



PhD értekezés tézisei

## **Reszolválás szuperkritikus szén-dioxidban**

***Készítette: Székely Edit***

okleveles biomérnök

***Témavezető: Dr. Simándi Béla***

egyetemi docens

Vegyésszmérnöki Kar, Vegyipari Műveletek Tanszék

2003.

## Előzmények és célkitűzések

Az optikailag aktív vegyületek az utóbbi évtizedekben a modern vegyipar, ezen belül elsősorban a gyógyszer- és növényvédőszer ipar egyik piacvezető termékcsaládját alkotják. A királis vegyületek tiszta enantiomerként való felhasználása a mai napig dinamikusan emelkedik és régebben racém formában forgalomba hozott szereket is lecserélnek a csupán egyik enantiomert tartalmazókra. Az optikailag aktív vegyületek nagy részénél vagy a racém forma, vagy egy megfelelő szintézis intermedier racemát rezolválásával állítják elő a tiszta enantiomereket. A szerves szintézisek és a rezolválási lépések is általában szerves oldószerek felhasználását igénylik, amelyek egészségkárosító hatása és környezetterhelése egyaránt jelentős.

A szuperkritikus oldószerek, elsősorban a szuperkritikus szén-dioxid ( $scCO_2$ ), előnyös tulajdonságaik miatt kiválthatják ezeket a szerves oldószereket, illetve még hatásosabb, jobb eljárások kidolgozására adhatnak lehetőséget. Szuperkritikus állapotúnak nevezünk egy anyagot, ha nyomása és hőmérséklete a rá jellemző kritikus értékek felett van. Ekkor az oldóképesség egyszerűen a nyomással és hőmérséklettel (sűrűséggel) szabályozható. A szén-dioxid kritikus nyomása 73,8 bar, kritikus hőmérséklete pedig alig magasabb, mint a szobahőmérséklet, 31,1 °C. Apoláris karakterű oldószer, oldóképessége általában a *n*-hexánéhoz hasonló. Jelenleg már széleskörűen használják az élelmiszer- és kozmetikai alapanyaggyártásban, növényi hatóanyagok kivonásánál.

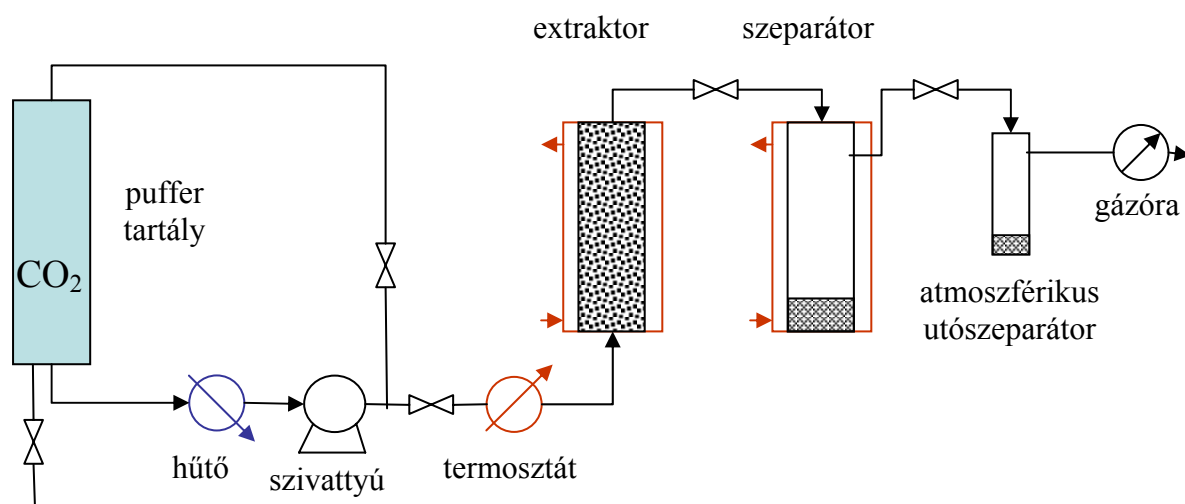
A Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Vegyipari Műveletek és Szerves Kémiai Technológia Tanszékein több, mint egy évtizede kutatják a szuperkritikus szén-dioxidos extrakció alkalmazhatóságát a rezolválási eljárásokban. Részleges diasztereomersó képzésen és azt követő szuperkritikus szén-dioxidos extrakción alapuló elválasztást dolgoztak ki, a világon elsőként. Sok esetben az elérhető enantiomer tisztaság hasonló vagy jobb volt, mint a hagyományos, kristályosítós eljárásban.

Doktori munkám célja ennek az eljárásnak további vizsgálata, a befolyásoló tényezők mélyebb megismerése, a módszer más vegyületcsaládokra való kiterjesztése, és amennyiben lehetséges továbbfejlesztése volt. Minden esetben O,O'-(2R,3R)-dibenzoil-borkősav monohidrátot (DBBS) használtam rezolváló ágensként. Ez a vegyület oldhatatlan szuperkritikus szén-dioxidban, csak úgy, mint a vele képzett diasztereomer sók és komplexek, ezért nem szennyezik a scCO<sub>2</sub> által kioldott enantiomer-keveréket.

### **Alkalmazott módszerek**

A diasztereomer só vagy komplex képzés során a racém vegyület ekvivalensnél kevesebb rezolválószerrel reagáltattam oldószerben vagy olvadék fázisban, majd akirális hordozót adtam hozzá az így jobb átjárhatósága érdekében, és az oldószert elpárologtattam. Az így kapott szilárd mintából szuperkritikus szén-dioxidos extrakcióval kioldottam a feleslegben levő enantiomerkeveréket (extraktum), majd a diasztereomert is megbontottam, így nyertem ki a másik enantiomert feleslegben tartalmazó terméket.

A szuperkritikus extrakciót 99,5 %-os tisztaságú szén-dioxiddal, a Vegyipari Műveletek Tanszék laboratóriumában rendelkezésre álló laboratóriumi méretű készüléssel végeztem (1. ábra). A folyadék halmazállapotú szén-dioxidot szivattyú komprimálja a kívánt nyomásra (100 – 200 bar), majd a CO<sub>2</sub> az azt követő hőcserélőben melegszik fel az extrakciós hőmérsékletre (33 – 93 °C), szuperkritikus állapotúvá válik. A scCO<sub>2</sub> az extraktorban feloldja az oldható komponenseket, majd ezek nyomáscsökkentés hatására a szeparátorokban kiválnak, ez az extraktum (itt a CO<sub>2</sub> már gáz halmazállapotú). Az extraktorban maradó rész a raffinátum.



1. ábra. A laboratóriumi szuperkritikus extraktor elvi folyamatábrája

Az extraktum és a maradék enantiomer tisztaságát ( $ee^a$ ) optikai forgatóképesség méréssel határoztam meg (Perkin Elmer 241 polariméter), kalibráció alapján.

A hordozókra jellemző fajlagos felület és teljes pórustérfogat értékeket N<sub>2</sub> adszorpciós módszerrel határoztam meg egy Autosorb, Quantochrome (USA) készüléken, a számítást BET módszerrel végeztem. A tetramizol

<sup>a</sup>  $ee = \frac{R-S}{R+S}$ , ahol R és S a két enantiomer mennyisége és R>S

illetve a DBBS adszorpcióját metanolos oldatból Perfil 100™ és aktív szén hordozóra a linearizált Langmuir modellel jellemeztem.

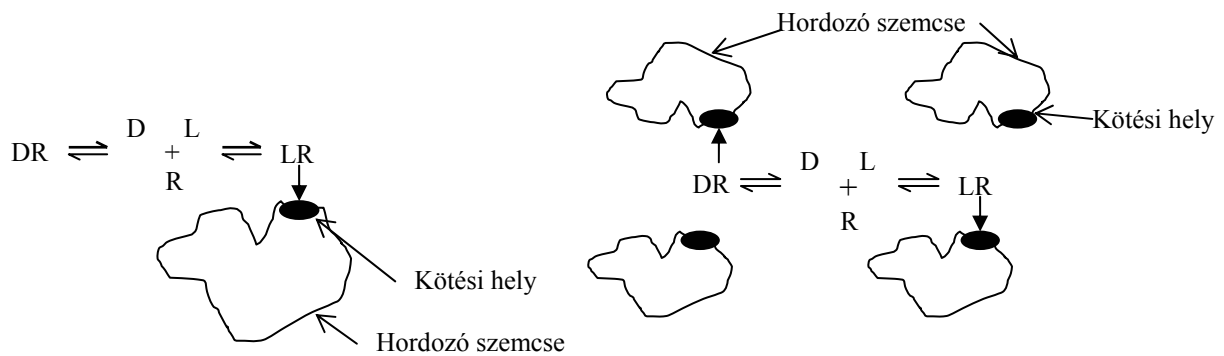
A termogravimetriás (TG) felvételek 10°C/min felfűtési sebességgel készültek 10 dm<sup>3</sup>/h áramlási sebességű argon, N<sub>2</sub> vagy CO<sub>2</sub> atmoszférában egy TA Instruments 2050 TGA V5.3C készüléken. A DSC (Differential Scanning Calorimetry) méréseket egy 2920 MDSC V2.4F típusú készüléken, argon atmoszférában végeztem.

## Új tudományos eredmények összefoglalása

1. Bizonyítottam a tetramizol rezolválásának példáján, hogy a mintaelőkészítéskor adagolt *hordozó mennyisége és minősége jelentősen befolyásolja a rezolválhatóságot* (F<sup>b</sup>). Szuperkritikus extrakciós kísérletek mellett adszorpciós és termoanalitikai vizsgálatokat is végeztem. Arra a meglepő következtetésre jutottam, hogy kis mennyiségű hordozó adagolása (akár Perfil 100™, akár aktív szén) jelentősen megnöveli a királis elválasztás hatékonyságát, azonban nagyobb mennyiség a nullára csökkenti. Ennek oka valószínűleg az, hogy a módszer alapvetően kinetikus rezolválás, amit a hordozó által indukált kristályosítás javít. Kevés gócképző esetén csak a legstabilabb diasztereomerosó kristályosodik ki, ami eltolja az oldatban kialakult egyensúlyt. Sok egyidejű kristályképződés esetén pedig minden oldatban levő vegyület, só egyszerre kristályosodik ki. (2. ábra). Ez azt jelenti, hogy egy-egy rezolválás optimalizálásánál a hozzáadott hordozónak jelentős szerepe lehet.

---

<sup>b</sup>  $F = |ee_E * t_E| + |ee_R * t_R|$ , ahol t a racémre vonatkoztatott termelés, E az extraktumot, R a raffinátumot jelöli



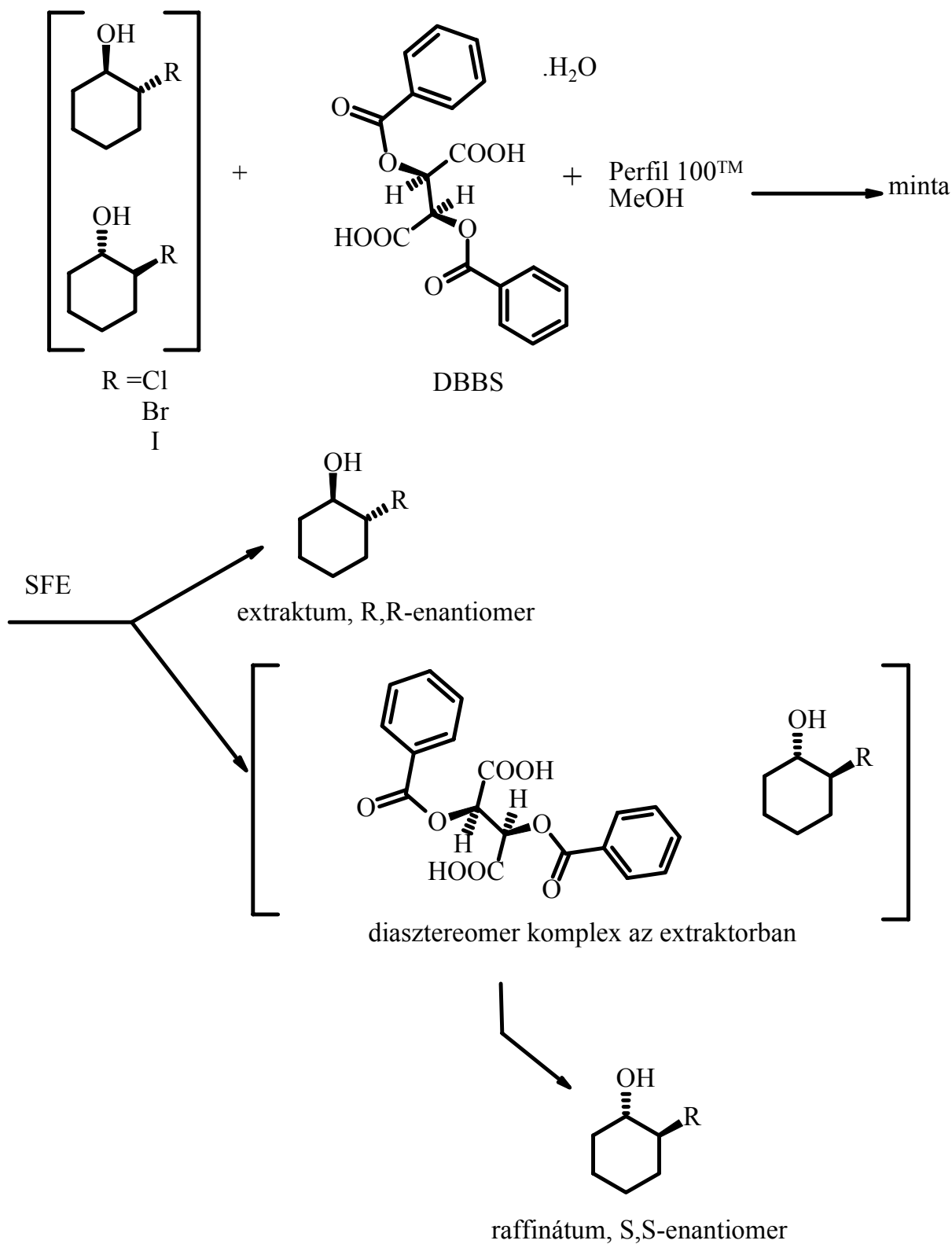
2. *ábra.* A hordozó hatásának lehetséges magyarázata kevés és sok hordozó esetén, kinetikus rezolválás

2. *Kimutattam, hogy a szuperkritikus extrakciós folyamatok leírásához használt  $m = m_{\infty}(1 - e^{-k m_{CO_2}})$  alakú függvénnyel a rezolválásnál kapott extrakciós görbe jól leírható, ahol  $m$  a kihozatal,  $m_{CO_2}$  a felhasznált szén-dioxid tömege,  $k$  és  $m_{\infty}$  pedig konstansok. Így az adott elválasztáshoz szükséges szén-dioxid mennyiség jól meghatározható.*

3. *Bizonyítottam, hogy nem csak diasztereomerek, hanem diasztereomer komplexek is elegendően stabilak lehetnek ahhoz, hogy mellőlük az elreagálatlan enantiomer keverék  $scCO_2$ -dal kioldható legyen.*

*Transz-2-halociklohexán-1-olok homológ sorát (klór-, bróm- és jód származék) rezolválva DBBS-val bemutattam, hogy a királis alkohol enantiomerjeinek elválasztása kitűnően megoldható a szuperkritikus extrakciós módszerrel (3. ábra). Ez a tapasztalat az eddigi technológia alkalmazhatóságát a racém vegyületek még szélesebb körére terjesztette ki, hiszen diasztereomer komplex képzéssel a sóképzésre funkció csoport hiányában alkalmatlan vegyületek enantiomerjei is elválaszthatók.*

- a. Kimutattam, hogy a három ciklohexanol származék esetében *az extraktum enantiomertisztasága lineárisan változik a rezolválószer molarányának függvényében*. A molarány alkalmas megválasztásával tiszta *R,R-transz-2-jódciklohexán-1-ol* 19,5 %-os racémre vonatkoztatott termeléssel, vagy akár 98 % enantiomertisztaságú *S,S-transz-2-jódciklohexán-1-ol* (4 %-os termeléssel) is előállítható. Adott molaránynál az elérhető enantiomer tisztaság nőtt a halogén szubsztituens méretével.
- b. Igazoltam, hogy *az optimális rezolválószer mennyiségét a diasztereomer képződés sztöchiometriája szabja meg*. Feltételeztem, hogy félekvivalens mennyiségű rezolválószer alkalmazása a legjobb. Meghatároztam a *transz-2-halociklohexán-1-ol* - DBBS diasztereomer komplexek összetételét termogravimetriás mérésekkel. Az ebből számított optimális rezolválószer / alkohol arány jól egyezett a szuperkritikus extrakciós rezolválásokkal meghatározott optimális értékkel (*transz-2-klórciklohexán-1-ol* esetében 0,58 és 0,55; *transz-2-brómciklohexán-1-ol* esetében 0,71 és 0,66; *transz-2-jódciklohexán-1-ol* esetében 0,77 és 0,68). A halogén szubsztituens méretével nő a felhasználandó rezolválószer mennyisége, és a komplexekben a rezolválószer / alkohol arány nem egész szám.



3. ábra. *Trans*-2-halociklohexán-1-olok reszolválása szuperkritikus extrakcióval

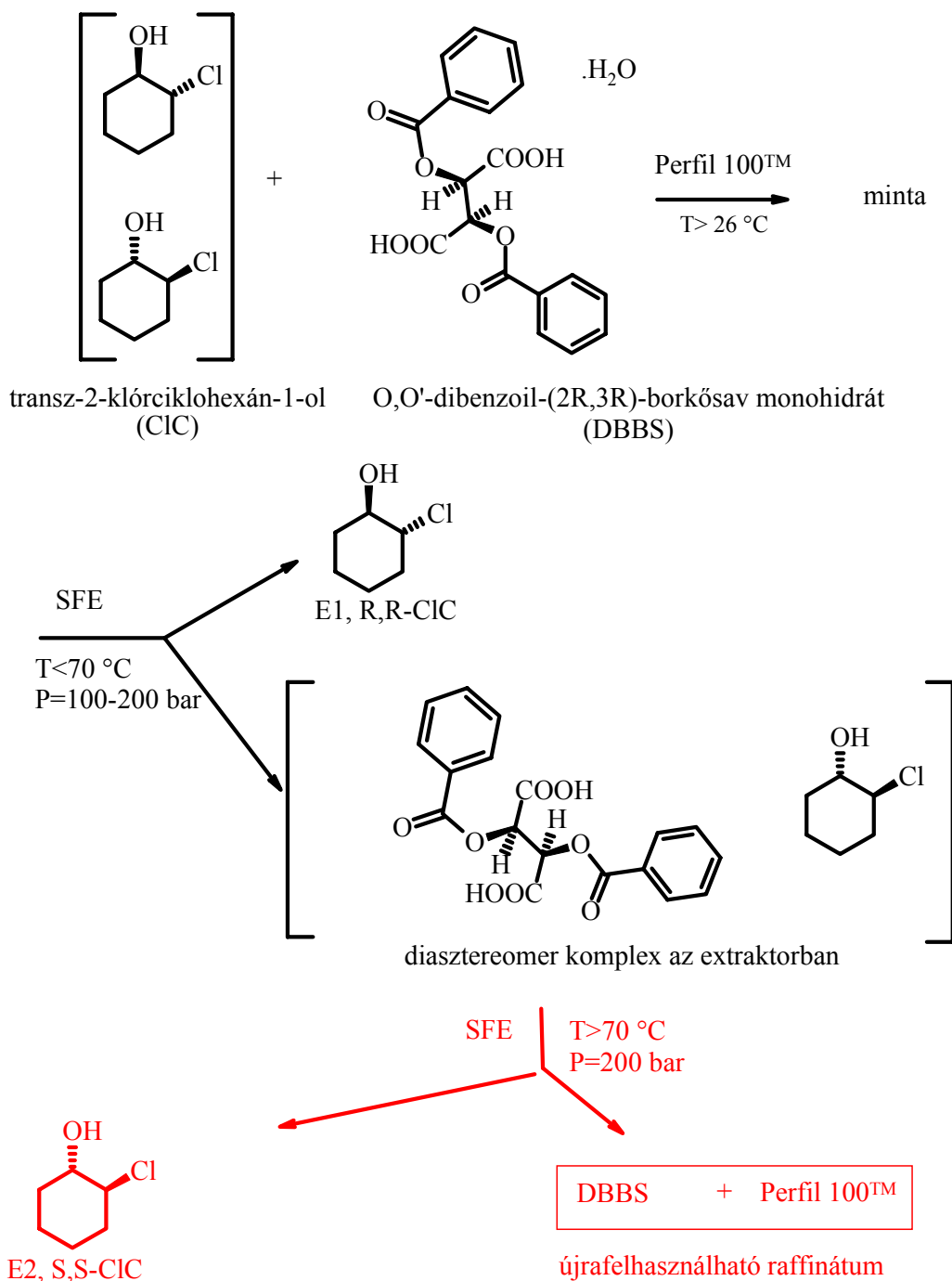


4. Kimutattam, hogy az *extrakciós paraméterek hatása, és a hatás nagysága*, jelentősen eltér akkor, ha a képződött diasztereomer oldódik a szuperkritikus szén-dioxidban vagy ha nem. Az extrakciós nyomás és hőmérséklet F-re gyakorolt hatását vizsgálva szembetűnő, hogy sokkal több (és nagyobb) hatást lehetett kimutatni azoknál a rezolválásoknál, ahol a diasztereomer is oldódik a scCO<sub>2</sub>-ban. Ennek oka elsősorban az lehet, hogy ha a diasztereomer akár csak kis mértékben is oldódik a szuperkritikus fázisban, akkor az új egyensúly sokkal gyorsabban állhat be (illetve azonos idő alatt sokkal nagyobb változás érhető el) egy fázison belül, mintha az egyensúlyi reakciót a szilárd - szuperkritikus fázishatár-átmenet gátolja. Azoknál a rezolválásoknál, ahol a diasztereomer oldhatósága scCO<sub>2</sub>-ban a kimutatható határ alatt van, a mért hatás nagysága egyértelműen nő, ahogy a racém vegyület oldhatósága csökken. Ez persze mindenképpen csak durva közelítés, de arra utal, hogy a mintaelőkészítés során stabilizálódott diasztereomer - enantiomer keverék összetétel nem egyensúlyi, és / vagy az egyensúlyt a szuperkritikus szén-dioxid jelenléte jelentősen eltolja.

5. Sikeresen kidolgoztam egy olyan új rezolválási eljárást, amiben a szerves oldószerek használata teljesen kiküszöbölhető. Modellvegyületként a *transz-2-klórciklohexán-1-ol-t* választottam (5. ábra).

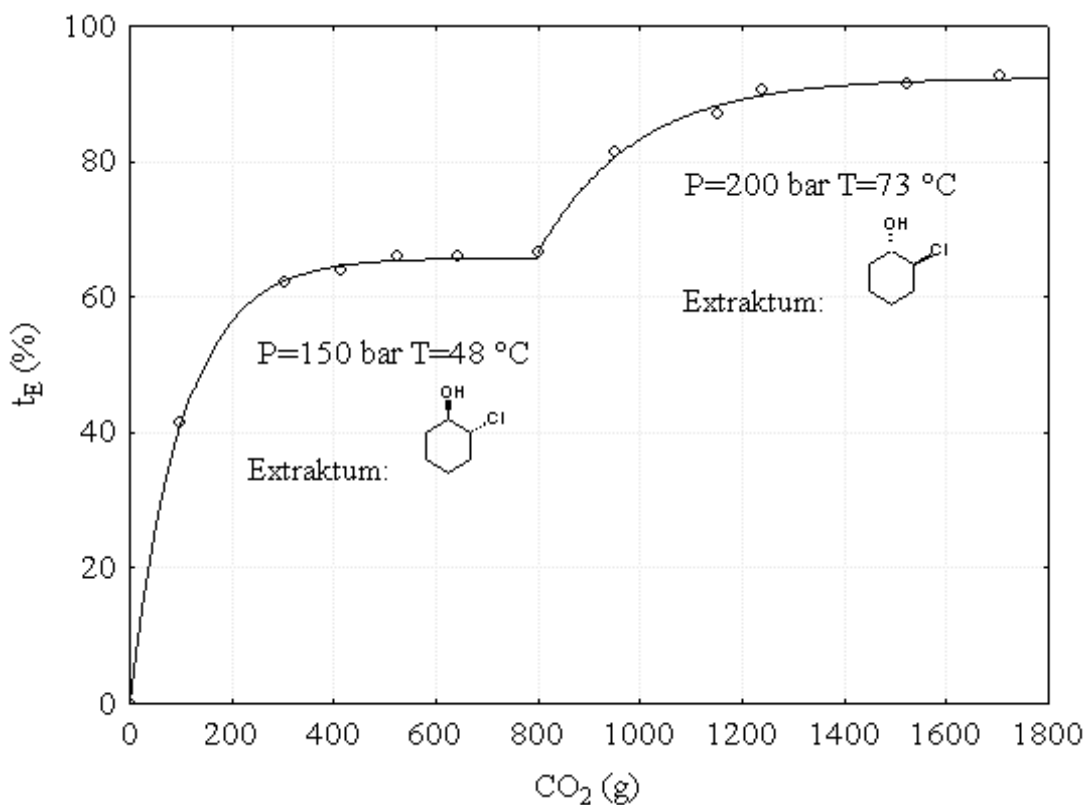
A részleges diasztereomer képzéshez az olvadék állapotú (40 °C-os) racém alkoholban szuszpendáltam a DBBS-t, majd hozzákevertem a Perfil 100™-t. Fél óra múlva enyhe körülmények között (100 bar, 33 °C) CO<sub>2</sub>-dal teljes kimerülésig extraháltam a mintát. A hőmérsékletet és a nyomást megemelve (min. 73 °C, 200 bar) a komplexált alkohol is extrahálható, és így a másik enantiomer keveréket is fel lehet fogni a szeparátorban. Ebben az a különlegesen érdekes, hogy ez a komplex atmoszférikus nyomáson (CO<sub>2</sub>

atmoszférában is) csak 90 °C felett bomlik számottevő mértékben. A raffinátum a hordozó és a rezolválószer fizikai keveréke, amit közvetlenül újra lehet hasznosítani rezolválásra.



4. ábra. Transz-2-klórciklohexán-1-ol rezolválása frakcionált szuperkritikus extrakcióval

Az eljáráshoz tartozó extrakciós görbe a 5. ábrán látható. Az ábrán jól megfigyelhető, hogy az első lépcső végére az extrakció teljesen megáll, ekkor szedhető az első extraktum, majd a hőmérséklet emelés hatására megbomlik a komplex és megfelelő sebességgel kinyerhető a második extraktum.



5. ábra. A frakcionált extrakció hozama (a bemért racém alkoholra vonatkoztatva)

- Vizsgáltam a rezolválószer molarányának hatását a frakcionált SFE-s rezolválásnál is. Az optimális molarány (0,59) közel azonos volt, mint a bepárlásos megvalósításnál (SFE: 0,55, TG: 0,58), ami alátámasztja a kémiai szerkezet meghatározó voltát.
- Az extrakciós paraméterek hatását azonos nyomás (100 - 200 bar) és szélesebb hőmérséklet (33 - 63 °C) tartományban végeztem el, mint a másik módszer vizsgálatánál. Mind a hőmérséklet, mind a nyomás

lineáris tagja szignifikánsnak adódott, hatásuk negatív ( $p = 0,05$ ), tehát az első extrakciós lépésben a legalacsonyabb nyomás és hőmérséklet alkalmazása a kedvező. A rezolválási rendszer érzékeny az extrakciós körülményekre.

### **Az új tudományos eredmények jelentősége**

A szuperkritikus extrakciós rezolválási eljárás részletes vizsgálatával jelentősen növeltem a rendelkezésre álló tudást, a módszer eredményességét befolyásoló tényezőket tekintve.

Diasztereomer komplexképzéssel kombinált szuperkritikus extrakciós rezolválást valósítottam meg több mintapéldán, ezzel az eddigi technológia alkalmazhatóságát a racém vegyületek még szélesebb körére terjesztettem ki, hiszen diasztereomer komplex képzéssel a sóképzésre funkció csoport hiányában alkalmatlan vegyületek enantiomerjei is elválaszthatók.

Sikeresen kidolgoztam egy olyan új rezolválási eljárást, amiben a szerves oldószerek használata teljesen kiküszöbölhető, ez a rezolválás frakcionált szuperkritikus extrakcióval. Az új módszerrel szerves oldószernyomoktól biztosan mentes termék állítható elő, a korábbi eljárásnál még kisebb környezetterheléssel.

### **Publikációk szuperkritikus extrakció témakörben**

#### **A doktori értekezés alapját képező publikációk**

##### **Angol nyelvű cikkek**

1. **Székely E.**, Simándi B., László K., Fogassy E., Pokol Gy., Kmecz I.: Effect of achiral support on the resolution of tetramisole by supercritical fluid extraction, *Tetrahedron: Asymmetry*, **13**, 1429-1434 (2002).
2. **Székely E.**, Simándi B., Fogassy E., Kemény S., Kmecz I.: Enantioseparation of chiral alcohols by complex formation and subsequent supercritical fluid extraction, *Chirality*, elfogadva

3. **Székely E.**, Simándi B., Illés R., Molnár P., Gebefügi I., Kmecz I., Fogassy E.: Application of supercritical fluid extraction for fractionation of enantiomers, *J. Supercrit. Fluids*, elfogadva

#### **Magyar nyelvű cikk**

4. **Székely E.**, Molnár P., Simándi B., Fogassy E., Kemény S., Pokol Gy.: Királis alkoholok resolválása szuperkritikus szén-dioxidos extrakcióval, *Olaj, Szappan, Kozmetika* (Különszám), **51**, 30-32 (2002).

#### **Előadások nemzetközi konferenciákon**

1. **Székely E.**, Keszei S., Simándi B., Fogassy E., Kemény S., Fekete J.: Resolution of tetramisole by supercritical fluid extraction, 14th International Congress of Chemical and Process Engineering, *CHISA 2000*, (Summaries 2, Separation Processes and Equipment, B5.2, p.23), Praha, Czech Republic, 27-31. August, 2000.
2. **Székely E.**, Simándi B., Molnár P., Bálint J., Kmecz I., Fogassy E., Kozma D., Kassai Cs.: Separation of alcohol enantiomers via complex formation followed by supercritical fluid extraction, *High Pressure in Venice 4<sup>th</sup> International Symposium on High Pressure Process Technology and Chemical Engineering*, 2002.09.22-25., Venice, Italy. *Chemical Engineering Transactions*, **2**, 959-964 (2002).

#### **Előadások hazai konferenciákon**

1. **Székely E.**, Keszei S., Simándi B., Fogassy E., Kemény S., Fekete J.: Optikailag aktív tetramizol előállítás szuperkritikus extrakcióval, *Műszaki Kémiai Napok 2000.*, Veszprém 2000. április 25-27, (Kiadvány p. 147).
2. **Székely E.**, Simándi B., Kmecz I., Deák A., Kemény S., Pokol Gy., Fogassy E.: resolválás szuperkritikus szén-dioxidban: a hordozó hatása, *Vegyészkonferencia*, Hajdúszoboszló, 2001. június 27-29, (Előadás-összefoglalók, MKE p. 23).
3. **Székely E.**, Simándi B., Kmecz I., Deák A., László K., Fogassy E.: Hordozó hatás vizsgálata tetramizol szuperkritikus resolválásánál, *XXIV. Kémiai Előadói Napok, Szeged*, 2001. október 29-31, (Előadás-összefoglalók, MKE pp. 103-105).
4. **Székely E.**, Simándi B., Molnár P., Kmecz I., Fogassy E.: Oldószermentes resolválás, *Műszaki Kémiai Napok '02*, Veszprém, 2002. április 16-18, (Kiadvány p. 216).
5. **Székely E.**, Molnár P., Simándi B., Fogassy E., Kemény S.: Királis alkoholok resolválása szuperkritikus szén-dioxidos extrakcióval, *Szuperkritikus oldószerek analitikai és műveleti alkalmazása*, Budapest 2002. május 23. (Kiadvány p. 12).

#### **Egyéb előadások**

1. **Székely E.**: Resolválás szuperkritikus szén-dioxidban, *MTA Vegyipari Munkabizottság Ülésén*, 2001. október 24.
2. **Székely E.**: Research on SFE at BUTE, *DASFAF 5<sup>th</sup> meeting*, 2002. január 23-24, Budapest.

## A doktori munkához részben kapcsolódó, egyéb publikációk szuperkritikus extrakciós témakörben

### Angol nyelvű cikkek

1. Keszei S., Simándi B., **Székely E.**, Fogassy E., Sawinsky J., Kemény S.: Supercritical fluid extraction: a novel method for the resolution of tetramisole, *Tetrahedron: Asymmetry* **10**, 1275-1281 (1999).
2. Kmecz I., Simándi B., Bálint J., **Székely E.**, Fogassy E., Kemény S.: Optical resolution of 6-fluoro-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline by supercritical fluid extraction, *Chirality*, **13**, 568-570 (2001).
3. Juhász T., **Székely E.**, Simándi B., Szengyel Zs., Réczey K.: Recovery of recombinant thermostable endonuclease from E. coli using supercritical carbon dioxide cell disruption, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* **17**, 131-134 (2003).

### Magyar nyelvű cikkek

1. Keszei S., Simándi B., Fogassy E., **Székely E.**, Kmecz I., Sawinsky J., Kemény S., Bálint J.: Racém savak és bázisok reszolválása szuperkritikus szén-dioxidban, *Olaj, Szappan, Kozmetika (Különszám)*, **49**, 61-64 (2000).
2. Kmecz I., Simándi B., **Székely E.**, Fogassy E., Markovits I.: Metamfetamin reszolválása rokon szerkezetű reszolválószerkeze keverékeivel, *Olaj, Szappan, Kozmetika (Különszám)*, **51**, 33-35 (2002).

### Előadások nemzetközi konferenciákon

1. Simándi B., Keszei S., Fogassy E., **Székely E.**, Prechl A., Varga V., Kemény S., Sawinsky J.: Separation of Enantiomeric Acids and Bases by Supercritical Fluid Extraction, Solvent Extraction for the 21st Century, ISEC'99, Barcelona, Spain, 11-16 July, 1999.
2. Kmecz I., Simándi B., **Székely E.**, Fogassy E., Markovits I.: Resolution of N-methylamphetamine by supercritical fluid extraction, *15<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2002*, 2002. augusztus 25-29., Prága, Csehország.
3. Kmecz I., Simándi B., **Székely E.**, Fogassy E., Markovits I.: Enantioseparation of n-methylamphetamine by supercritical fluid extraction after partial diastereomeric salt formation, *High Pressure in Venice 4<sup>th</sup> International Symposium on High Pressure Process Technology and Chemical Engineering*, 2002.09.22-25., Venice, Italy. *Chemical Engineering Transactions*, **2**, 285-290 (2002).
4. Kmecz I., Simándi B., **Székely E.**, Fogassy E.: Separation of N-methylamphetamine enantiomers by supercritical fluid extraction, *6<sup>th</sup> International Symposium on Supercritical Fluids*, Versailles, Franciaország, in Proceedings Tome I., 451 (2003).
5. Simándi B., **Székely E.**, Kmecz I., Fogassy E., Molnár P., Sawinsky J.: Separation of enantiomers by supercritical fluid extraction, *ECCE, 4th European Congress of Chemical Engineering*, 2003. szeptember 24-26, Granada, Spanyolország (elfogadott előadás).

## Előadások hazai konferenciákon

1. Keszei S., Simándi B., Fogassy E., Prechl A., Varga V., **Székely E.**, Kemény S., Sawinsky J.: Királis felismerés szuperkritikus szén-dioxidban, *Műszaki Kémiai Napok '98*, Veszprém, 1998.
2. Keszei S., Simándi B., Fogassy E., **Székely E.**, Kmecz I., Sawinsky J., Kemény S.: Optikailag aktív vegyületek előállítása szuperkritikus extrakcióval, *Műszaki Kémiai Napok '99*, Veszprém, 1999. április 27-29. (Kiadvány p. 41).
3. Keszei S., Simándi B., Fogassy E., **Székely E.**, Kmecz I., Sawinsky J., Kemény S., Bálint J.: Racém savak és bázisok reszolválása szuperkritikus szén-dioxidban, *Szuperkritikus oldószerek analitikai és műveleti alkalmazása*, Budapest, 1999. május 20., (Kiadvány pp. 20-21).
4. Kmecz I., Simándi B., Bálint J., **Székely E.**, Fogassy E., Kemény S.: Optikailag aktív 6-fluor-2-metil-1,2,3,4-tetrahidrokinolin előállítása szuperkritikus extrakcióval, *XXIII. Kémiai Előadói Napok*, Szeged, 2000. november 20-22, (Kiadvány pp. 114-115).
5. Simándi B., Sawinsky J., Deák A., Kemény S., Fogassy E., Fekete J., **Székely E.**, András Cs., Kmecz I.: Környezetbarát szuperkritikus oldószerek, *Ipari Nyílt Nap a Műegyetemen*, 2001. február 28.
6. Simándi B., Sawinsky J., Deák A., Kemény S., Fogassy E., Fekete J., **Székely E.**, András Cs., Kmecz I.: Környezetbarát szuperkritikus oldószerek, a szuperkritikus szén-dioxid, *Műszaki Kémiai Napok '01*, Veszprém, 2001. április 24-26, (Kiadvány p. 205).
7. Kmecz I., Simándi B., **Székely E.**, Bálint J., Fogassy E., Kemény S.: Optikailag aktív bázisok előállítása szuperkritikus extrakcióval, *Műszaki Kémiai Napok '01*, Veszprém, 2001. április 24-26, (Kiadvány p. 237).
8. Kmecz I., Simándi B., Bálint J., **Székely E.**, Fogassy E., Kemény S.: 6-fluor-2-metil-1,2,3,4-tetrahidrokinolin reszolválása szuperkritikus extrakcióval, *Vegyészkonferencia*, Hajdúszoboszló, 2001. június 27-29, (Előadásösszefoglalók, MKE p. 30).
9. Simándi B., Sawinsky J., Deák A., Kemény S., Fogassy E., Fekete J., **Székely E.**, András Cs., Kmecz I.: Környezetbarát szuperkritikus oldószerek. A szuperkritikus szén-dioxid, *VII. Vegyészkonferencia*, Félixfürdő, 2001. november 16-18, (EMT kiadvány, Incitato Kft., Kolozsvár, p. 155).
10. Kmecz I., Simándi B., **Székely E.**, Fogassy E., Markovits I.: Metamfetamin reszolválása rokon szerkezetű reszolválószerek keverékeivel, *Szuperkritikus oldószerek analitikai és műveleti alkalmazása*, Budapest 2002. május 23. (Kiadvány p. 13).
11. Molnár P., **Székely E.**, Simándi B., Fogassy E.: Környezetbarát technológia racém *transz*-2-klór-ciklohexán-1-ol reszolválására, *Műszaki Kémiai Napok '03*, Veszprém, 2003. április 8-10.

## Egyéb előadások

1. Simándi B., Keszei S., Fogassy E., Prechl A., Varga V., **Székely E.**, Kemény S., Sawinsky J.: A szuperkritikus extrakció alkalmazása reszolválásra, *MTA Vegyipari Műveleti Munkabizottság ülésén*, Budapest, 1998. május 29.