

Környezetbarát technológiák a vegyiparban

Simándi Béla
BME Vegyipari Műveletek Tanszék
simandi@mail.bme.hu

Tematika

Műveletek vákuumban:

- Szublimáció
- Fagyasztva szárítás (jégszublimáció)
- Vákuumbepárlás
- Rövidutas desztilláció
- Molekuláris desztilláció

2

Tematika

Műveletek nyomás alatt:

- Rektifikálás
- Élelmiszerek tartósítása

Műveletek szuperkritikus oldószerben:

- Extrakció
- Kémiai és biokémiai reakciók
- Kristályosítás
- Egyéb műveletek

Esettanulmányok

3

Anyagátadási műveletek

Elválasztás:

- Energiaközléssel (vagy elvonással)
- Segédanyag (oldószer, adszorbens, módosító stb.) hozzáadása

4

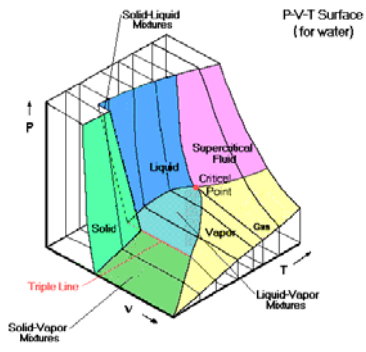
Környezetbarát megközelítés

- Elkerülni a segédanyagok használatát
- Veszélyes, mérgező anyagok lecserélése
- Hulladék minimalizálása
- Energiafelhasználás csökkentése
- Hatásfok növelése

5

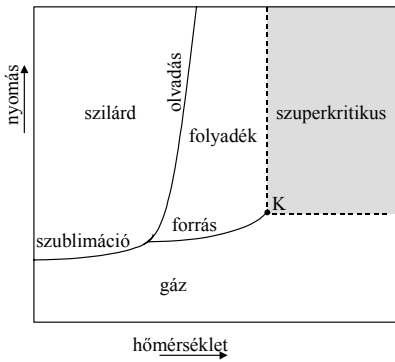
Szublimáció

- Alternatív tisztító eljárás
- Előnyök:
 - Közvetlen elválasztás (nincs adalék)
 - Alacsony hőmérséklet
 - Nincs folyadék fázis
 - A kristályforma és méret szabályozható



Szublimáció

7



Liofilizáció

8

Műveleti korlátok

Hátrányok:

➤ $T_{\max} = 350 \text{ °C}$

➤ $p_{\min} = 5\text{-}100 \text{ mbar}$

➤ nem szelektív elválasztás ($p_i \approx 0,01 p_s$)

Szublimáció

9

Ipari példák

- szalicilsav
- benzoésav
- antrakinon
- naftalin
- pirogallol
- ammonium-klorid
- fémorganikus-vegyületek (komplexek)

Szublimáció

10

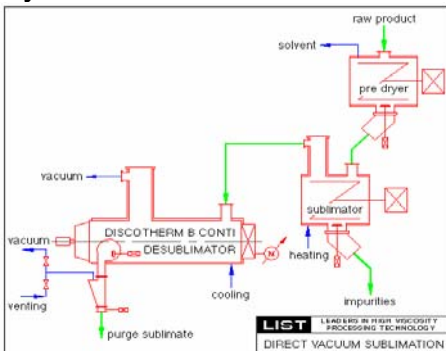
A szublimációs nyomás előállítása

- Vákuum- szublimáció
- Szublimáció inert közegben (parciális nyomás)

Szublimáció

11

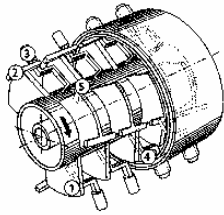
Folyamatos vákuum- szublimáció



Szublimáció

12

Discotherm B szublimátor



$V_{\text{töltet}}=60-80\%$

$n= 10-30 \text{ l/min}$

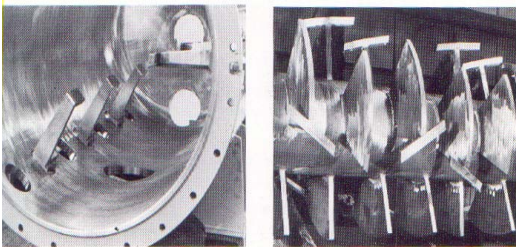
$t_{\text{tart}}=0.5-3 \text{ h}$

Fajlagos kapacitás:
szublimátor: 5-20 kg/ m²h
deszublimátor: 10-40 kg/ m²h

Szublimáció

13

Keverő szerkezet



Szublimáció

14

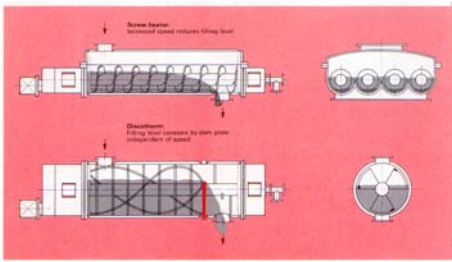
Inert közeges szublimáció

- Atmoszférikus nyomáson üzemel
- Szakasos vagy folyamatos is lehetséges
- Termék parciális nyomása 1-10% → nagy mennyiségű inert gáz szükséges
- Sok a hozzáadott és elvont hő
- Nagy a készülék- térfogat
- A falon keresztüli hőátadás nagyon rossz
- A regenerált inert gázt hőcserélőben melegítik fel
- Rossz gáz- szilárd anyag hőátadás
- Apró tűkristályok keletkeznek

Szublimáció

15

Inert közeges szublimáció



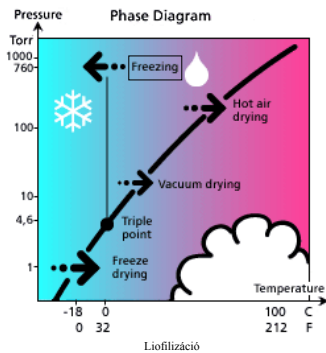
Szublimáció

Liofilizálás v. jégszublimáció

- Altman, 1890
- II.világháború alatt fejlesztették ki
- Műveleti lépések
 - Fagyasztás
 - Elsődleges szárítás (szublimáció)
 - Másodlagos szárítás (deszorpció)

Liofilizáció

Liofilizálás v. jégszublimáció



Liofilizáció

Fagyasztás

- Lassú fagyasztva szárítás roncsolja az anyagot \longrightarrow gyorsan nagy ΔT hatására kell végezni.
- Hűtés: $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ alkohol
 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ propán
- Apró kristályok keletkeznek, konzerválódik a harmadlagos szerkezet.
- Nagy felület, vékony réteg kialakítása.

Liofilizáció

19

Önfagyasztás

- Nagy vákuumban (5-25 Pa).
- Párolog az anyag \longrightarrow felforr \longrightarrow a visszamaradó anyag lefagy.
- Összetett kristálytani szerkezet, eutektikum keletkezik.
- Eutektikus pont alá kell hűteni.

Liofilizáció

20

Elsődleges szárítás (szublimáció)

- Hőmérséklet (eutektikus olvadáspont alatt)
 $-20(-30)\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Nyomás 5-25 Pa
- Hőközlés (víz szublimációs hő: 2840 kJ/kg)
 - hőszugárzás
 - hővezetés
 - mikrohullámú fűtés

Liofilizáció

21

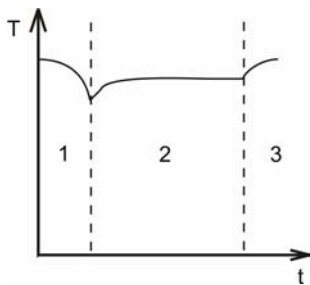
Másodlagos szárítás (deszorpció)

- Kötött víz (5-20 %)
 - fizikai adszorpció
 - kémiai adszorpció
 - szerkezeti víz (kristályvíz)
- Hőmérséklet < 50 °C
- Nyomás
- Maradék nedvesség (termék függő)
 - Kávé: 3 %
 - antibiotikumok: 0,1 %

Liofilizáció

22

A folyamat diagramon



Magyarázat:

1. Hűl, mert fagyasztjuk
zárás, vákuum alá helyezés,
fagyasztás
2. Felmelegítés (állandó
szublimáció)
3. Csökkenő szublimáció, szabad
nedvesség elfogy, eléri a
végsőnedvesség tartalmat. (1-
5%)

Liofilizáció

23

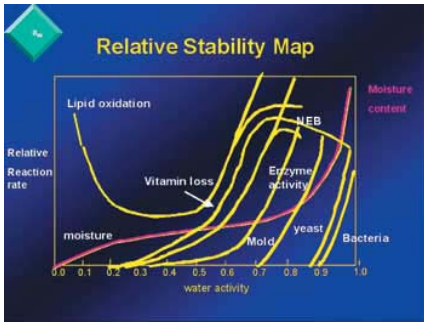
Pára kifagyasztása

- Nagy térfogat (Vízgőz: 1 Pa 98110 m³/kg)
- Kifagyasztás
 - hőmérséklet: -50 °C
 - nyomás: 4 Pa
- Jégkamrák (párhuzamosan kötve)
- Kiolvasztás
 - meleg víz
 - vízgőz

Liofilizáció

24

Vízaktivitás hatása

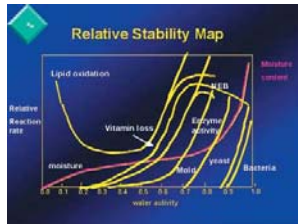


Liofilizáció

25

Miért jó? I.

- Sterilizálás
- 0.7 alatt már alig nőnek a mikrobák, 0.6 alatt már abszolút nem nőnek.
- Enzimaktivitás csökken a vízaktivitással.
- Maillard, és más barnulási reakciók vizet igényelnek.
- Oxidatív reakcióknak kedvez a vízmentes közeg.



Liofilizáció

26

Miért jó? II.

- Megmarad az eredeti íz, fehérje, vitamin.
- A termék megtartja eredeti formáját, színét, állagát.
- A rehidratáció teljes és gyors.
- Tartós termék.
- Nincs szükség hűtve szállításra.
- Alacsony szállítási költség.
- Elhanyagolhatóan kicsi termékvesztés.
- Megbízható készülékek.

Liofilizáció

27

Hátrányok

- nagyon drága
- sok energiát igényel
- íz és állagváltozás lehetséges
- a víz eltávolítása nem 100%-os, 90-95%

Liofilizáció

28

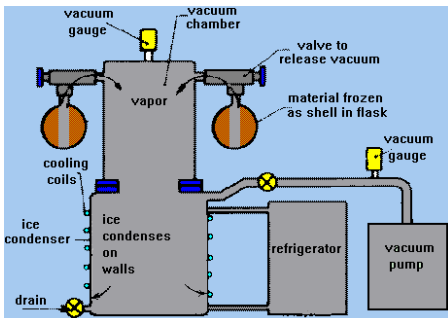
Mire használják?

- Vérkészítmények előállítása
- Szervek átmeneti tárolása
- Anyatej
- Mikroorganizmusok tárolása
- Kávé
- Gyümölcsök, húskészítmények
- Gyógynövénykivonatok

Liofilizáció

29

Laboratóriumi liofilizáló készülék

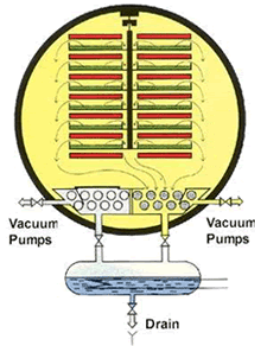


Liofilizáció

30

Liofilizáló készülékek

RAY™ 75, 100, 125, 150



Liofilizáció

Kapacitás

	Ray™ 75	Ray™ 100	Ray™ 125	Ray™ 150
Effektív tálca felület (m ²)	68	91	114	136
Névleges szublimációs kapacitás (kg víz/24 óra)	160	200	250	300
Töltő (Input) kapacitás (kg/24 óra)	1780	2375	2965	3560
Termék (output) kapacitás (kg/24 óra)	275	370	460	550

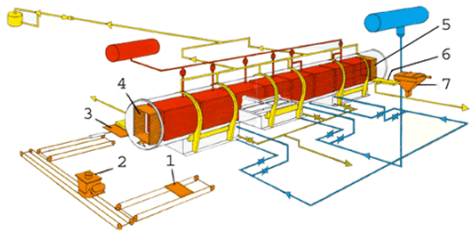
Liofilizáció

Liofilizáló készülékek



Liofilizáció

Liofilizáló készülékek



- | | | |
|--------------------|-------------------|--|
| 1. Aluminum tray | 4. Inlet elevator | 7. Emptying station |
| 2. Filling station | 5. Exit elevator | Continuous Radiation Freeze Drying Plant |
| 3. Inlet airlock | 6. Exit airlock | |

Liofilizáció

34

Liofilizáló készülékek

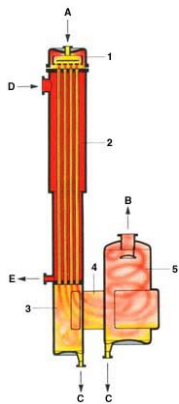


Vákuumbepárlás

- Vákuumban alacsonyabb a hőmérséklet.
- A hőre érzékeny anyagok nem károsodnak.
- Kisebb lehet a fűtőgáz nyomása.
- Kisebb a hőveszteség a környezet felé.

Vákuum bepárlás

36

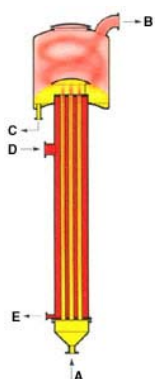


Esőfilmes bepárló

- A: Betáplálás
 - B: Pára
 - C: Bepárolt oldat
 - D: Fűtőgőz
 - E: Kondenzátum
- 1: Fej
 - 2: Csökőteges hőcserélő
 - 3: Tömény oldat leválasztó, alsó része
 - 5: Pára-folyadék elválasztó

Vákuum bepárlás

37



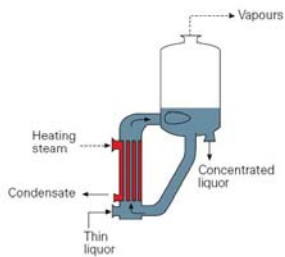
Kúszófilmes bepárló

- A: Betáplálás
- B: Pára
- C: Bepárolt oldat
- D: Fűtőgőz
- E: Kondenzátum

Vákuum bepárlás

38

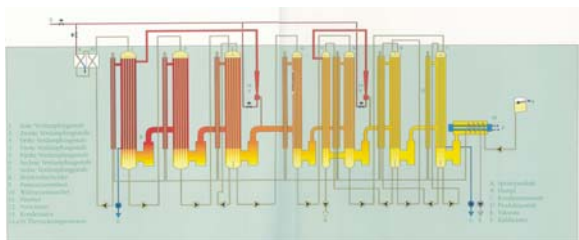
Természetes keringésű külső fűtőkamrás bepárló



Vákuum bepárlás

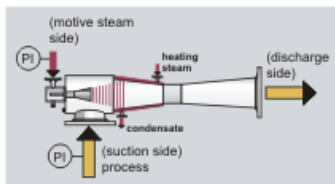
39

Bepárló-rendszer az étolajgyártásban



Vákuum bepárlás

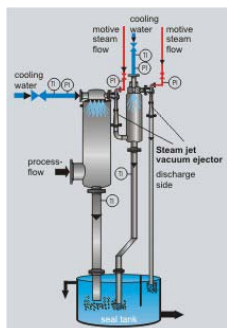
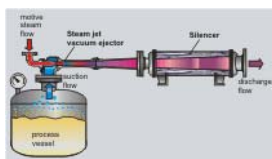
Gőzsugár-szivattyú



Steam jet vacuum ejector

Vákuum bepárlás

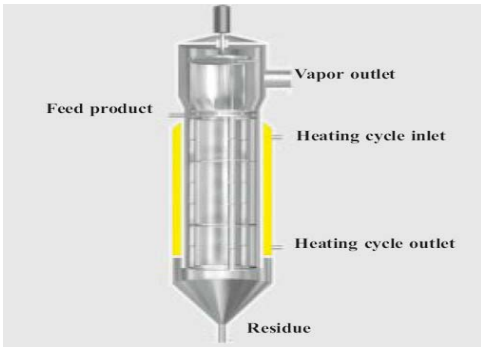
Gőzsugár-szivattyú



Steam jet vacuum pump

Vákuum bepárlás

Kavarós filmbepárló



Vákuum bepárlás

43

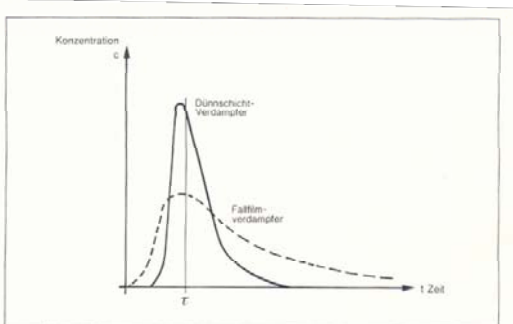
Kavarós filmbepárló (Luwa)



Vákuum bepárlás

44

Tartózkodási-idej eloszlás



Vákuum bepárlás

45

Kavarós filmbepárló (Sambay)



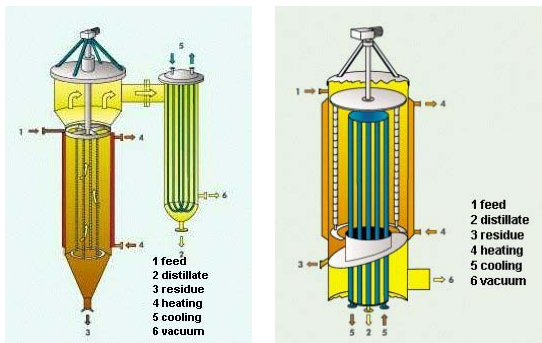
Vákuum bepárlás

Rövidutas desztilláció

- Bepárlás: $P_{\min} = 100 - 200 \text{ Pa}$
- Változtatás: belső kondenzátor
- Rövidutas desztilláció: $P = 0,1 - 100 \text{ Pa}$

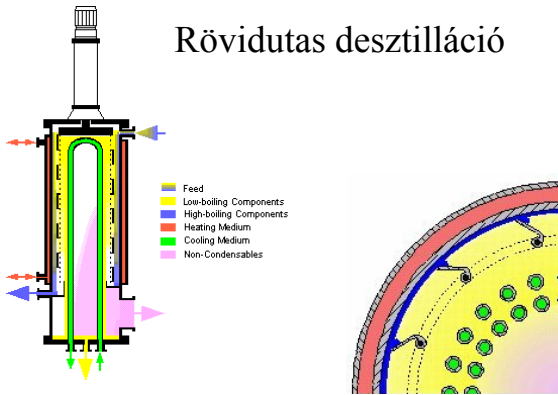
Rövidutas desztilláció

Rövidutas desztilláció



Rövidutas desztilláció

Rövidutas desztilláció



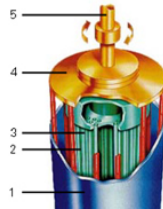
Rövidutas desztilláció

49

Rövidutas desztilláció



1. Evaporation surface
2. Roller-wiper system
3. Internal condenser
4. Product distributor plate
5. Rotation leadthrough



Rövidutas desztilláció

50

Rövidutas desztilláció előnyei

- egységes film
- horizontális keverés
- kis filmvastagság (0,05-0,5 mm) → kis hold-up
- öntisztító
- kicsi a mechanikai kopás

Rövidutas desztilláció

51

Jellemző adatok

- elpárologtató felület: 0,3-50 m²
- becsült kapacitás: 30-5000 kg/h
- max. fajlagos kapacitás: 300 kg/m²h
- a készülék ára: 50000 EUR/ m²

Rövidutas desztilláció

52

Rövidutas desztilláció alkalmazása 1.

Gyógyszeriparban:

- savkloridok
- aminosav észterek
- glükóz származékok
- indolok
- szintetikus és természetes vitaminok
- terpén-észterek

Vegyiparban:

- alkoholok
- glikol-észterek
- növényvédő-szerek

Műanyagipar:

- szilikon olajok
- epoxigyanták
- izocianátok
- műanyag stabilizálók

Rövidutas desztilláció

53

Rövidutas desztilláció alkalmazása 2.

Élelmiszeripar:

- zsírsavak és származékai
- halolajok
- tokoferolok
- vaj
- paprikaolaj (oldószer-mentesítés)

Kozmetika ipar:

- gyapjúzsír tisztítás (lanolin)
- alga, moszat kivonat tisztítása

Rövidutas desztilláció

54

Molekuláris desztilláció

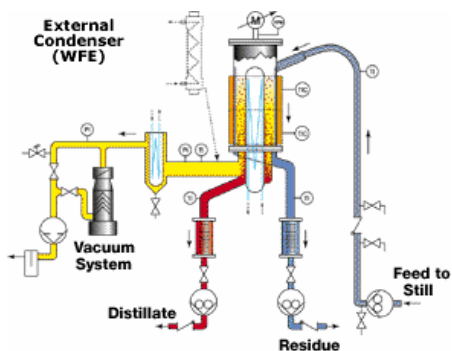
Brönsted és Hevesi (1924): Hg izotópok dúsítása

Burch (1928): ásványolajak elválasztása

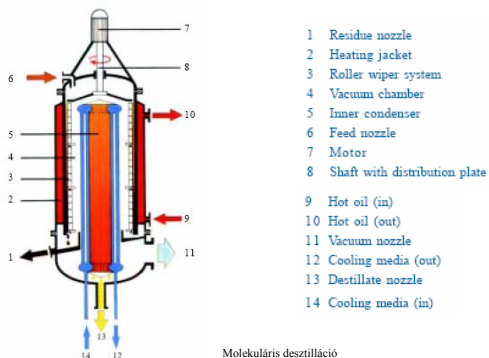
Alapelv:

- a desztillálandó anyagot nem forraljuk, hanem párologtatjuk
- a pároló felület és a kondenzáló felület között a molekulák nem ütköznek egymással ($p=10^{-1}-10^{-3}$ Pa)

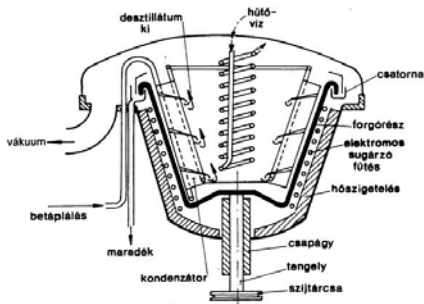
A molekuláris desztilláció készüléke



A molekuláris desztilláció készüléke 2



Centrifugális rendszerű molekuláris desztilláló készülék



Molekuláris desztilláció

Az elpárolgás áramsűrűsége

$$\dot{n}_i = A \cdot K \cdot p_i \cdot \sqrt{\frac{1}{2\pi \cdot M_i \cdot R \cdot T}}$$

\dot{n}_i = i. anyag molárama (mol/s)

A = felület (m²)

K = arányossági tényező (-)

p_i = i. anyag parciális nyomása (Pa)

M = i. anyag molekulatömege (g/mol)

R = Regnault állandó (8,314 J/molK)

T = hőmérséklet (K)

Molekuláris desztilláció

Molekuláris desztilláció alkalmazása

Étolaj feldolgozás

- zsírsavak elválasztása
- monogliceridek kinyerése
- vitaminok dúsítása
- színezékek elválasztása

Vákuumtechnika:

- vákuum olaj (ásványi- és szilikonolaj), vákuum zsír

Műanyagiparban:

- műanyaglágyítók (ftálsav-észterek)

Molekuláris desztilláció

A bepárló és a desztilláló készülékek összehasonlítása

Művelet	Nyomás, P [Pa]	Tartózkodási idő, t [s]	$P \cdot \bar{t}$
<i>Szakaszos deszt. (atmoszférikus)</i>	10^5	4000	$4 \cdot 10^8$
<i>Szakaszos deszt. (vákuum)</i>	$2,5 \cdot 10^3$	3000	$7,5 \cdot 10^6$
<i>Filmbepárló</i>	$2,5 \cdot 10^2$	25	$6,3 \cdot 10^3$
<i>Rövidutas deszt.</i>	0,1	10	1
<i>Molekuláris deszt.</i>	10^{-2}	1	10^{-2}

61

Rektifikálás megnövelt nyomáson

- Illékony komponensek elválasztása
- Azeotrop elegyek elválasztása

Rektifikálás megnövelt nyomáson

62

Könnyű szénhidrogének (C_1-C_4) elválasztása

Komponens	$Pr = \frac{P}{P_c}$
metán	$\sim 0,7$
etán, etilén	0,4-0,55
propán, propilén	0,35-0,50

Rektifikálás megnövelt nyomáson

63

Monomerek tisztítása

	nyomás (bar)	kondenzátor hőmérséklet (°C)
etilén	4-6	-68
	20	-29
propilén	4-6	-12
	16	10

Rektifikálás megnövelt nyomáson

64

Azeotrop összetétel megváltoztatása

➤ Az összetétel gyakran változik a nyomással
aceton – metanol:

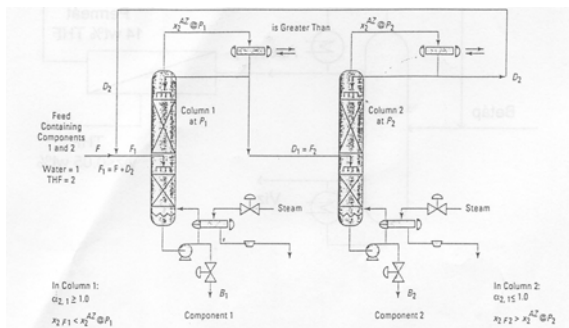
0,26 bar < azeotrop tartomány < 21 bar

➤ Elkerülhető harmadik komponens hozzáadása

Rektifikálás megnövelt nyomáson

65

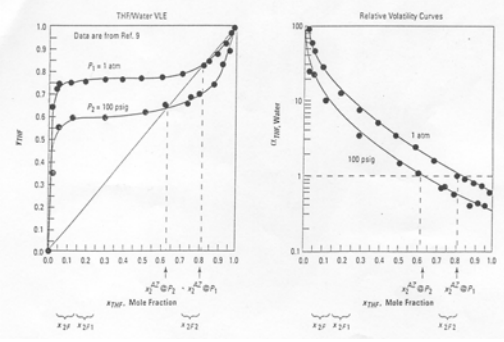
Kétnyomásos rektifikálás



Rektifikálás megnövelt nyomáson

66

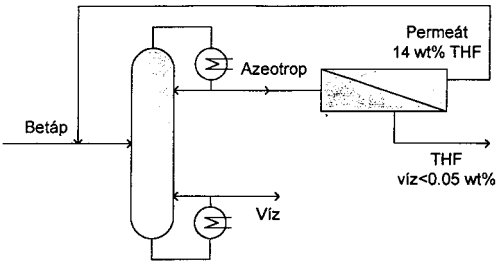
Tetrahydrofuran (THF) - víz



Rektifikálás megnövelt nyomáson

67

THF - víz elválasztás (membránszeparáció)



Rektifikálás megnövelt nyomáson

68

Ipari példák

- THF – víz
- acetonitril – víz
- metanol – metil-etil keton (MEK)
- aceton – metanol

Rektifikálás megnövelt nyomáson

69

További lehetőségek

- etanol – etil-acetát
- benzol – n-propanol
- benzol – izopropanol
- etanol – 1,4-dioxán
- metanol – metil-acetát
- MEK – ciklohexán
- metanol - diklórmétán

Rektifikálás megnövelt nyomáson

70

Fizikai-kémiai paraméterek változása a nyomással

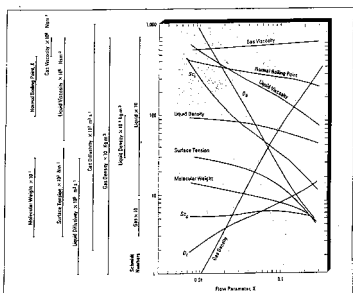


Figure 2. Physical properties vs. flow parameters

Rektifikálás megnövelt nyomáson

71

$$X = \frac{L}{G} \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}}$$

A nyomás megválasztás szempontjai 1.:

- P → növelés, $T_{fp} \rightarrow$ növekszik
 - T → növelése üst → hátrányos
 - kondenzátor → előnyös

- P → növelés
 - $\alpha_{21} = \frac{y_2/x_2}{y_1/x_1} \rightarrow$ csökken
 - R és/vagy N növelése szükséges

- P → növelés $\eta_{tányér} \rightarrow$ nő
 - $\eta_{tányér}$ (1 bar) ~ 60-75 %
 - $\eta_{tányér}$ (1 bar(p)) ~ 90-100%

Rektifikálás megnövelt nyomáson

72

A nyomás megválasztás szempontjai 2.:

- $P \rightarrow$ növelés $v_{\max} \sim p^{1/2}$
 - nő egy adott átmérőjű oszlop kapacitása
- $P \rightarrow$ növelés $S_{\text{fal}} \sim p^{0,75}$
 - a nyomásálló berendezés drága

Rektifikálás megnövelt nyomáson

73

Élelmiszerek kezelése, tartósítása

- Legelterjedtebb ma a hőkezelés
- Egyéb módszerek:
 - RTG
 - UV
 - Gázok
 - Nagy nyomással

Tartósítás

74

Tartósítás nagy nyomással

- 1899 Hite
- Tej 1000 bar alá helyezik, és az így nyert tej tovább eltartható, mint a kezeletlen
- $T < 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, p magas; a kovalens kötések nem bomlanak, de a másodlagos kötések igen
- Disszociációs együttható is változik
- Mikróbák elpusztulnak, enzimek inaktíválódnak
- P , T , t együttesen befolyásolja a sterilitást.
- Általában több ciklust kell alkalmazni.

Tartósítás

75

Fehérjék változása

- Tej: 1000 bar, a kazein micellákat képez, β -laktoglobulin le kell botani
- Gyümölcs: pektinészteráz inaktiválódik
 - Poliszacharidok:
 - » cellulóz, agar: szől-gél átmenet hőmérséklete csökken.
 - » Sokkal stabilabb és emészthetőbb gél állítható elő.
 - Lipidek: tejszín és kakaó kristályelőállítás
 - 0,2 °C olvadáspont növekedés/MPa
 - Aromaanyagok, vitaminok: kis molekulák nem sérülnek
 - » C-vitamin veszteség 5%

Tartósítás

76

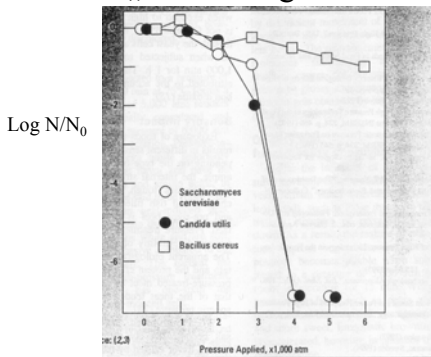
Aromaanyagok

Művelet	Metil-kavikol veszteség (%)	Linalool veszteség (%)
Szárítás	3-5	12-15
Fagyasztás	35-38	35-40
Hőkezelés	20-22	3-5
Nagynyomású kezelés	83-85	83-85

Tartósítás

77

„Barobiológia”



Tartósítás

78

Adiabaticus kompresszió

Anyag	Kezdeti hőfok °C	Változás °C/100 MPa
Víz	20	2,8
Víz	60	3,8
Víz	80	4,4
Csirkehús	20	2,9
Sajt	20	3,4
Tejszín	20	8,5

Tartósidás

79

Szakaszos készülék



High-pressure autoclave
Volume: 1m³ Working pressure: 330 bar Working temperature: 400°C

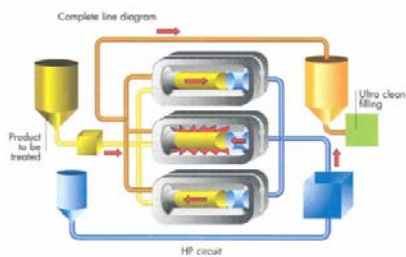


Test autoclave for the simulation of deep-drilling tests in actual pressure conditions. Working pressure: 1000 bar

Tartósidás

80

Folytonos sterilizáló készülék



Tartósidás

81

Víz

Víz	p (bar)	ΔV (%)
	1000	4
	2000	7
	4000	11,5
	6000	15

Tartóssítás

82

Nyomás-méret

V tartály (l)	P (bar)
100-500	9000
700-1250	4000
9400	1960

Tartóssítás

83
