

Szerves módosítók hatása a nagynyomású szén-dioxidban mért olvadáspont-csökkenésre

Kőrösi Márton; Arany Dóra; Mihalovits Máté; Béri János; Székely Edit

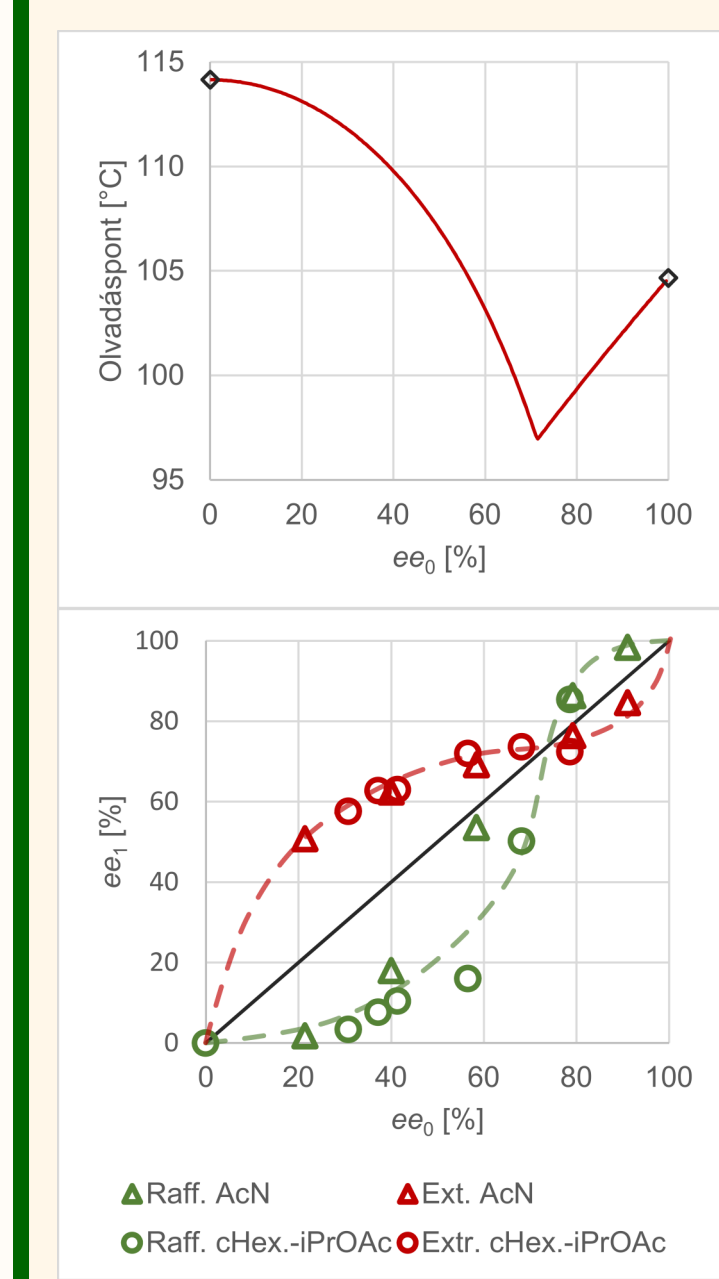
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszék

1111 Budapest, Műegyetem rakpart 3.

mkorosi@edu.bme.hu; a.dora.a08@gmail.com; mihalovits@mail.bme.hu; janosberi@gmail.com; edit.szekely@edu.bme.hu

Összefoglaló: A nagynyomású szén-dioxid olvadáspont-csökkentő hatását általában a szilárd anyag oldadékában való oldhatóságával, illetve (pl. polimerek esetén) a szilárd fázisba történő beoldódási képességével hozzák összefüggésbe. A 3-klórmandulasav példáján vizsgáltuk a szerves oldószert és szén-dioxidot (nagyobb mennyiségben) tartalmazó, nagynyomású közegek hatását egy kristályos anyag olvadási viselkedésére. A királis olvadási fázisdiagramot ciklohexán és izopropil-acetát segédoldószer-elegy, illetve acetonitril jelenlétében vizsgáltuk 16 MPa nyomáson, míg az oldószer anyagi minőségének hatását, illetve a segédoldószer móltörtjének hatását a racém vegyületen tanulmányoztuk. A metanol móltörtjének változtatása a 0 és kb. 0,02 közötti tartományban a tiszta szén-dioxid nyomás alatt kapott eredményekhez képest 25 °C további olvadási hőmérséklet-csökkenést eredményezett. A racém vegyületen, szerves oldószer jelenlétében mért értékeket a Hansen oldhatósági paraméterek tekintetében is vizsgáltuk.

Bevezetés



Schröder—van Laar egyenlet:

$$\ln x = \frac{\Delta H_f^f}{R_{mix}} \cdot \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right)$$

Prigogine—Defay egyenlet:

$$\ln(4x \cdot (1-x)) = \frac{2 \cdot \Delta H_f^f}{R_{mix}} \cdot \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right)$$

A 3-klórmandulasav enantiomerkeverékeinek nagynyomású szén-dioxid kicsapószerrel végzett átkristályosításai során talált limitáló összetétel korrelált az atmoszferikus olvadási fázisdiagrammal. [1]

x

A nagyobb mennyiségben jelen lévő enantiomer móltörtje a szilárd mintában

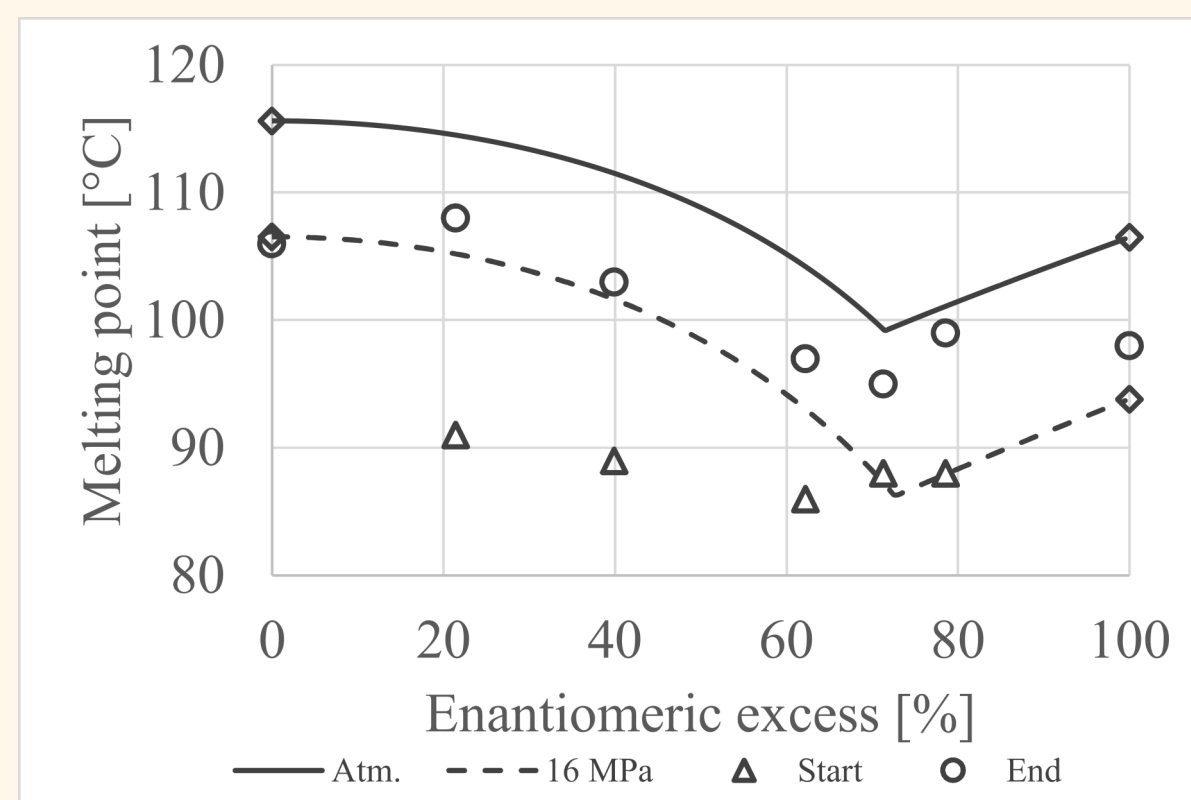
ΔH_f^f Az enantiomertiszta vegyület

ΔH_f^f A racém vegyület olvadáshője

T_f^f Az enantiomertiszta vegyület olvadási hőmérséklete

T_f^f A racém vegyület olvadási hő-

T_f^f Az olvadási hőmérséklet az adott összetételnél



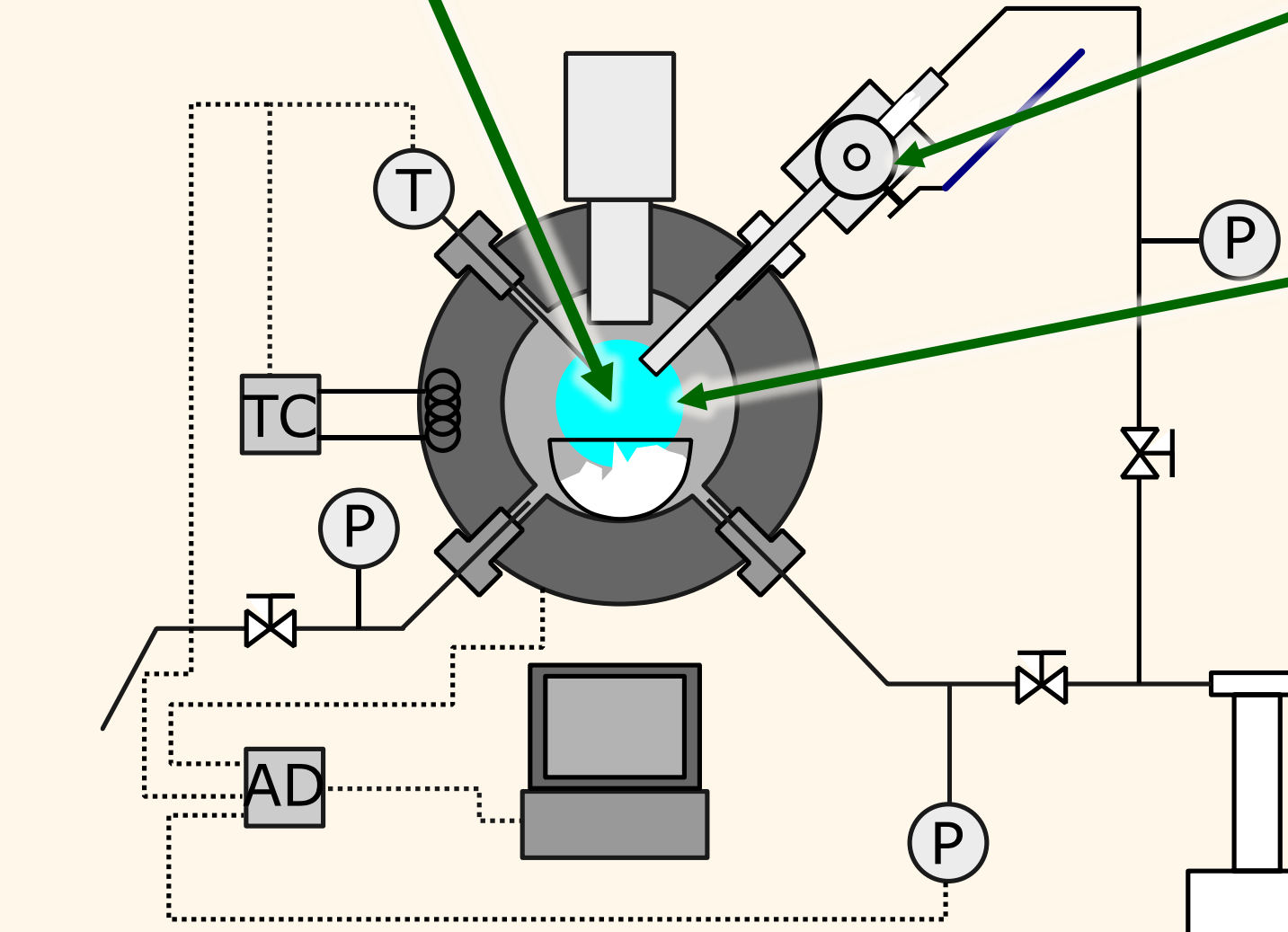
- A 3-klórmandulasav olvadási hőmérséklete 16 MPa tiszta szén-dioxid nyomás hatására csökkent. [2]
- Az olvadáspont-csökkenést általában a fluid fázis oldadékban való oldhatóságával hozzák összefüggésbe. [3]
- Jelen kísérletsorozatban a segédoldószer hatását vizsgáltuk a 3-klórmandulasav (mint modellvegyület) szén-dioxid nyomás alatt mérhető olvadási viselkedésére.

Mérési eljárás: vizuális megfigyelés látóüveges cellában

1. A szén-dioxid és a szerves oldószer homogén, előmelegített elegyének létrehozása

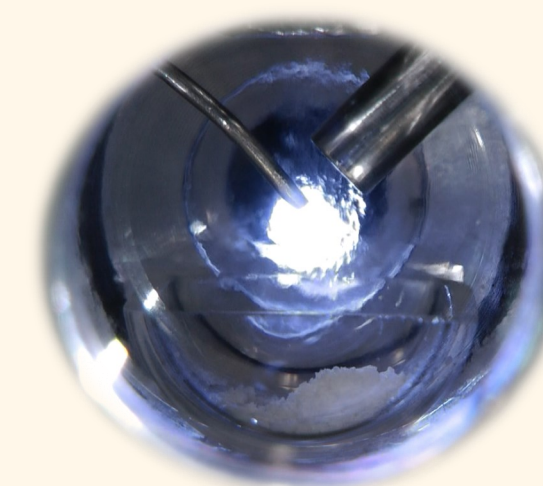
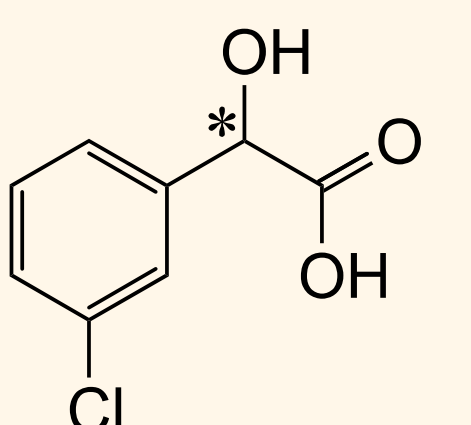
2. Szárított, elporított minta bejuttatása gömb-csap segítségével (oldódás csökkentése)

3. Fokozatos fűtés (2 °C 4 percenként), az olvadási jelenségek vizuális megfigyelése, a nyomás (16 MPa) állandó értéken tartása

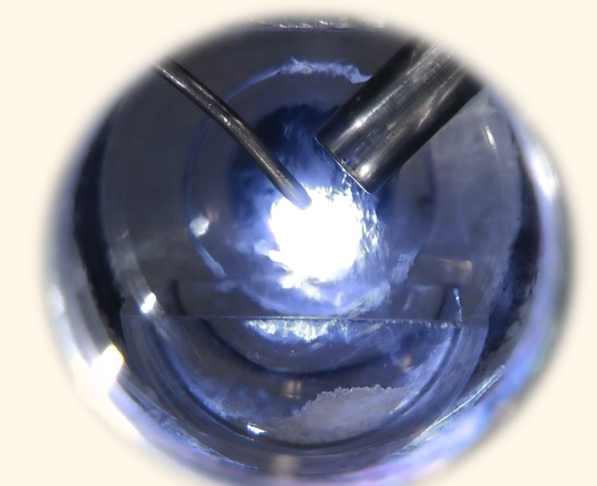


Nem-racém enantiomerkeverékek készítése a királis olvadási fázisdiagram kísérletes meghatározásához:

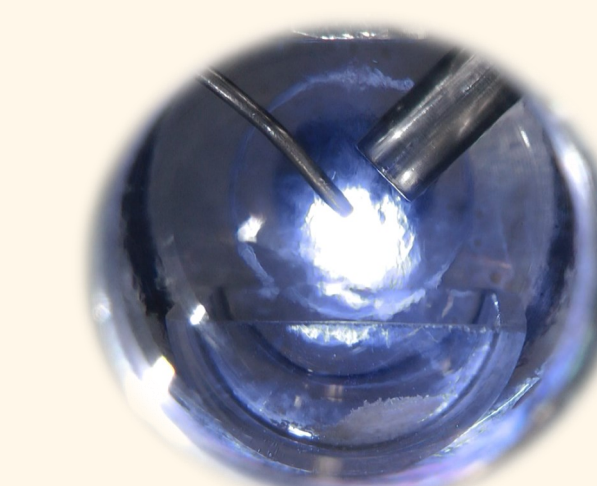
$$ee = \frac{m_{enantiomer}}{m_{enantiomer} + m_{racem}}$$



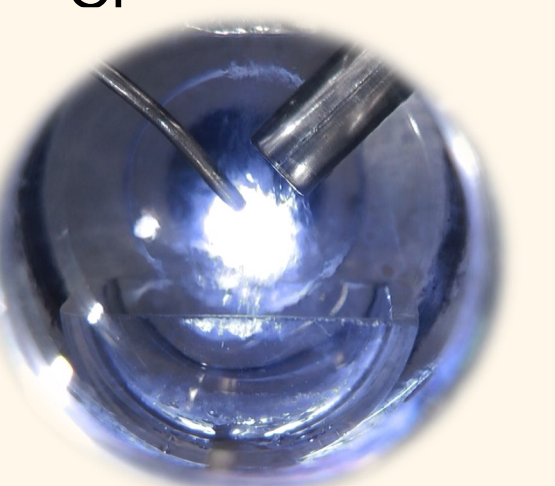
Bemérés



Térfogat-csökkenés

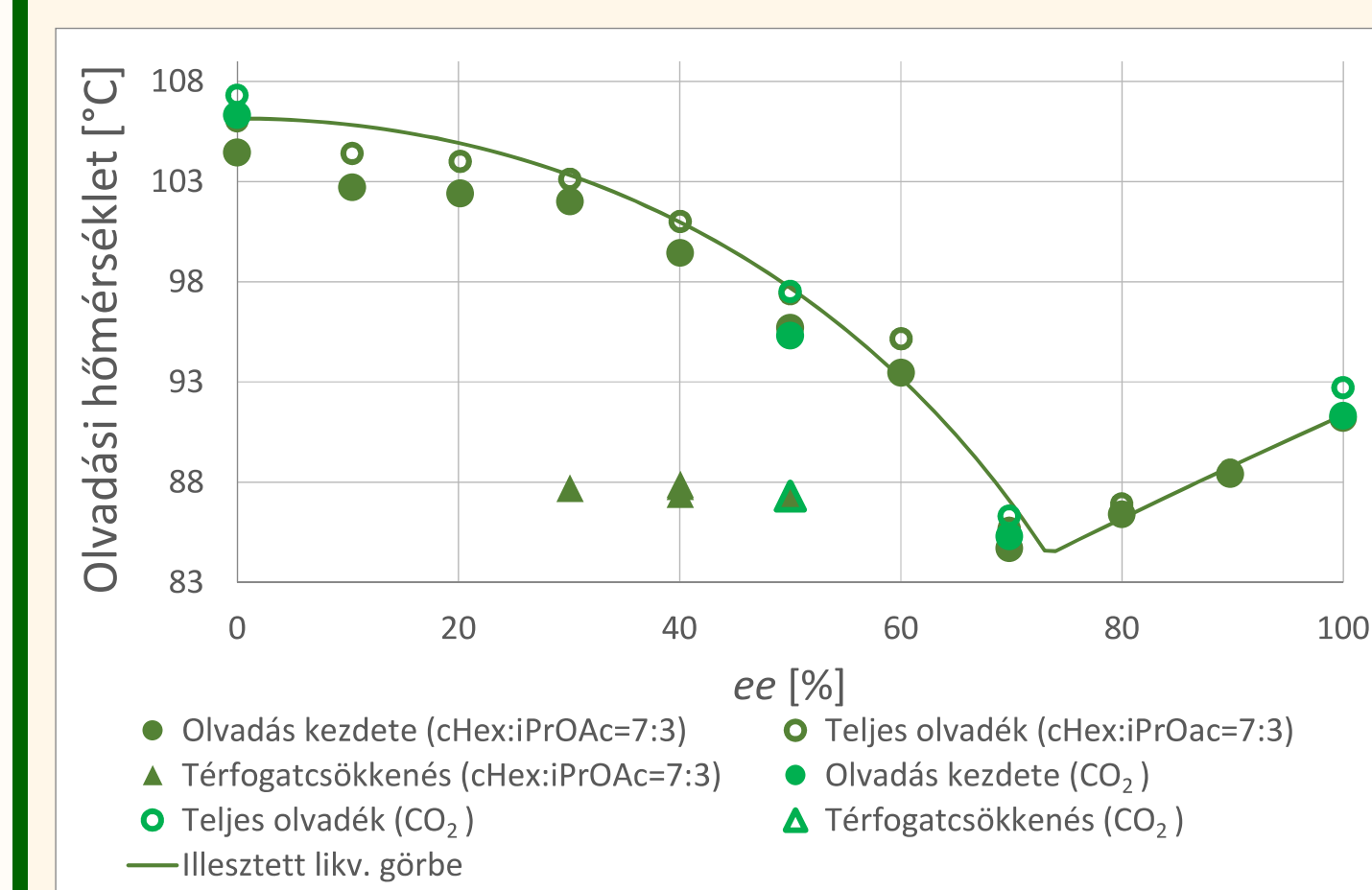


Folyadékfázis megjelenése

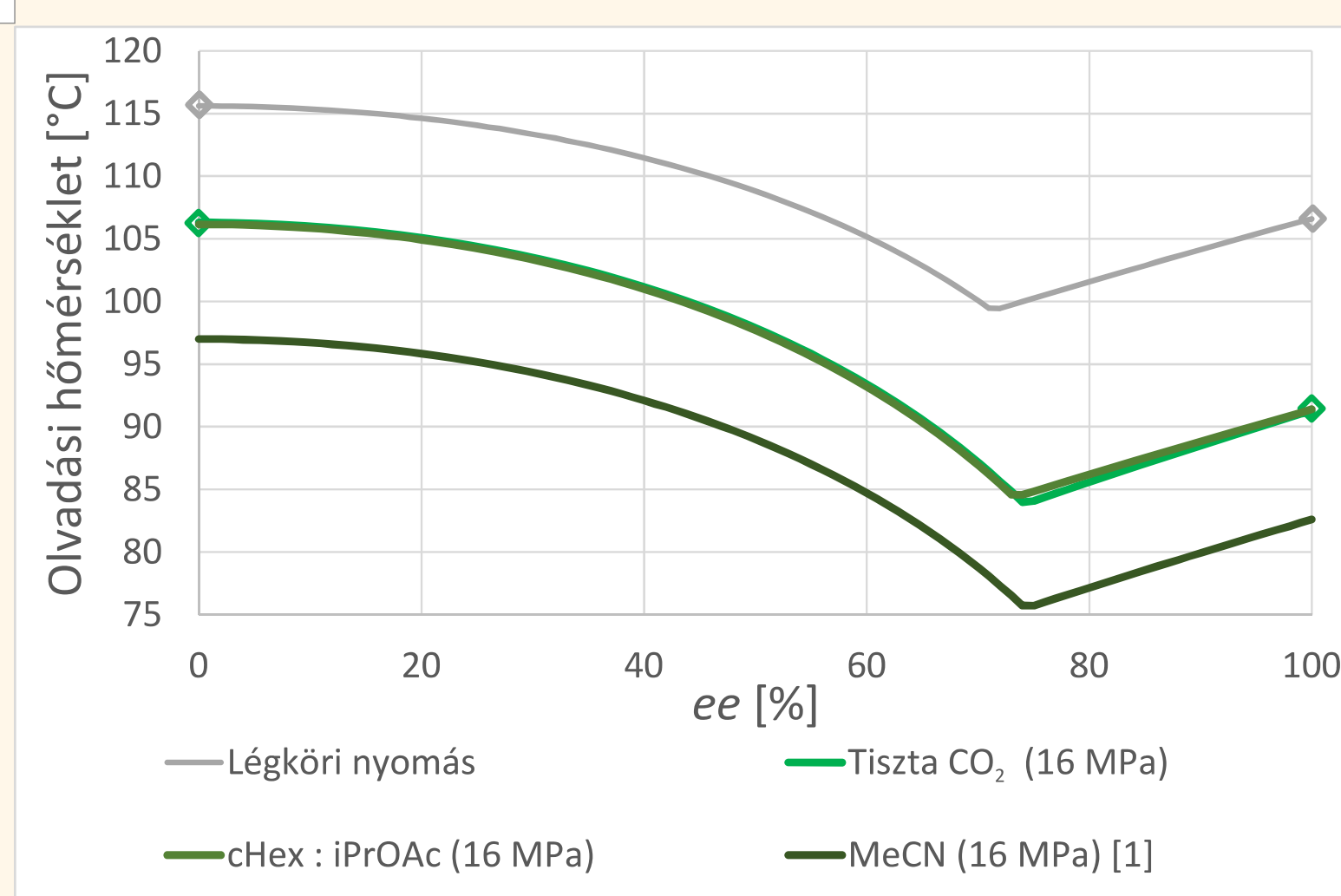


Teljes olvadás

Királis fázisdiagramok, a segédoldószer hatása



- 16 MPa-on végzett mérések
- A 7:3 térf.-arányú ciklohexán – izopropil-acetát elegy ($x_{CO_2} \approx 0,96$) jelenléte nem okoz további olvadási hőmérséklet-csökkenést a tiszta szén-dioxid nyomás alatt végzett mérésekhez képest.
- A Schröder—van Laar és Prigogine—Defay egyenletek jól illeszthetők, a térfogatcsökkenéskor mért hőmérséklet közelíti az eutektikus hőmérsékletet.



- Acetonitril jelenlétében ($x_{CO_2} \approx 0,982$) az olvadási hőmérséklet az előzőekhez képest tovább csökken.
- Az eutektikus viselkedés, és az eutektikus összetétel közel változatlan.
- A szerves segédoldószer anyagi minőségének hatása jelentős.

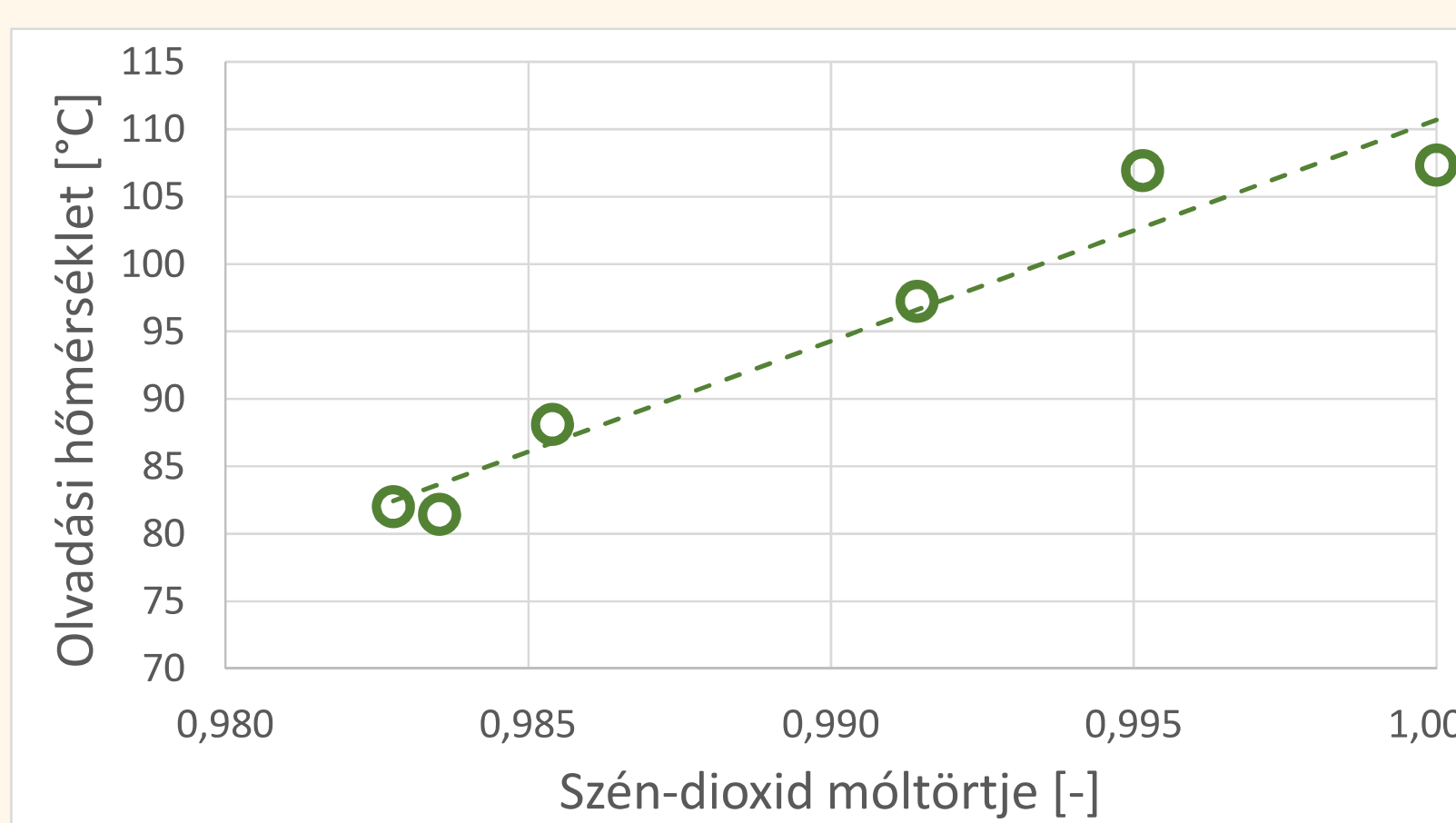
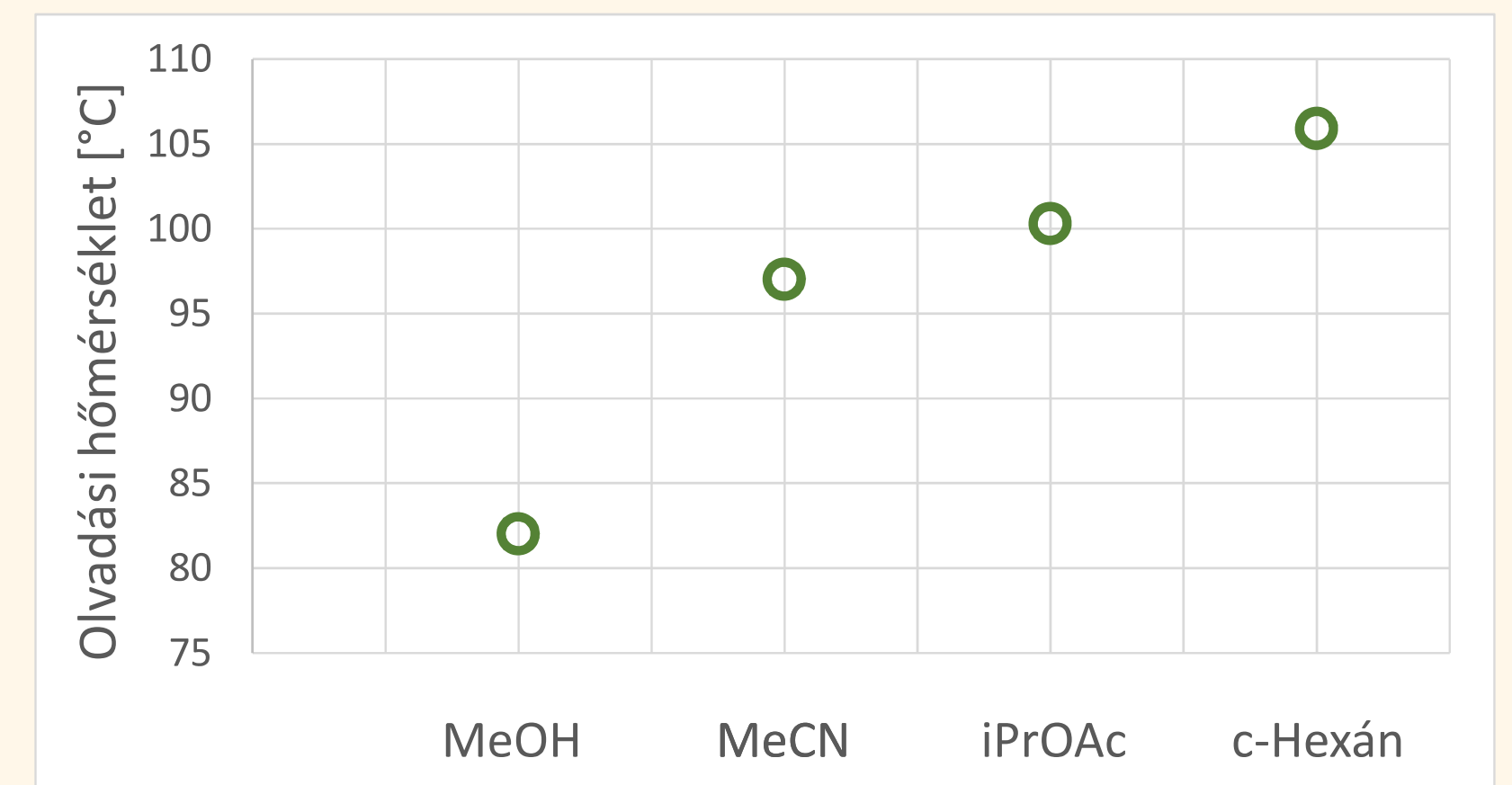
A segédoldószer hatása a racém vegyület olvadási hőmérsékletére

(16 MPa nyomáson, a teljes szilárd minta megolvadásának hőmérsékletét ábrázoltuk.)

- Állandó szén-dioxid móltört mellett végzett mérések:

$$x_{CO_2} \approx 0,982$$

- A segédoldószer anyagi minősége jelentős mértékben befolyásolja az olvadási hőmérsékletet.



- Szén-dioxid – metanol elegy jelenlétében végzett vizsgálatok.
- Kb. 1,8% metanol jelenléte kb. 25 °C olvadási hőmérséklet-csökkenést okoz a tiszta szén-dioxidban kapott eredményhez képest.

A Hansen-féle oldhatósági paraméter

- Az oldhatóság, elegyedési hajlam jellemzésére szolgál

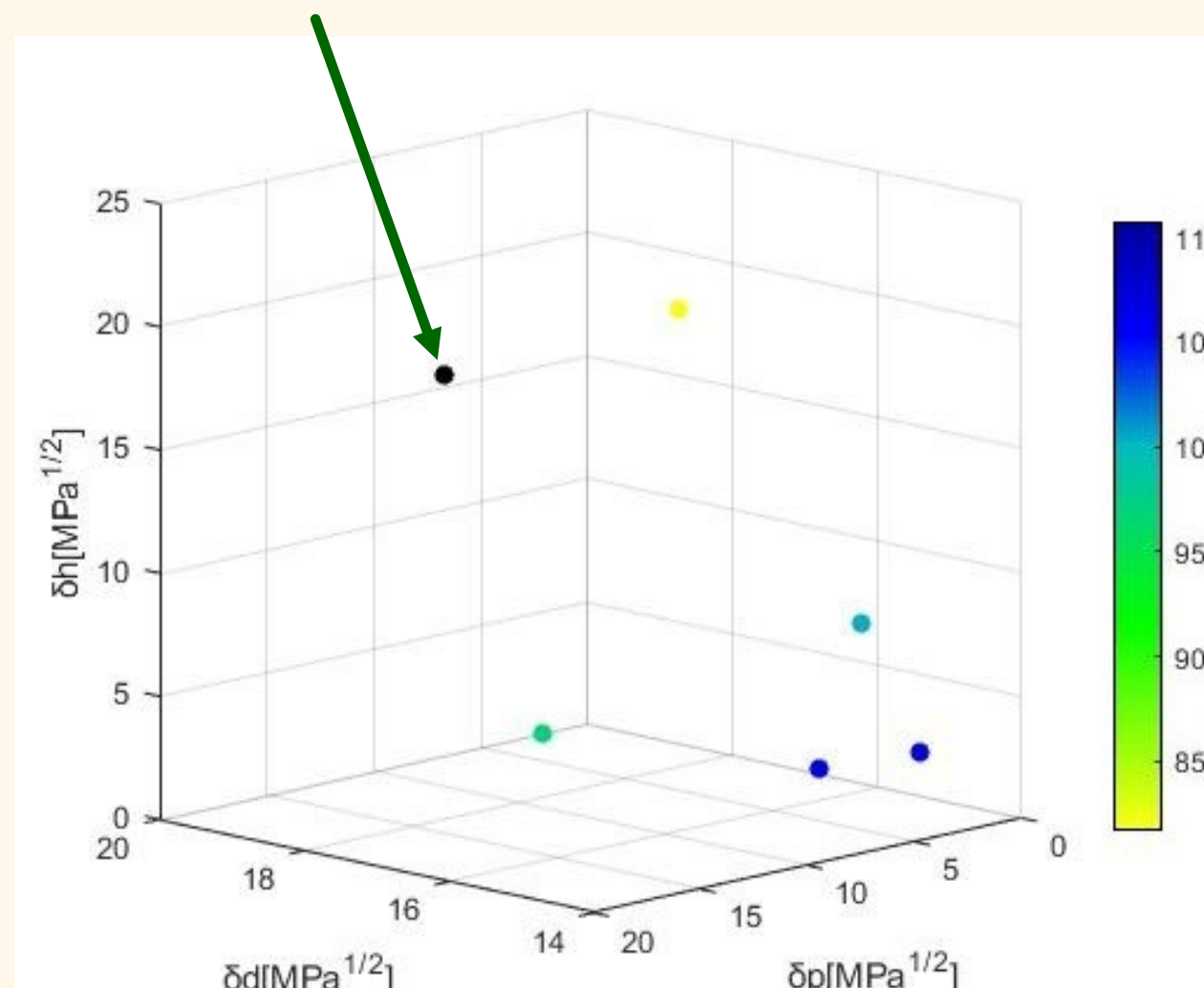
$$\delta_T = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_H^2}$$

Egy adott komponens totális Hansen paramétere a diszperziós, dipólus, illetve H-híd kötésekre való hajlamot leíró parciális paraméterekből adódik.

$$Ra = \sqrt{4 \cdot (\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2}$$

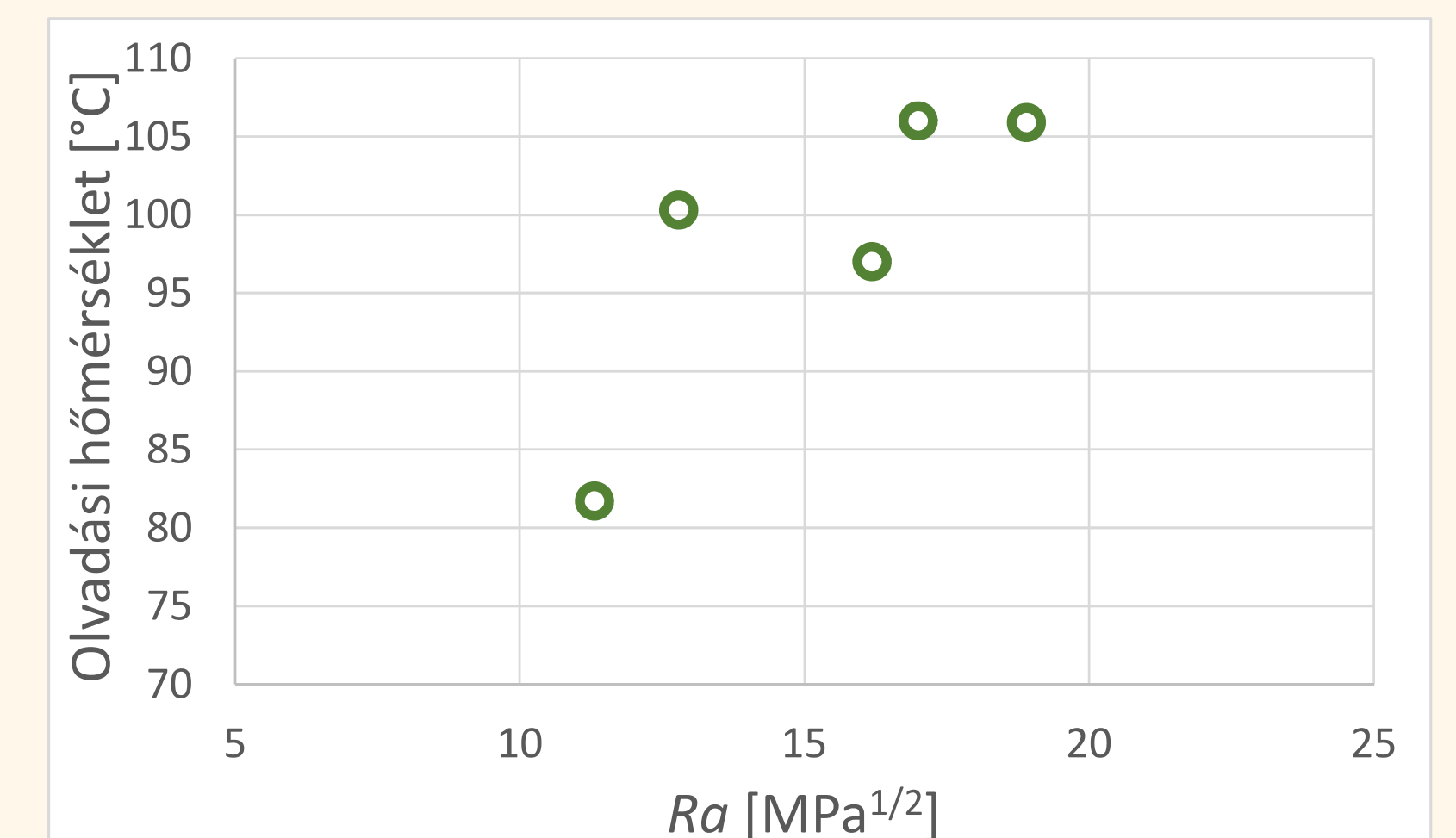
Egy komponens oldhatóságát egy oldószerben (vagy az elegyedési hajlamot) egy távolság-jellegű mennyiséggel vizsgálhatjuk. Minél kisebb Ra , annál jobb oldhatóságra számíthatunk. A $(\delta_{d1}; \delta_{p1}; \delta_{H1})$ pontokat komponensenként 3D koordinárendszerben is ábrázolhatjuk.

3-klórmandulasav, csoportjárulékszámítás alapján [4]



A színes jelöléssel jelölt pontokat a segédoldószer atmoszferikus nyomáson, 25°C-on érvényes Hansen oldhatósági paraméterei határozzák meg. [5] A szín a 3-klórmandulasav ezen segédoldószeret tartalmazó közegekben, 16 MPa-on mért olvadási hőmérsékletét jelöli.

A látható tendencia alátámasztja az oldhatóság és az olvadási hőmérséklet közötti korrelációt.



Konklúzió: A kismolekulás, kristályos szerves vegyületek nyomás alatti olvadási viselkedését jelentősen befolyásolhatja a nyomás alá helyezéshez használt fluidum anyagi minősége és összetétele. A szén-dioxiddal kicsi, de egyenlő mennyiségben elegyített szerves oldószerek 3-klórmandulasavra vonatkozó oldóképességüknek megfelelően csökkentették a vegyület olvadási hőmérsékletét az azonos nyomáson, tiszta szén-dioxidban mért értékhez képest. A nagynyomású oldószerelegyenben a metanol mennyiségét változtatva szintén az oldóképességgel összefüggésbe hozható tendenciát tapasztaltunk. Az oldhatóság és az olvadási hőmérséklet-csökkenés közötti összefüggést a Hansen-féle oldhatósági paraméterek segítségével leírhatónak gondoljuk. Az olvadási hőmérsékletek korrelációt mutattak a bemért segédoldószer referencia paraméterek mellett (atmoszferikus nyomás, 25 °C) számított Hansen oldhatósági paramétereiből és a 3-klórmandulasav paramétereiből számolt vektoriális távolsággal.

- [1]: Kőrösi M., Béri J., Varga E., Székely E.: *Enantiomerkeverék-továbbtisztítás gáz antizolvens frakcionálással: a 3-klórmandulasav tisztíthatóságának és nagynyomású olvadási viselkedésének összehasonlítása*, XXV. Nemzetközi Vegyészkonferencia, 2019. Kolozsvár
- [2]: Kőrösi M., Béri J., Hanu A., Kareth S., Székely E.: *High-pressure melting equilibrium of chiral compounds: A practical study on chlorinated mandelic acid derivatives under carbon dioxide atmosphere*, Journal of CO₂ Utilization, 37, 173-179, 2020
- [3]: Fukné-Kokot K., König A., Knez Z., Skerget M.: *Comparison of different methods for determination of the S–L–G equilibrium curve of a solid component in the presence of a compressed gas*, Fluid Phase Equilibria, 173 (2), 297-310
- [4]: Stefanis, E., Panayiotou C.: *Prediction of Hansen solubility parameters with a new group-contribution method*, International Journal of Thermophysics, 29(2), 568-585
- [5]: Hansen C. M., *Hansen solubility parameters, A User's Handbook, Second Edition, 2007*