

Oldószer, reagens vagy kicsapószer: a szuperkritikus szén-dioxid változatos felhasználási lehetőségei

MTA Doktori Értekezés Tézisei

Székely Edit



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar

Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék

2019

Bevezetés

A kritikus ponthoz közel az anyagok különleges tulajdonságokkal rendelkeznek. Ez felhasználható arra, hogy eddig nem létező termékeket alkossunk meg, vagy hatékonyabban végezhessünk el egy elválasztási vagy szintetikus feladatot, esetleg csökkentjük a szerves oldószer felhasználását [1]. A kritikus pont (nyomás és/vagy hőmérséklet) alatt szubkritikus, míg efelett 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 alacsony, és a diffúzió gyors. Mindezek előnyösek 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. Ekkor is elsősorban az apoláris, mérsékelt molekulatömegű komponensek oldódnak jól szén-dioxidban, bár vannak kivételek, mint pl. a fluorozott [2] polimerek. Az etanolt elterjedten használják adalékoldószerként a szén-dioxid polaritásának növelésére, extrakciós technikáknál max. 15 %-ban [3]. Szuperkritikus fluidum kromatográfia mozgófázisaként rendszeresen valójában szubkritikus elegyet használnak. A szén-dioxid módosítójaként nemcsak az etanol, hanem szinte bármilyen jellemző kromatográfias oldószer alkalmazható. A szub- és szuperkritikus víz alkalmazásai az utóbbi évtizedben egyre intenzívebben kutatott területekké váltak, a részleges és teljes oxidációtól [4] a biomassza cseppfolyósításon vagy elgázosításon [5], az extrakción [6] keresztül a nanoméretű fénoxidok [7] folyamatos előállításáig számos területen bizonyultak hatékonyak. Egyéb szub- és szuperkritikus oldószereket alkalmaznak az olajiparban [8] (C3-C5 frakciók), vagy a polimeriparban (monomerek és elegyeik) [2] egy-egy célfeladat megoldására, de ezek nem tekinthetők általánosan elterjedtnek.

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-eloszlású termék, illetve kisebb környezetterhelés vagy energiaigény. Az értekezésemben azokat az új tudományos eredményeket foglalom össze, amelyek hozzájárulnak a szuperkritikus szén-dioxid oldószerként, reakcióközegként, reakciópartnerként illetve kicsapószerként való alkalmazásakor kísérletesen tapasztalt jelenségek elméleti hátterének megértéséhez.

Módszerek

A kísérletes kutatási munka során számos mérési módszert kidolgoztunk a kutatás igényeinek megfelelően és változatos feladatokra alkalmas eszközparkot hoztunk létre. Az alkalmazott mérési módszerek több-kevesebb pontossággal és részletességgel az irodalomban megtalálhatóak, azonban a berendezések a kereskedelmi forgalomban nem, vagy csak módosításokkal használhatóan kaphatóak. A nemzetközi irányzatnak megfelelően törekedtem arra, hogy a kutatáshoz szükséges minden berendezés rendelkezésre álljon, lehetőség szerint moduláris, a kísérletek megvalósításához szükséges mértékben testreszabható kivitelben. A változtatható térfogatú fázisegyensúly mérő látóüveges cella 75 MPa nyomásig, a többi egyedi kialakítású berendezés (kb. 12 ml belső térfogatú látóüveges és kb. 36 ml belső térfogatú autoklávok, ezek szakaszos és folyamatos kevert tartályreaktorként illetve kristályosítóként is használhatóak; 2-30 ml térfogatú egy vagy több oszlopból álló töltött oszlopos rendszereket impregnálásra, extrakcióra valamint katalitikus reakciók során) jellemzően 20 illetve 30 MPa nyomásig használható.

A kutatás fontosabb eredményei

Az értekezésemben a szuperkritikus szén-dioxidot három szerepkörben mutatom be: oldószerként, reagensként és kicsapószerként. A változatos tématerületeket összekapcsolja a szuperkritikus szén-dioxid alkalmazásán felül az is, hogy mindhárom esetben rezolválásra is használható a szén-dioxid, és ezek a királis vegyületekhez kapcsolódó kutatások az elmúlt 15 évi kutatási munkám során hangsúlyosak voltak.

Az egyedi kísérletes kutatási céloknak megfelelően kialakított berendezéseket változatos, együttműködésben végzett kutatási feladatok megoldásában, kutatási kérdések megválaszolásában használtuk fel. A szuperkritikus szén-dioxidban a folyadék halmazállapotú közegeknél tapasztalhatónál gyorsabb diffúzió alapuló módszert dolgoztunk ki *egyfalú szén nanocsövek* belső üregének célmolekulákkal való hatékony, szobahőmérsékletű, így termikus degradációt és polimerizációt nem okozó megtöltésére (fullerén, koronén, Eukomplex). Bebizonyítottuk, hogy *aerogélek* szárítása - azaz a pórusokból az oldószer eltávolítása - során a teljes folyamat alatt szuperkritikus állapotú szén-dioxidos extrakció előnyösebb, mint az először folyadék, majd a szerves oldószer lecserélése után szuperkritikus szén-dioxiddal való mosás. A teljes folyamat során szuperkritikus szén-dioxiddal végzett extrakció elhanyagolható gélzsugorodást, és nagyobb fajlagos felületű gél eredményez, rövidebb a műveleti időigény is. Az előnyös megoldás oka szintén a szuperkritikus oldószerben való nagyobb diffúziós sebesség, illetve az, hogy a gél belsejében visszamaradó csekély mennyiségű oldószer nem okoz a nyomáscsökkentés során fázissztérválást. Magas hőmérsékletű (150 °C-ig), hosszú idejű (akár 4 hét), mintavételezésre is alkalmas berendezésekkel kísérletesen bizonyítottuk, hogy *a szén-dioxid geológiai tárolása* során jellemző körülmények között egyes ásványok, elsősorban a kalcit, beoldódása jelentősebb mértékű, mint azt a geológiai modellek korábban előre jelezték, valamint a fedőkőzetekben a gáztömörségért is felelős agyagásványokból a minor ionok oldatba kerülése számottevő, amit a geológiai modellépítés során figyelembe kell venni. Továbbá *előállítottunk imidazóliumkation-alapú ionos folyadékokból* termodinamikailag az ismert 2-es helyzetű szén-dioxid adduktnál stabilabb, de csak nagy CO₂ koncentráció és magasabb hőmérséklet (>80 °C) esetén képződő 4-es helyzetű szén-dioxid adduktokat. Ezzel hozzájárultunk ezen ionos folyadékok szén-dioxid jelenlétében tervezett alkalmazásai során várhatóan fellépő reakciók megértéséhez.

A szuperkritikus szén-dioxidot oldószerként sikeresen alkalmaztuk oldószerből vákuumbepárlással készített diasztereomer só mellől az elreagálatlan enantiomerkeverék extrakciójára, amely során elsőként kombináltuk a *holland rezolválást* szuperkritikus szén-dioxidos extrakcióval, és elsőként mi derítettük

fel a kis mennyiségben adagolt akirális amin hatását a rezolválásra a teljes rezolválószer mólarány tartományban. Megfigyeltük, hogy míg mólekvalens rezolválószer mennyiségnél az akirális additív hatása kedvezőtlen, addig 0,7-es mólarány alatt a jelenléte előnyös.

Az [(1-feniletil)ammónium]-[2-(4-izobutilfenil)propanoát] példáján az irodalomban elsőként mutattuk be, hogy *diasztereomer sóképzési reakció lejátsszódik szuperkritikus szén-dioxidban* mint egyedüli oldószerben (ún. *in situ* sóképzés), és több rezolválási rendszer szisztematikus vizsgálatával megállapítottuk, hogy a nyomás és hőmérséklet hatással van a reakciósebességre (önmagában és az oldhatóság befolyásolásán keresztül egyaránt), az egyensúlyi diasztereomer összetételre a sóban, illetve az oldóképességen keresztül a só stabilitására és a sóképzést követő extrakciós lépés hatékonyságára is. Ezért ezen paraméterek optimalizálása elengedhetetlen a hatékony rezolváláshoz. Felfedeztük, hogy egyes primer amin rezolválószerekből (1-feniletán-1-amin, 2-amino-2-feniletán-1-ol) szuperkritikus szén-dioxidban kvantitatív módon előállítható két molekula rezolválószerből és egy molekula szén-dioxidból álló ammónium-karbamát típusú só, amik új, jól tárolható, stabil rezolválószer. Feltételeztem, hogy az *in situ* diasztereomer sóképződés köztitermékei is ezen ammónium-karbamát sók, amit indirekt módon igazoltunk.

A *diasztereomer sók szuperkritikus szén-dioxidos kicsapásához* kapcsolódóan bemutatott eredmények átfogó képet adnak a változtatható, beállítható műveleti paraméterek (nyomás, hőmérséklet, szerves oldószer koncentrációja, látszólagos sókoncentráció) hatásáról. A felderített hatások illeszkednek a hagyományos kristályosításon alapuló rezolválások vizsgálatán alapuló tudáshoz (pl. a rezolválószer mólarányának hatása) és a - szuperkritikus - kicsapásos kristályosítás területén elérhető tudáshoz is (az oldóképesség csökkentése növeli a hozamot), azonban a két terület egyedi ismereteinek összegén túlmutat és ezzel korábban nem fellelhető ismeretekkel gazdagítja a szakirodalmat. A szuperkritikus szén-dioxidról azt tartják, hogy sókat nem old, de az eredményeink azt mutatják, hogy kismértékben sóként, illetve disszociált formában is oldatba kerülnek a diasztereomer sók. A vizsgált paraméterek mindegyike esetében többnyire találtunk olyan kritikus értéket (tartományt)

amelyen belül a rezolválás kiemelkedő hatékonyságú, míg a tartományon kívül nem megvalósítható. A működési tartományon belül a hozam jól leírható az oldhatósági viszonyok figyelembevételével, például az *oldhatósági paraméter modell* használatával, így optimalizálásra jól használható, ezzel a szükséges kísérletszámot jelentősen csökkenteni lehet.

Elsőként dolgoztuk ki és vizsgáltuk részletesen a diasztereomer sók illetve az enantiomerkeverékek (szkalemikus elegyek) szuperkritikus szén-dioxid kicsapószer segítségével történő átkristályosításán alapuló enantiomerkeverék tovább tisztítási módszert. Szintén elsőként figyeltük meg az *enantiomerek önszerveződését* szuperkritikus szén-dioxid jelenlétében, amely felhasználható enantiomertiszta termékek előállításához nem racém kiindulási anyagból.

Enantiomertiszta termékek előállítására alkalmas *enzimkatalizált reakciókhoz* reaktorrendszert is terveztünk és a működését demonstráltuk mind szakaszos, mind félfolyamatos és folyamatos üzemeltetésű reaktorokban. A szakaszos eredmények alapján jól alkalmazható módszert dolgoztam ki a folyamatos reaktor tervezésére, és a szükséges átlagos tartózkodási idő becslés helyességét a *transz-ciklohexán-1,2-diol* konszekutív acilezésének példáján bemutattuk. Mivel az kinetikus rezolválások során, ideértve az enzimkatalizált kinetikus rezolválásokat is gyakran nem a királis katalízis szelektivitása jelenti a legnagyobb nehézséget, hanem a hasonló fizikai-kémiai jellemzőkkel rendelkező enantiomertiszta termékek elválasztása, megoszlási hányados mérésén alapuló módszert dolgoztunk ki kapcsolt enzimkatalizált rezolválás után lépésenkénti nyomáscsökkentésén alapuló *termékeltválasztásra*. Az 1-feniletanol kukoricacsíraolaj segítségével történő rezolválását *Candida antarctica* B enzim segítségével végeztük el, és a termékeket frakcionált nyomáscsökkentéssel sikeresen elválasztottuk. A megtervezett és megvalósított rendszer az irodalomban elérhető hasonló megvalósításoknál lényegesen hatékonyabb.

A doktori értekezés tézisei

Az értekezésben bemutatott eredmények tömör összefoglalását a tézisek tartalmazzák. A bemutatott kutatómunka számos, a kutatócsoportomhoz tartozó valamint más intézményekben dolgozó kiváló kutató részvételével született,

azonban az alábbiakban bemutatott eredmények az én következtetéseim, és a tézisek a munkabizottsági vitán elhangzottaknak megfelelően egyesszám első személyben kerültek megfogalmazásra. A tézis után a megállapítást tartalmazó saját publikációt adtam meg.

1. Elsőként valósítottam meg diasztereomersó-képzést és a sóképzést követő extrakciós elválasztást tiszta szuperkritikus szén-dioxidban. Ez az ún. *in situ* rezolválás. Az ibuprofen – 1-feniletán-1-amin, az ibuprofen – 2-amino-2-feniletán-1-ol, a *cisz*-permetrinsav - 1-feniletán-1-amin, *cisz*-krizantémsav – 2-(benzilamino)bután-1-ol sikeres és számos egyéb, sikertelen rezolválási rendszer *in situ* rezolválásának összehasonlító értékelése során az alábbi általánosítható megállapításokra jutottam:

1/a. A szükséges reakcióidő a komponensek oldhatóságától függően óra – hét időtartamban változik. [D1-2]

1/b. Az alkalmazott szén-dioxid nyomása hatással van a diasztereomer sók egyensúlyi arányára. Több esetben kritikus nyomásértéket figyeltünk meg 10-22 MPa nyomástartományban, amely körül a szelektivitás ugrásszerűen változik. A vizsgált 35-55°C hőmérséklettartományban a hőmérséklet diasztereomer tisztaságra gyakorolt hatása sokkal kisebb mértékű, mint a nyomásé. Új rendszer vizsgálatakor nem elegendő egy nyomáson előkísérleteket végezni, hanem a teljes műszakilag reális nyomástartományban egyenletesen elosztott 3-4 kísérleti tesztbeállítást javaslok. [D1-2]

1/c Rezolválószerként alkalmazott primer aminok esetében a diasztereomer sóképzési reakció karbamát köztitermék képződésén keresztül játszódik le, amely keletkezése a sebesség meghatározó lépés. Új, jól tárolható és hatékony karbamát só típusú rezolválószer az $\{(R)\text{-}1\text{-feniletil}\}\text{ammónium}\}\text{-}\{N\text{-}[(R)\text{-}1\text{-feniletil}]\text{karmamát}\}$ és a $\{(S)\text{-}1\text{-fenil-2-hidroxietyl}\}\text{ammónium}\}\text{-}\{N\text{-}[(S)\text{-}1\text{-fenil-2-hidroxietyl}]\text{karmamát}\}$. [D3-4]

1/d Amennyiben a diasztereomer só- vagy komplex az alkalmazott hőmérsékleten stabil, a reakciót követő extrakciós elválasztási lépés szempontjából a szén-dioxid fázis sűrűsége a meghatározó, így a

rezolválás optimuma a műszakilag reális tartományban a maximális oldószer-sűrűségnek megfelelő beállítás. [D2]

2. Szuperkritikus szén-dioxidot antiszolvensként alkalmazó diasztereomer só kicsapásos kristályosítására alkalmas eljárást dolgoztam ki. Elsőként vizsgáltam azonos módszertannal a gáz antiszolvens frakcionáláson alapuló diasztereomer sóképzéses rezolválást több rezolválási rendszeren (ibuprofen – 1-feniletán-1-amin, ibuprofen – 2-amino-2-feniletán-1-ol, *cisz*-permetrinsav – 1-feniletán-1-amin, mandulasav – 1-feniletán-1-amin, 4-klórmandulasav – 1-feniletán-1-amin, 2-metoxi-2-fenilecetsav – 1-ciklohexiletán-1-amin).

2/a Elsőként mutattam be, hogy a gáz antiszolvens frakcionáláson alapuló diasztereomer sóképzéses rezolválás esetében a nyomás, a hőmérséklet, a szerves oldószer- és a sókoncentráció a meghatározó műveleti paraméterek. [D5-9]

2/b. Elsőként mutattam be, hogy gáz antiszolvens frakcionáláson alapuló diasztereomer sóképzéses rezolválás esetében az oldhatóság szelektivitásra gyakorolt hatását az oldhatósági paraméter számításával figyelembe lehet venni, ami az optimalizáláshoz szükséges kísérletek számát töredékére csökkenti. [D10]

2/c. Elsőként bizonyítottam, hogy gyenge savak és bázisok sói technológiai szempontból jelentős mértékben oldódnak szuperkritikus szén-dioxidban és szén-dioxid - alkohol elegyekben, amely oldódás meghatározó a gáz antiszolvens frakcionáláson alapuló diasztereomer sóképzéses rezolválás szempontjából. [D5-10]

3. Bizonyítottam és gyakorlatban alkalmaztam, hogy az új, szuperkritikus szén-dioxidot alkalmazó diasztereomer képzésen, extrakción illetve kristályosításon alapuló rezolválások esetén a képződő szilárd fázisok vizsgálata (egykristály-röntgen diffrakció, röntgen pordiffrakció) valamint az atmoszférikus olvadáspont fázisdiagramok ismerete meghatározó segítséget nyújt a rezolválási rendszer optimalizálása és az enantiomerkeverék továbbtisztítási eljárásának kidolgozása során.

3/a. Röntgen pordiffrakciós mérések alapján valószínűsítettem, hogy a *transz*-ciklohexán-1,2-diol borkősavval csak egyféle stabil diasztereomer komplexet képez. A megfigyelést alkalmaztam egy, az ismerteknél gyorsabb és egyszerűbb rezolválás kidolgozásában, amely $ee > 99\%$ tisztaságban eredményezi mindkét enantiomert két lépésben és a rezolválószer tisztítás nélkül újrafelhasználható. [D11-13]

3/b. Ibuprofén 1-feniletán-1-aminnal és benzilaminnal, mint keverék rezolválószerrel végzett rezolválása esetén a várttól (maximum 1:1) eltérő molarányú alkalmazást tesz szükségessé az egykristály szerkezettel alátámasztott 2:1 benzilamin:ibuprofén arány. A keverék rezolválószerrel (7% benzilamin az (*R*)-1-feniletán-1-amin mellett) a szelektivitás 5-10%-kal magasabb, mint az optimált körülmények közötti szelektivitás (*R*)-1-feniletán-1-aminnal. [D14]

3/c. Elsőként mutattam be, hogy a gáz antiszolvens módszerrel végzett diasztereomer só vagy szkalemikus elegy átkristályosítás határa, annak ellenére, hogy a kicsapás pillanatszerű, közel azonos, mint a királis rendszer atmoszférikus olvadási eutektikum értéke ([*(1*-feniletil)ammónium]-*(4*-klórmandelát), [*(1*-feniletil)ammónium]-mandelát, 2-, 3-, 4-klórmandulasav). [D15-17]

4. Új megoldásokat dolgoztam ki enantiomer tiszta vegyületek előállítására.

4/a Kidolgoztam a 4-fenilazetidin-2-on immobilizált lipázzal végzett gyűrűnyitási reakcióját szuperkritikus szén-dioxidban. A béta-laktám ($ee > 99\%$) kvantitatívan extrahálható a béta-aminosav mellől ($ee > 98\%$), ami potenciális gyógyszer intermedier. Az aminosav vizes oldása után az enzimkészítmény újra felhasználható, így a vegyület első szerves oldószer nélküli rezolválását valószínűsítem meg. [D18]

4/b Elsőként vizsgáltam gáz antiszolvens frakcionálás esetén a fél molekvivalens rezolválószer alkalmazó rezolválás hatékonyságát a kiindulási enantiomer tisztaság függvényében. Megállapítottam, hogy ibuprofen – 1-feniletán-1-amin és ibuprofén – 2-amino-2-feniletán-1-ol, esetében három egymás utáni rezolválás szükséges a $> 99\%$ tisztaság eléréséhez. [D8, D10]

4/c Elsőként vizsgáltam gáz antiszolvens frakcionálással történő átkristályosítás hatékonyságát a kiindulási enantiomer tisztaság függvényében. Megállapítottam, hogy ibuprofén- 1-feniletán-1-amin, az ibuprofén – 2-amino-2-feniletán-1-ol esetében kettő, a mandulasav – 1-feniletán-1-amin és a 4-klórmandulasav – 1-fenil-etán-amin esetén pedig három átkristályosítás szükséges >99% tisztaság eléréséhez egy az átkristályosítást megelőző optimalizált rezolválás után. [D6, D8, D15-16]

5. Számos, a kutatás igényei szerint modulárisan változtatható, nagynyomású készülékeket terveztem és kidolgoztam a szükséges módszerfejlesztési eljárásokat, amelyeket változatos kutatási feladatok megoldásában sikeresen alkalmaztam.

5/a Reakciók szuperkritikus szén-dioxidban történő vizsgálatára elsőként alakítottam ki egy nagynyomású mérőrendszert, amelyben a szakaszos kevert reaktort (nyomás és hőmérséklet állandóan tartása mellett) folyamatos, kevert tartályreaktor üzemeltetésre átváltva mintát lehet venni tetszőleges időközönként a reakcióelegyből illetve annak folyadék/fluid fázisaiból egyaránt. A rendszerrel elsőként állítottunk elő szuperkritikus szén-dioxid felhasználásával szén-dioxid adduktokat imidazólium alapú ionos folyadékokban egyensúlyi reakcióban és megfigyeltük az adduktok eltérő képződési kinetikáját a hőmérséklet függvényében. [D19]

5/b Folyamatos reaktorrendszerben *Candida antarctica* lipáz B katalizált reakció optimalizálásával elsőként valósítottam meg *transz*-ciklohexán-1,2-diol vinil-acetát észterezőszerrel szuperkritikus szén-dioxidban való nagyszelektivitású kinetikus rezolválását. [D20]

5/c Kukoricacsíra olaj észterezőszerként való felhasználásával és optimalizált reaktor és elválasztórendszer alkalmazásával az irodalomban ismertnél kevesebb lépésszámmal és lényegesen nagyobb preparatív hozammal valósítottam meg a termékek kapcsolt elválasztását az 1-feniletanol *Candida antarctica* lipáz B katalizált kinetikus rezolválását követően. [D21]

5/c Víz(liq) – szén-dioxid(sc) – vizsgált anyag (szilárd) háromfázisú rendszerben, 80-200 °C hőmérséklettartományban és <30 MPa nyomáson, több hétig stabilan üzemelő, geokémiai folyamatok modellezésére alkalmas új kísérleti berendezést alakítottam ki. Mérésekkel igazoltam, hogy az elterjedten alkalmazott geokémiai modelleket módosítani szükséges annak érdekében, hogy szén-dioxid kőzetekben történő tárolását megbízhatóan előrejelezzék, mert a lejátszódó ioncsere a fedőkőzetre jellemző modell agyagásványokban és az oldódási folyamatok a jellemzően homokkő tárolókőzetben sokkal gyorsabbak, mint azt az eddigi modellekben feltételezték. [D22-24]

5/d Kialakítottam egy aerogélek szárítására alkalmas berendezést, és elsőként hasonlítottam össze a szárítás első szakaszában folyadék majd szuperkritikus, illetve a teljes szárítás során az elegy kritikus nyomásánál nagyobb nyomású szén-dioxiddal végzett oldószereltávolítás hatékonyságát. Megállapítottam, hogy 30%-kal rövidebb szárítási idő szükséges, amennyiben a teljes extrakció során szuperkritikus állapotú a fluid fázis. [D25]

5/e Az irodalomban elérhető módszernél gyorsabb és egyszerűbb szuperkritikus technikával állítottam elő fullerénnel töltött egyfalú szén nanocsövet. Elsőként vittem be egyfalú szén nanocsőbe fullerénhez kapcsolt lumineszcens lantanonida komplexet illetve koronént alacsony hőmérsékleten, amellyel elkerülhető a nem kívánatos polimerizáció. [D26-28]

5/f Polikarbonátot szuperkritikus szén-dioxidban jól oldódó azofestékkel impregnáltam, amit egy korábbi publikáció szerint megvalósíthatatlannak tartottak. Ezen mintapéldákon keresztül bemutattam a paraméter optimalizálás jelentőségét szuperkritikus szén-dioxidot oldószerként alkalmazó impregnálási folyamatok esetén. [D29]

A tézisek alapjául szolgáló közlemények

- [D1] Bánsághi, Gy., Székely, E., Sevillano, D.M., Juvancz, Z., Simándi, B., "Diastereomer salt formation of ibuprofen in supercritical carbon dioxide", *The Journal of Supercritical Fluids*, 69, pp. 113-116. 2012. DOI:10.1016/j.supflu.2012.05.016 – levelező szerző
- [D2] Varga, D., Bánsághi, Gy., Martínez Pérez, J.A., Miskolczi, S., Hegedűs, L., Simándi, B., Székely, E. "Chiral resolution of racemic cyclopropanecarboxylic acids in supercritical carbon dioxide", *Chemical Engineering & Technology*, 37(11), pp. 1885-1890. 2014. DOI: 10.1002/ceat.201300720 – levelező szerző
- [D3] Madarász, J., Halász, J., Bánsághi, Gy., Varga, D., Simándi, B., Pokol, Gy., Székely, E. "Ammonium carbamate type self-derivative salts of (R)- and racemic α -methylbenzylamine". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 111(1), pp. 567–574. 2013. DOI:10.1007/s10973-011-2174-5
- [D4] Lőrincz, L., Hovonyecz, Zs., Madarász, J., Varga, E., Székely, E., "Resolution of ibuprofen with primary amine carbamates in supercritical carbon dioxide" *Periodica polytechnica chemical engineering*, 63(2), pp. 312-317. 2019. DOI: 10.3311/PPch.12918 – levelező szerző
- [D5] Bánsághi, Gy., Lőrincz, L., Szilágyi, I.M., Madarász, J., Székely E., "Crystallization and resolution of *cis*-permethric acid with carbon dioxide antisolvent", *Chemical Engineering & Technology*, 37(8) pp. 1417-1421, 2014. DOI:10.1002/ceat.201300718 – levelező szerző
- [D6] Lőrincz, L., Bánsághi, Gy., Zsemberi, M., de Simon Brezmes, S., Szilágyi, I.M., Madarász, J., Sohajda, T., Székely, E., "Diastereomeric salt precipitation based resolution of ibuprofen by gas antisolvent method", *The Journal of Supercritical Fluids*, 118, pp. 48-53., 2016., DOI:10.1016/j.supflu.2016.07.021 – levelező szerző
- [D7] Zodge, A., Körösi, M., Tárkányi, M., Madarász, J., Szilágyi, I.M., Sohajda, T., Székely, E., "Gas Antisolvent Approach for the precipitation of α -methoxyphenylacetic acid – (R)-1-cyclohexylethylamine diastereomeric salt", *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 31(3), pp. 335-341., 2017., DOI:10.15255/CABEQ.2016.1023 – levelező szerző
- [D8] Lőrincz, L., Tóth, Á., Kondor, L., Kéri, O., Madarász, J., Varga, E., Székely, E., "Gas antisolvent fractionation based optical resolution of ibuprofen with enantiopure phenylglycinol", *Journal of CO₂*

Utilization, 27, pp. 493-499. 2018. DOI:10.1016/j.jcou.2018.09.004 – levelező szerző

[D9] Zodge, A., Kőrösi, M., Madarász, J., Szilágyi, I.M., Sohajda, T., Székely, E., "Gas antisolvent fractionation: a new approach for the resolution of 4-chloromandelic acid", *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 63(2), pp. 303-311, DOI:10.3311/PPch.12910

[D10] Lőrincz, L., Zsemberi, M., Bánsághi, Gy., Sohajda, T., Székely, E., "Towards diastereomeric pure salts with antisolvent methods", *Chemical Engineering & Technology*, 41(7), pp. 1466-1472., 2018., DOI:10.1002/ceat.201700429 – levelező szerző

[D11] Mihalovits, M., Horváth, A., Lőrincz, L., Székely, E. and Kemény, S. (2019) "Model Building on Selectivity of Gas Antisolvent Fractionation Method Using the Solubility Parameter", *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 63(2), pp. 294-302. DOI: 10.3311/PPch.12855

[D12] Molnár, P., Thorey, P., Bánsághi, B., Székely, E., Poppe, L., Tomin, A., Kemény, S., Fogassy, E., Simándi, B., "Resolution of racemic trans-1,2-cyclohexanediol with tartaric acid", *Tetrahedron: Asymmetry*, 19(13), pp. 1587-1592. 2008. DOI: 10.1016/j.tetasy.2008.06.023
10.1016/j.tetasy.2017.09.005

[D13] Székely, E., Bánsághi, Gy., Thorey, P., Molnár, P., Madarász, J., Vida, L., Simándi, B., "Environmentally benign chiral resolution of *trans* -1,2-Cyclohexanediol by two-step supercritical fluid extraction", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(19), pp. 9349-9354. 2010. DOI: 10.1021/ie101107u – levelező szerző

[D14] Molnár, P., Bombicz, P., Varga, Cs., Bereczki, L., Székely, E., Pokol, Gy., Fogassy, E., Simándi, B., "Influence of benzylamine on the resolution of ibuprofen with (+)-(R)-phenylethylamine via supercritical fluid extraction", *Chirality*, 21(6), pp. 628-636. 2009. DOI:10.1002/chir.20655 – levelező szerző

[D15] Kőrösi, M., Madarász, J., Sohajda, T., Székely, E., "Fast further purification of diastereomeric salts of a nonracemic acid by gas antisolvent fractionation", *Chirality*, 29(10) pp. 610-615. 2017. DOI:10.1002/chir.22730 – levelező szerző

[D16] Kőrösi, M., Sedon, A., Komka, K., Sohajda, T., Székely, E., "Gas antisolvent fractionation: a new method to obtain enantiopure compounds, a

case study on mandelic acid", *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 63(1), pp. 130-137., DOI:10.3311/PPch.11741

[D17] Kőrösi, M., Madarász, J., Sohajda, T., Székely, E., "A fast, new method to enhance the enantiomeric purity of non-racemic mixtures: self-disproportionation of enantiomers in the gas antisolvent fractionation of chlorine-substituted mandelic acid derivatives", *Tetrahedron-Asymmetry*, 28(11), pp. 1568-1572. 2017. DOI:10.1016/j.tetasy.2017.09.005 – levelező szerző

[D18] Utczás, M., Székely, E., Tasnádi, G., Monek, E., Vida, L., Forró, E., Simándi, B. "Kinetic resolution of 4-phenyl-2-azetidinone in supercritical carbon dioxide". *Journal of Supercritical Fluids*, 55(3), pp. 1019–1022. 2011. DOI:10.1016/j.supflu.2010.10.024 – levelező szerző

[D19] Kelemen, Z., Péter-Szabó, B., Hollóczki, O., Firaha, D. S., Kirchner, B., Nagy, J., Nyulászi, L., Székely, E. "An abnormal N-heterocyclic carbene-carbon dioxide adduct from imidazolium acetate ionic liquids: the importance of basicity". *Chemistry - A European Journal*, 20(40), pp. 13002–13008. 2014. DOI:10.1002/chem.201402912

[D20] Székely, E., Utczás, M., Simándi, B., "Kinetic enzymatic resolution in scCO₂ – Design of continuous reactor based on batch experiments", *The Journal of Supercritical Fluids*, 79, pp. 127-132. 2012. DOI: 10.1016/j.supflu.2012.11.016 – levelező szerző

[D21] Kmezc, I., Varga, Zs., Székely, E., "One pot kinetic resolution and product separation with corn germ oil and supercritical carbon dioxide", *The Journal of Supercritical Fluids*, 141, pp. 218-223. 2018. DOI: 10.1016/j.supflu.2018.01.014 – levelező szerző

[D22] Lévai, Gy., Berta, M., Király, Cs., Falus, Gy., Gresits, I., Szabó, Cs., Székely, E. "Effects of supercritical carbon dioxide on rocks having carbon dioxide storage potential". *Hungarian Journal of Industry and Chemistry*, 39 pp. 433-436. 2011. – levelező szerző

[D23] Sendula, E., Páles, M., Péter-Szabó, B., Udvardi, B., Kovács, I., Kónya, P., Freiler, Á., Besnyi, A., Király, Cs., Székely E., Szabó, Cs., Falus, G., "Experimental Study of CO₂-saturated Water – Illite/Kaolinite/Montmorillonite System at 70-80 °C, 100-105 Bar". *Energy Procedia*, 114, pp. 4934–4947. 2017. DOI:10.1016/j.egypro.2017.03.1635

[D24] Szabó, Zs., Hegyfalvi, Cs., Freiler, Á., Udvardi, B., Kónya, P., Király, Cs., Székely, E., Falus, Gy., "Geochemical reactions of Na-montmorillonite in dissolved scCO₂ in relevance of modeling caprock behavior in CO₂ geological storage", *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 63(2), pp. 318-327, DOI: 10.3311/PPch.12850

[D25] Czakkel, O., Székely, E., Koczka, B., Geissler, E., László, K., "Drying of resorcinol–formaldehyde gels with CO₂ medium", *Microporous and Mesoporous Materials*, 148(1), pp. 34-42. 2012. DOI:10.1016/j.micromeso.2011.07.008.

[D26] Botos, Á., Khlobystov, A.N., Botka, B., Hackl, R., Székely, E., Simándi, B., Kamarás, K., "Investigation of fullerene encapsulation in carbon nanotubes using a complex approach based on vibrational spectroscopy", *Physica Status Solidi B*, 247, pp. 2743-2745. 2010. DOI:10.1002/pssb.201000375

[D27] Maggini, L., Füstös, M.-E., Chamberlain, T.W., Cebrián, C., Natali, M., Pietraszkiewicz, M., Pietraszkiewicz, O., Székely, E., Kamarás, K., De Cola, L., et al., "Fullerene-driven encapsulation of a luminescent Eu(III) complex in carbon nanotubes", *Nanoscale*, 6(5), pp. 2887-2894. 2014. DOI: 10.1039/C3NR05876

[D28] Botka, B., Füstös, M.-E., Klupp, G., Kocsis, D., Székely, E., Utczás, M., Simándi, B., Botos, Á., Hackl, R., Kamarás, K., "Low-temperature encapsulation of coronene in carbon nanotubes". *Physica Status Solidi B*, 249, pp. 2432-2435. 2012. DOI:10.1002/pssb.201200349

[D29] Varga, D., Alkin, S., Gluschnitz, P., Péter-Szabó, B., Székely, E., Gamse, T., "Supercritical fluid dyeing of polycarbonate in carbon dioxide", *The Journal of Supercritical Fluids*, 116, 2016., pp. 111-116, DOI: 10.1016/j.supflu.2016.05.018

Irodalom

- [1] Simándi, B., Sawinsky, J. "Műveletek szuperkritikus oldószerekkel". *Olaj, Szappan, Kozmetika*, 45, pp. 3–11. 1996.
- [2] Kemmere, M. F., Meyer, T. (Eds.). *Supercritical carbon dioxide: in polymer reaction engineering*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag. 2006. DOI:10.1002/3527606726
- [3] Bertucco, A., Vetter, G. *High Pressure Process Technology*:

Fundamentals and Applications. 2001.

- [4] Marrone, P. A. "Supercritical water oxidation - Current status of full-scale commercial activity for waste destruction". *Journal of Supercritical Fluids*, 79, pp. 283–288. 2013. DOI:10.1016/j.supflu.2012.12.020
- [5] Pavlovič, I., Knez, Ž., Škerget, M. "Hydrothermal reactions of agricultural and food processing wastes in sub- and supercritical water: a review of fundamentals, mechanisms, and state of research". 2013. DOI:10.1021/JF401008A
- [6] Gbashi, S., Adebo, O. A., Piater, L., Madala, N. E., Njobeh, P. B. "Subcritical water extraction of biological materials". *Separation & Purification Reviews*, 46(1), pp. 21–34. 2017. DOI:10.1080/15422119.2016.1170035
- [7] Gruar, R. I., Tighe, C. J., Southern, P., Pankhurst, Q. A., Darr, J. A. "A direct and continuous supercritical water process for the synthesis of surface-functionalized nanoparticles". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(30), pp. 7436–7451. 2015. DOI:10.1021/acs.iecr.5b01817
- [8] Meyers R. A. *Handbook of petroleum refining processes* (4th ed.). McGraw-Hill Education. 2016.