányát jelöli,  $ee$  az enantiomer tisztaság,  $Y$  a hozam.

### Kristályosítás/mikronizálás szuperkritikus szén-dioxiddal

A szuperkritikus szén-dioxid alkalmas szűk, szabályozott szemcseméret eloszlású, kívánt morfológiájú szemcsék, kristályok, gyakran kompozitok előállítására.<sup>6</sup> Három alapvetően különböző technika ismert.

A kicsapás (RESS= Rapid Expansion of Supercritical Solutions) során a mikronizálandó anyagot teljes mértékben fel kell oldani szén-dioxidban (vagy szén-dioxid és segédoldószer elegyében). A homogén oldatot fűvókán vagy szelepen keresztül egy kisebb nyomású térbe vezetve az oldat hirtelen jelentősen túltelítetté válik (mert a szén-dioxid oldóképessége a nyomás csökkentésével töredékére csökken), ezért kisméretű (<1 µm) kristályok keletkeznek. A nyomás (azaz a túltelítettség) szabályozásával meghatározott átlagos szemcseméretű és szűk szemcseméret eloszlású kristályok állíthatók elő. A módszer hátránya, hogy csak szén-dioxidban jól oldódó komponenseknél célszerű alkalmazni, és még ekkor is a feldolgozott anyag tömegének több-százszorosa is lehet a szén-dioxid felhasználás.

Olvadék mikronizálása (PGSS = Particles from Gas Saturated Solutions) során jelentős mennyiségű szén-dioxid oldódik bele az olvadékba (gyakran a szén-dioxid nyomás hatására olvad meg adott hőmérsékleten a mikronizálandó anyag, ez az ún. olvadáspont-csökkenés). A szén-dioxiddal telített olvadékot fűvókán keresztül engedjük a kisebb nyomású (jellemzően atmoszférikus) kristályosítóba, ahol az adiabatikus expanzió során megtörténik a szemcsképződés. Az újabb kutatási eredmények szerint a nyomás és hőmérséklet mellett a fűvókából kilépő jet geometriai viszonyai is meghatározóak az átlagos szemcseméret és morfológia szempontjából. PGSS és rokon eljárásokkal kompozitokat (30-60% folyadékartalmú szilárd anyagokat, vagy polimermátrixszal szabályozott kioldódású gyógyszerhatóanyagokat), illetve viszonylag kis (10-100 µm) jellemző szemcseméretű polimereket lehet gyártani, a módszert alkalmazzák azonban pl. zsírszegény kakaópor előállítására is.<sup>7</sup>

Az antiszolvens eljárások (GAS = Gas AntiSolvent precipitation, SAS = Supercritical AntiSolvent precipitation) kifejezetten poláris, szén-dioxidban nem, vagy csak nagyon rosszul oldódó komponensek feldolgozására használhatóak, amelyek azonban valamely szén-dioxiddal elegyedő szerves oldószerben jól oldódnak. Az eljárás azon alapszik, hogy a szén-dioxid beleoldódik az eredeti (szerves) oldószerbe, amiben a kristályosítandó anyagot feloldottuk. A nagymennyiségű szén-dioxid hatására a folyadékfázis (csepp) oldóképessége pillanatszerűen töredékére csökken, emiatt az oldat jelentősen túltelítetté válik és megképződnek a kristályok. A módszer leginkább a gyógyszeripar számára lehet ígéretes, hiszen bár szerves oldószerek felhasználását is igényli, gyakran lehetséges a morfológia szabályozása is. A GAS és SAS módszer resolválás során is előnyös lehet a diasztereomer sók pillanatszerű kicsapására, elválasztására. Azt találtuk, hogy a nyomás hatása a termék enantiomertisztaságára rendkívül nagy lehet: cisz-permetrinsav resolválásakor R-fenil-etil-amin resolválószerrel metanol oldószerből GAS módszerrel (rögzített koncentrációk mellett) 120 bar alatt

jó termeléssel, de racém diasztereomer só kristályosodik ki, 130-170 bar között a só enantiomer tisztasága 85-95%, 170 bar felett viszont nem képződik só.<sup>8</sup> Az eljárás reményeink szerint a diasztereomer só képzésén alapuló resolválások esetében alkalmazható, ha a racém vegyület oldódik szén-dioxidos elegyoldószerben és a kinetikus kontroll a kedvező. A kristályosítás műveleti ideje rövid: a fél-folyamatos eljárásban a kristályosodás pillanatszerűen lejátszódik, az időigény a mosási szakasszal együtt is sokkal rövidebb, mint a hagyományos eljárások esetében.

### Egyéb jelenlegi, illetve potenciális alkalmazások

A cikk kereteit meghaladja, hogy szén-dioxidot, mint reakcióoldószerét bemutassuk. A szakirodalomban ezres nagyságrendű a szuperkritikus szén-dioxidban végzett homogén-, heterogén-, vagy biokatalitikus reakciókkal kapcsolatos publikációk száma, számos összefoglaló munka is megjelent. Reakciók szempontjából azt a lehetőséget tartjuk legfontosabbnak, hogy előnyösen kapcsolható az optimalizált reakció és az elválasztás, ha az oldószer szuperkritikus szén-dioxid.<sup>9</sup> Teflonyártásnál ipari léptékben is kihasználják már a szelektív oldóképesség előnyeit (jobb minőségű, homogénebb termék keletkezik), miközben a gyártás környezeti hatásait is jelentősen lecsökkentették.<sup>10</sup> Polimerfeldolgozás során a szén-dioxid alkalmas a polimerolvadék viszkozitásának csökkentésére az extrúzió alatt.

A környezetterhelés csökkentése, vagy a műveleti idő redukálás számos más alkalmazás mozgatórugója is. Ha az építőipari faanyag gombaellenes szerekkel való impregnálását szuperkritikus szén-dioxidban végzik, akkor a megnövekedett diffúzió miatt a folyamat időigénye lecsökken, míg a hatásossága megnő. További előny, hogy az impregnálószer a szén-dioxidból a nyomáscsökkentés során teljes mértékben vissza lehet nyerni.<sup>11</sup> Újabb, félüzemi méretig már igazolt eljárás a bőr szén-dioxiddal elősegített cserzése, amely magas minőségi követelményeknek megfelelő bőr előállítását teszi lehetővé, míg a króm(III)-sókkal szennyezett szennyvíz mennyisége a töredékére csökken.<sup>12</sup> Tisztítási folyamatokban a szén-dioxid hatékony zsírmentesítő hatását használhatjuk ki (alkatrészek-,<sup>13</sup> implantátumok<sup>14</sup> tisztítása, vegytisztítás<sup>15</sup>), míg elválasztásokban a szabályozható oldóképességét (aerogél előállítás,<sup>16</sup> kromatográfia<sup>17</sup>...) avagy éppen a viszkozitás csökkentő hatását (ásványolaj kinyerés,<sup>18</sup> ionos folyadékok<sup>19</sup>).

### Összefoglalás

A szuperkritikus szén-dioxid alkalmazási területei folyamatosan bővülnek. Az alkalmazandó nyomás egyes iparágak számára teljesen elfogadott, míg más területeken, ahol az atmoszférikus üzemeltetés általános az alkalmazás korlátja lehet. A 70-es évektől egyre intenzívebben folyó kutatási, fejlesztési munka eredményeképpen általánosan elmondható, hogy a szuperkritikus szén-dioxid hatékonyan alkalmazható többek között apoláris oldószerek kiváltására, diffúzió kontrollált folyamatok felgyorsítására, mint szelektív extrahálószer, termék kicsapására pl. bizonyos molekulatömeg elérésekor, mikronizálás, kompozitok

előállításakor és egyre gyakrabban új, különleges minőségű termékek előállításánál is.

A kapcsolódó kutatómunkát támogatta az OTKA (K 108979), EU FP7 Marie Curie program (DoHip - PITN-GA-2012-316959) és az MTA a Bolyai János Kutatási Ösztöndíjon keresztül (Sz.E).

### Hivatkozások

1. Simándi, B.; Sawinsky, J. *Olaj Szappan Kozmetika* **2002**, *51*, 3.
2. Cossuta, D.; Simándi, B.; Vagi, E.; Hohmann, J.; Prechl, A.; Lemberkovics, É.; Kery, A.; Keve, T. *J. Supercrit. Fluids* **2008**, *47*, 188.
3. Fogassy, E.; Ács, M.; Szili, T.; Simándi, B.; Sawinsky, J. *Tetrahedron Letters* **1994**, *35*, 257.
4. Székely, E.; Simándi, B.; Illés, R.; Molnár, P.; Gebefügi, I.; Kmecz, I.; Fogassy, E. *J. Supercrit. Fluids* **2004**, *31*, 33.
5. Székely, E.; Bánsághi, G.; Thorey, P.; Molnár, P.; Madarász, J.; Vida, L.; Simándi, B. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 9349.
6. Simándi, B.; Székely, E. *A szuperkritikus oldószerek alkalmazási lehetőségei a gyógyszeriparban, Szuperkritikus Oldószerek Műveleti és Analitikai Alkalmazása '12*. Budapest, Magyarország, **2012.05.24**
7. Kareth, S.; Weidner, E. *Powderous composites by high pressure spray processes. From supercritical fluids to the smallest praline in the world, Szuperkritikus Oldószerek Műveleti és Analitikai Alkalmazása '12*. Budapest, Magyarország, **2012.05.24**
8. Bánsághi, Gy.; Lőrincz, L.; Székely, E.; Szilágyi, I.; Madarász, J.; Simándi, B. *Crystallization and resolution of cis-permethric acid with carbon dioxide antisolvent, 6th Int. Symp. on High Pressure Processes Technology*, Belgrád, Szerbia, **2013.09.08-12**.
9. Utczás, M.; Székely, E.; Tasnádi, G.; Monek, E.; Vida, L.; Forró, E.; Fülöp, F.; Simándi, B. *J. Supercrit. Fluids* **2011**, *55*, 1019.
10. Mawson, S.; Johnston, K. P.; Combes, J. R.; DeSimone, J. M. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3182.
11. Kjellow, A.W. *Supercritical Wood Impregnation*, Phd értekezés, Koppenhága, Dánia, **2010**.
12. Renner, M.; Weidner, E.; Geihlsler, H.; Heinen, T. *Free of water tanning – intensified by CO<sub>2</sub> - Parameter and Scale up study, 13th European Meeting on Supercritical Fluids*, Hága, Hollandia, **2011.10.9-13**.
13. Weibel, G.L.; Ober, C.K. *Microelectron. Eng.* **2003**, *65*, 145.
14. Ellis, J.L.; Titone, J.C.; Tomasko, D.L.; Annab, N.; Deghani, F. *J. Supercrit. Fluids* **2010**, *52*, 235.
15. Iliff, R.J.; Mitchell, J.D.; Carty, D.T.; Latham, J.R.; Kong, S.B. *USP* **5,412,958** (1995).
16. Czakkel, O.; Székely, E.; Koczka, B.; Geissler, E.; László, K. *Micropor. Mesopor. Mat.* **2012**, *148*, 34.
17. Taylor, L.T. *J. Supercrit. Fluids* **2009**, *47*, 566.
18. Fayer, J. F. (ed.) *Enhanced oil recovery*, Elsevier: Hollandia, **1981**.
19. Keskin, S.; Kayrak-Talay, D.; Akman, U.; Hortacsu, O. *J. Supercrit. Fluids* **2007**, *43*, 150.

### Applications of supercritical carbon dioxide

From the various industrial applications and possible future applications of supercritical carbon dioxide (scCO<sub>2</sub>) some selected examples are described in this paper. The use of carbon dioxide is especially advantageous as a selective and environmentally benign extractive agent, as a selective antisolvent, in micronization, in preparation of composites or, especially in the last decade, for development of novel products of improved properties opening new markets. Supercritical fluid extraction (SFE) is the typical method in the decaffeination of tea or coffee and the extraction of hops. Large SFE plants are operated in the Far East for sesame oil extraction, and all around the world seasonal herbs and spices are extracted in several multipurpose plants. Additionally, a wide range of other extraction processes were demonstrated in research laboratories including separation of enantiomers based on diastereomeric salt formation followed by SFE step(s), developed at BME. Direct and antisolvent micronization processes employing

scCO<sub>2</sub> might be interesting for pharmaceutical, polymer, food and fragrance industries. The three basic types of micronization shortly described in this paper are capable of producing solid products of small to large molecules of various polarity with controlled average particle sizes, narrow particle size distributions; the shape of the particles or the morphology of the crystals might be also adjusted. All these factors, or others like enantioselectivity of antisolvent based precipitation of diastereomeric salts, are controlled directly by pressure, temperature and composition of the media. A common trait of these technologies is that they are operated at elevated pressures (typically above 80 bar) – which is well accepted at certain industrial sectors while uncommon in others – but close to ambient temperatures (typical temperature range is 35-90 °C). As a result of the intensive worldwide research from the 1970s it can be concluded that scCO<sub>2</sub> can be efficiently applied for the replacement of apolar organic solvents, for separation purposes and for the intensification of diffusion controlled processes.