

Válasz Dr. Felinger Attila egyetemi tanár, az MTA levelező tagja

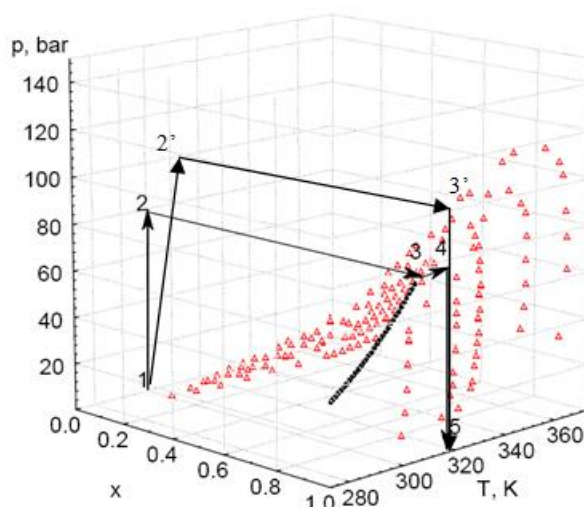
„Oldószer, reagens vagy kicsapószer: a szuperkritikus szén-dioxid változatos felhasználási lehetőségei”
című MTA doktori értekezéséről készített

opponensi véleményére

Köszönöm Felinger Attila professzor elismerő szavait és támogató bírálatát. A bírálatban kiemelt kritikai észrevételekre és kérdésekre (dőlttel jelölve) az alábbi válaszokat adom.

1. *A Bevezetésben a Jelölt említést tesz a szubkritikus körülményekről, de a dolgozat érdemi részében már csak szuperkritikus szén-dioxidról van szó. Az extrakció vagy oldódás során keletkező többkomponensű oldat/elegy bizonyos esetekben (az összetételtől függően) biztosan szubkritikus állapotban lesz. Van-e ennek az átmenetnek bármilyen mérhető hatása az egyes kísérletek eredményeire?*

A szubkritikus (a kritikus ponttól nem túl távol) és a szuperkritikus (szintén nem túl távol a kritikus ponttól) tartományban az anyagok, elegyek, oldatok viselkedése véleményem szerint azonos módon jellemezhető. Elegyek esetén a szuperkritikus állapot, mint fogalom meghatározása sem teljesen egyértelmű. A nagynyomású fázisegyensúly még biner rendszerek esetén is rendkívül komplex lehet. Egy egyszerű példa a dolgozatomban is látható, az aceton – szén-dioxid rendszerre (1. ábra).



1. *ábra. A folyadék illetve végig szuperkritikus szén-dioxiddal végzett oldószercserre lépései a szén-dioxid és aceton összetétel- hőmérséklet- nyomás fázisdiagramon. (Az értekezés 4.26. ábrája)*

Elegyek esetén elegykritikus nyomásnak hívjuk egy adott hőmérsékleten azt a nyomást, amely felett összetételtől függetlenül egy fázist alkot az elegy. Ez a pont az ábrán az állandó hőmérsékletű pontok burkológörbéjének a maximuma. Ha az elegy adott hőmérsékleten ennél nagyobb nyomású, egyes tulajdonságait tekintve például az aceton-szén-dioxid elegy szuperkritikus közegnek megfelelő viselkedést mutat, mégpedig kitölti a rendelkezésre álló teret, valamint nyomásnöveléssel sem jelenik meg folyadékfázis. Más szempontból szubkritikus, például állandó nyomáson hőmérsékletemeléssel könnyen a kétfázisú területre juthatunk, ezért általános értelemben ez szubkritikus rendszer.

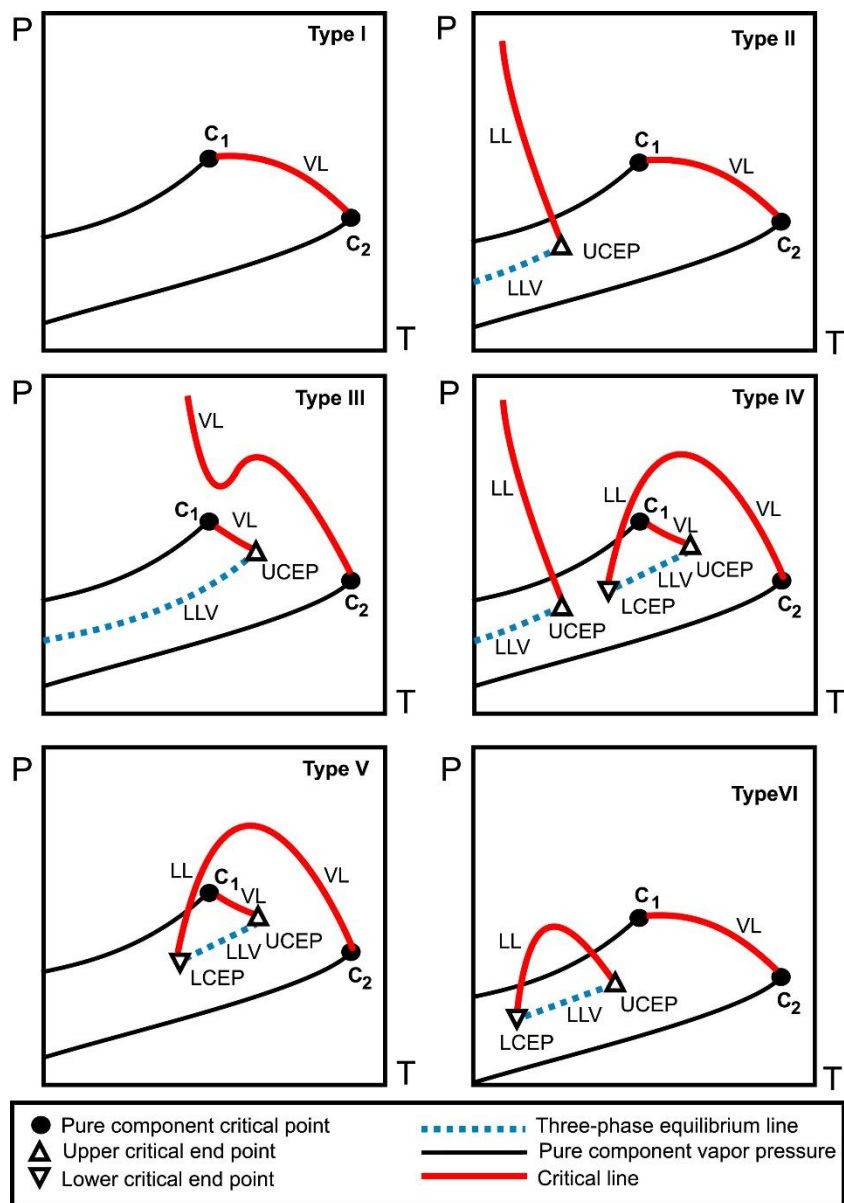
A dolgozatban a legtöbb esetben az elegyek nem tekinthetők szuperkritikusnak, és törekedtem is rá, hogy a szén-dioxid szuperkritikus voltáról írjak, ne a többkomponensű elegyekéről. Mindaddig nincsen a szuperkritikus – szubkritikus átmenetnek (ha ez egyáltalán jól definiálható, hogy mikor történik meg) jelentősége gyakorlati szempontból, amíg újabb fázis megjelenésével nem jár.

2. Történeke-e mérések vagy számítások arra vonatkozóan, hogy a különféle alkalmazásoknál használt elegyek vagy oldatok kritikus hőmérsékletének és nyomásának mi az értéke?

Az elegyek, oldatok viselkedésével kapcsolatos előzetes vizsgálatok (opálosodási pont mérés, oldhatóság mérés) célja az volt, hogy a tervezett kísérletek tartományában biztosan lehessen tudni a fázisok számát. Ezen ellenőrző méréseket a kutatócsoportban újabban multikomponensű rendszerekre is elvégezzük, mert a biner rendszerre elvégzett előzetes mérések / állapotegyenletekkel végzett számítások sajnos nem egy esetben nem adtak elegendő információt. Például a mandulasav – 1-feniletán-1-aminnal végzett diasztereomer sóképzéses gáz antiszolvens frakcionálása és rezolválása esetén a nyomás – hőmérséklet faktorok hatásának felderítésére összeállított kísérleti terv végrehajtásakor a szinteket a metanol – szén-dioxid fázisegyensúlyi adatai alapján határoztuk meg, azzal a szándékkal, hogy a kísérleti terv minden pontjában szilárd (diasztereomer só) és fluid fázis legyen. A mérési eredmények kiértékelésekor a kísérleti terv egyik pontja (a legkisebb nyomás és a legmagasabb hőmérséklet) nem illeszkedett a többi pont által meghatározott trendbe. A megfigyelés részletes vizsgálatakor kiderült, hogy a kismennyiségű oldott anyag (a mandulasav) miatt ebben a pontban nem két (szilárd – fluid), hanem három egyensúlyi fázis (szilárd – folyadék – gáz) volt jelen.

Az oldatok/elegyek kritikus hőmérsékletét és nyomását, mind adatpárt elméletben sem minden esetben lehet definiálni. Biner elegyek esetében is számos típusa lehet a fázisegyensúlynak. Ezek közül a Scott és van Konynenburg osztályozás szerint az első hatot mutatja a 2. ábra (további osztályok és alosztályok is vannak, amelyek (lehetséges) létét állapotegyenletekkel való modellezéssel határozták meg.¹

¹ Deiters, U. K., Modelling Supercritical Phase Equilibria: Problems and Pitfalls, Periodica Polytechnica Chemical Engineering, 63(2), 261-269, 2019. DOI: 10.3311/PPch.12757



2. ábra. A globális biner fázisegyensúlyok nyomás- hőmérséklet vetületeinek hat alapvető típusa. Reprinted with permission from ²

A legtöbb osztályban a két komponens kritikus pontját összekötő gőz-folyadék egyensúlyi burkológörbének (amelyet az előző pontban említett elegykritikus nyomások nyomás-hőmérséklet értékpárjai jelölnek ki) létezik nyomásmaximuma, így az ehhez tartozó nyomás és hőmérsékletértéket tekinthetnénk globális elegykritikus pontnak. Azonban a 2. ábrán látható módon a III-as típus esetében ez a meghatározás nem lehetséges.

² Gençaslan, M., Güney, H., Keskin, M., Construction of global phase diagrams for binary mixtures with equal and unequal size of molecules by using the modified van der Waals model, Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 540, 123212, 2020. DOI: 10.1016/j.physa.2019.123212

3. *Az egyes fejezetekben a szuperkritikus szén-dioxid egy adott típusú alkalmazásait foglalja össze a Jelölt. Minden egyes területen rengeteg kísérleti eredményhez jutott és ezeket szakszerűen tárgyalja is. Az MTA doktori műtől azonban elvárható az, hogy a szerző szintetizálja az évek során megszerzett ismereteit. Hiányolom, hogy az egyes fejezetek végén nincs külön-külön összefoglaló, amelyben a tapasztalatai alapján általános következtetéseket vonna le a Jelölt az oldhatóság, extrakció, rezolválás, stb. tekintetében.*

Az értekezésben törekedtem az eredmények szintetizálására, és általános érvényű következtetések levonására. Sajnálom, hogy a Bíráló számára ezek a gondolatok nem jelentek meg kellőképpen hangsúlyosan. Elfogadom a Bíráló kritikáját, hogy a fejezetek végére tehettem volna összefoglalót. Ezt meg is fontoltam, de nem szerettem volna a dolgozatban négy Összefoglalás című (al)fejezetet szerepeltetni, és az egyes fejezetben levő utolsó alfejezet végére sem tartottam szerencsésnek egyszerűen csak a teljes fejezetre vonatkozó összefoglalást írni.

4. *Hogy történik a szilikagél alapú aerogélek szuperkritikus szárítása? A poláris szilikagél pórusaiba az apoláris szén-dioxid valószínűleg csak nagyon nagy nyomáson tud behatolni, amennyiben a pórusméret a dolgozatban megadott 150 Å körüli érték.*

Az aerogél szárítások elején a gél pórusait a szerves oldószer (az én munkámban többnyire acetone, néha etanol) töltötte ki, és a gél szerves oldószerbe merült, amikor a nyomásálló edény szén-dioxiddal feltöltésre került. A szén-dioxid a tervezett nyomáson és hőmérsékleten korlátlanul elegyedik a szerves oldószerrel, és a pórusokba a szerves oldószeren keresztüli diffúzióval jut el. Az oldószercsere hajtóereje, hogy a főtömegből a szerves oldószert folyamatosan eltávolítjuk szén-dioxid adagolással és a szerves oldószerben dús fluidum eltávolításával anélkül, hogy fázissztválás következne be, így állandóan fenntartjuk a koncentrációkülönbséget a tömbfázis és a pórusok között. A szén-dioxid, etanol, acetone mérete (3-6 Å) lényegesen kisebb, mint a pórusok 150 Å körüli jellemző átmérője, ezért véleményem szerint a fluid fázisban való diffúzió a meghatározó folyamat.

5. *A fizikai mennyiségek jelölésére dőlt betűket kell használni. A Jelölt ebben azonban nem következetes. A jelölésjegyzékben ez még rendben van, később azonban az álló és dőlt betűk alkalmazása vegyesen található meg az egyenletekben és a szövegben.*

Elfogadom a Bíráló kritikáját. A gondos szerkesztés és sokszori átolvasás ellenére maradtak gépelési és szerkesztési hibák a dolgozatban, amelyekért elnézést kérek.

6. Gyakran jelenik meg a dolgozatban a mólarány kifejezés, amely tömör és kényelmes lehet használni, ugyanakkor a használata teljességgel helytelen. A mól az anyagemennyiség mértékegysége; és ahogy a tömegarány helyett sem írunk kilogrammarányt, ezekben az esetekben az anyagemennyiség-arány lenne a helyes kifejezés.

Valóban, az anyagemennyiség-arány precízebb lett volna. Ennek ellenére úgy gondolom, hogy mivel a móltört elfogadottan használt kifejezés (és nem elterjedt az anyagemennyiség-tört név, holott a Bíráló által felvetett szempont analógiájaként a tömegtört és nem kilogrammtört a párja) a mólarány szintén helyes és alkalmazható lehet. Továbbá számos cikket, összefoglalót, még MTA Kutatóhelyeinek beszámolóját is találtam, amelyben a mólarány kifejezés szerepelt, ezért véleményem szerint a szakmai magyar nyelvben a kifejezés elfogadott, bár az anyagemennyiség-arány helyesebb lenne, figyelembe véve azt is, hogy a középiskolai tananyagok ezt a formát használják.

Végezetül szeretném ismételtlen megköszönni Felingert Attila professzor dicsérő szavait, és javító szándékú észrevételeit, valamint kérdéseit, amelyek a további munkáim minőségének emeléséhez hozzájárulnak.

Budapest, 2021. február 19.



Dr. Székely Edit