

SUPERCritical FLUIDS. NEW CHEMICAL REACTIONS AND TECHNOLOGIES

D. A. LEMENOVSKY,
V. N. BAGRATASHVILI

The fundamental peculiarities of supercritical fluids and the modern applications of these fluids: ideal solvents, exciting technologies, new chemical processes are discussed.

В статье представлены фундаментальные особенности сверхкритических сред и их современное применение в качестве идеальных растворителей, в уникальных технологиях и в новых химических процессах.

© Леменовский Д.А., Баграташвили В.Н., 1999

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ СРЕДЫ. НОВЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И ТЕХНОЛОГИИ

Д. А. ЛЕМЕНОВСКИЙ,
В. Н. БАГРАТАШВИЛИ

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

Цель статьи состоит в том, чтобы дать читателю самые общие современные представления о возможностях направленного использования некоторых очень простых веществ. Речь пойдет о средах, находящихся в сверхкритическом состоянии. Для начала немного истории и самые общие представления о том, что такое сверхкритическое состояние и для каких веществ оно может быть достигнуто.

Даже специалисты с высшим техническим или естественнонаучным образованием в рамках обучения усваивают из этой проблемы лишь пару простейших основополагающих истин. Таковыми являются T_k и P_k – критическая температура и критическое давление, которые характеризуют некоторые газы или пары простейших жидкостей, и соответственно значения этих величин определяют критическую точку каждого из таких веществ.

Так, если в замкнутом объеме находится достаточно большое количество жидкости и паров этой жидкости (например, H_2O) и больше ничего, то нагревание такого сосуда будет приводить к тому, что давление в нем будет расти (рис. 1). Это понятно, так как все большее и большее количество молекул воды будет переходить из жидкой фазы в газовую. Конечный результат может быть двояким: а) если объем сосуда достаточно велик, то вся жидкость постепенно перейдет в пар и получившийся газ будет подчиняться обычным газовым законам. Если сосуд прозрачен, то можно наблюдать, как уровень

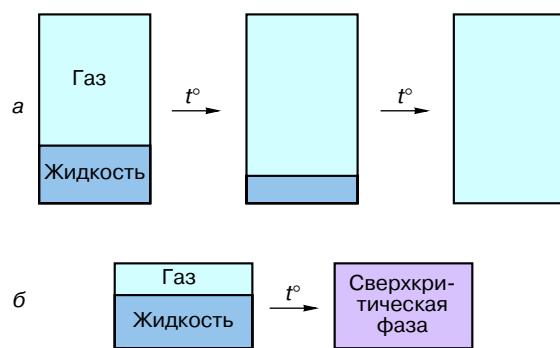


Рис. 1

жидкости будет постепенно понижаться и в конце концов жидкую фазу исчезнет; б) совсем другая ситуация сложится, если общий объем сосуда мал: граница раздела фаз все время будет сохраняться на одном и том же уровне. А затем внезапно при достижении T_k и P_k граница раздела исчезнет. При этом можно поставить простой, но очень глубокий вопрос: а какая фаза, собственно, исчезла — жидккая или газообразная? Правильный ответ — обе. Вещество перешло в новое состояние, называемое сверхкритическим. Это не жидкость в обычном понимании, так как свойства вещества в этом состоянии сильно отличаются от его свойств в жидком состоянии. Но это и не газ, так как для газа слишком велика плотность и при этом совершенно не выполняются никакие газовые законы. Итак, это новое состояние вещества, достойное изучения. Особенно, если наши технические возможности позволят свободно и безопасно оперировать разными веществами в таком интересном состоянии.

Хорошо известно, что язык любой науки или достаточно самостоятельного раздела науки обычно специфичен, что в основном определяется историческими причинами. Более того, он хаотичен и нелогичен, опять же по историческим причинам. Это справедливо и в отношении сверхкритического состояния вещества. Так, наряду с правильным термином “сверхкритическая среда и фаза” (supercritical fluid) очень часто используется термин “сверхкритический растворитель” (supercritical solvent). В русскоязычной научной литературе употребляют также термины “сверхкритический или надкритический флюид”.

Фазовая диаграмма, учитывающая сверхкритическое состояние какого-либо чистого вещества, представлена ниже (рис. 2).

Если мы при сохранении давления выше P_k понизим температуру ниже пунктирной линии, то сразу увидим образование нормальной жидкой фа-

зы. Если же при сохранении температуры выше T_k понизим давление ниже пунктирной линии, то получим нормальную газовую fazу, подчиняющуюся газовым законам.

Так как же следует представлять себе это специфическое сверхкритическое состояние вещества? Современные представления трактуют сверхкритическое состояние как наличие свободных молекул и многочисленных слабо связанных кластеров молекул. Расстояния между присутствующими в сверхкритической фазе частицами (молекулами и кластерами) значительно больше, чем в классической жидкости, но намного меньше, чем в обычных газах. Внутри кластеров молекулы располагаются хаотическим образом, то есть вовсе не так, как они располагаются в настоящей жидкой fazе данного вещества. Энергия взаимодействия молекул в кластерах очень невелика. В то же время скорости, с которыми отдельные молекулы входят в кластеры и покидают их, очень высоки. Отсюда вытекает исключительно низкая вязкость и одновременно высокая диффузионная способность сверхкритической среды. Обе характеристики исключительно важны и лежат в основе практического использования вещества в сверхкритическом состоянии. Можно сказать и так: сверхкритические среды — это газы, сжатые до плотностей, приближающихся к плотностям жидкостей.

Теперь перейдем к техническим возможностям сегодняшнего дня и перечислим те реальные вещества, которые удобно, рентабельно и безопасно использовать в качестве сверхкритических faz (см. табл. 1).

За исключением ксенона, все указанные вещества сравнительно дешевы, и для всех веществ T_k и P_k легко достижимы как в лаборатории, так и в промышленности. И поскольку эти величины вовсе не экстремальны, то и промышленные технологии и лабораторные работы оказываются сравнительно

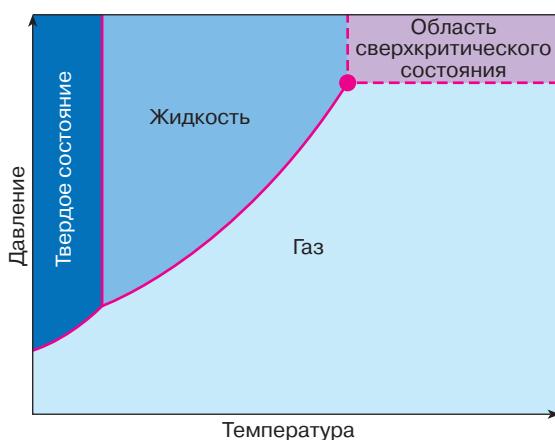


Рис. 2

Таблица 1. Параметры критических точек для некоторых простейших веществ

Вещество	Критическая температура, °C	Критическое давление, атм
Диоксид углерода	31,1	72,8
Этан	32,3	48,2
Этилен	9,3	49,7
Ксенон	16,6	57,5
Пропан	96,7	41,9
Циклогексан	280,3	40,2
Изопропанол	235,2	47,0
Бензол	289,0	48,3
Толуол	318,6	40,6
Аммиак	132,5	111,3
Вода	374,2	217,6

дешевыми и уже широко доступными. Естественно, в качестве сверхкритической среды вода крайне привлекательна из-за своей исключительной экологической чистоты и доступности. Однако критические параметры воды T_k и P_k уже таковы, что предъявляют значительно более жесткие требования к надежности и безопасности аппаратуры, в которой проводится работа. Что касается множества других веществ, для которых сегодня можно достичь сверхкритического состояния, то их до недавнего времени слабо использовали и изучали. Связано это с тремя основными причинами: проблемами безопасности, экологическими и экономическими соображениями, а также с тем, что в настоящее время далеко не исчерпаны и не исследованы возможности использования перечисленных веществ, которые считаются основными для этой области.

ОСНОВНЫЕ ОБЛАСТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Сейчас сложились и продуктивно сосуществуют два самостоятельных направления использования сверхкритических (СК) сред. Эти два направления различаются конечными целями того, что достигается с помощью этих сверхкритических сред. В первом случае СК-среды используются для экстракции необходимых веществ из различных материалов, продуктов или отходов производства. И в этом есть огромная экономическая заинтересованность. Во втором случае СК-среды используют непосредственно для осуществления ценных, часто новых химических превращений. Надо подчеркнуть, что достоинства СК-сред в качестве экстрагентов обусловлены прежде всего тем, что они оказались способными исключительно эффективно растворять неполярные соединения, в том числе и твердые вещества. Это основное достоинство резко усиливается уже упоминавшейся нами высокой диффузионной способностью СК-сред и их исключительно низкой вязкостью. В сумме обе последние особенности приводят к тому, что скорость экстракции становится чрезвычайно высокой.

В начале 80-х годов было проведено широкое исследование возможных применений сверхкритических сред, но, к сожалению, в те годы результаты не окупали затрат на оборудование. Вслед за этим наступило некоторое разочарование в реальной ценности и применимости сверхкритических растворителей. Сейчас в условиях возросшего экологического сознания сверхкритические среды начинают показывать свою реальную ценность. Начиная с 1990 года наблюдается экспоненциальный рост числа публикаций и патентов в области СК-сред. Однако это "возвращение" связано не просто с принятыми новыми экологическими нормами. Интерес к сверхкритическим растворителям вызван также новейшими академическими исследования-

ми. Эти исследования показали, что сверхкритические растворители дают высокий уровень контроля качества и производительности в реакционной химии и при обработке материалов, который сложно обеспечить при использовании традиционных растворителей и технологий. Так исследования особенно уместны в российских условиях, поскольку сверхкритические среды сильно облегчают производство высокотехнологичных материалов, а также уменьшают объем оборудования и затраты энергии, необходимые для некоторых типов химического производства. Нет никакой необходимости и смысла при переходе от многих наших крайне устаревших технологий позавчерашнего дня воспроизводить западные технологии вчерашнего дня. Переход же к сверхкритическим технологиям – это реальный выигрыш с очень большой и долговременной перспективой.

Сверхкритические среды в экстракционных процессах

Наиболее полно современное состояние дел с процессами экстракции полезных веществ представлено в монографии [1]. Одно из серьезных достоинств книги – подробное описание 107 наиболее важных патентов, в которых представлены уже освоенные производства, а также и те, которые кажутся сегодня наиболее перспективными для освоения. В качестве примера упомянем лишь два из наиболее освоенных процессов: декофеинизации кофе и деасфальтизации смазочных масел. Поскольку большинство процессов экстракции имеют в своей основе процессы растворения необходимых веществ, то понятно и происхождение термина "сверхкритические растворители".

Так, деасфальтизация смазочных масел осуществляется по технологической схеме, показанной на рис. 3. Сырое масло растворяется в сверхкритическом пропане при давлении, заметно более высоком, чем P_k . При этом в раствор переходит все, кроме тяжелых асфальтовых фракций. Из-за огромной разницы в вязкостях сверхкритического раствора и асфальтовой фракции механическое разделение осуществляется очень легко. Затем сверхкритический раствор поступает в расширительные емкости, в которых давление постепенно снижается, оставаясь, однако, выше P_k вплоть до последней емкости. В этих емкостях последовательно выделяются из раствора все более легкие примесные фракции нефтий из-за снижения их растворимости с падением давления. Разделение фаз в каждой из этих емкостей опять осуществляется очень легко вследствие резкого различия их вязкостей. В последней емкости давление снижается ниже P_k , пропан при этом испаряется, и в результате выделяется очищенное от нежелательных примесей масло.

Декофеинизация кофе осуществляется похожим и более простым способом. Первый патент по ис-

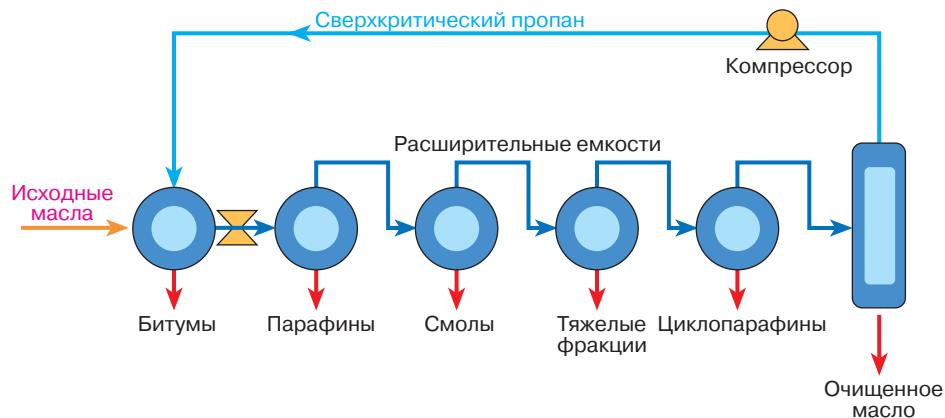


Рис. 3

пользованию СК- CO_2 для декофеинизации кофе относится к 1974 году. В настоящее время декофеинизация кофе является мощным крупномасштабным процессом, освоенным в США, Великобритании, Германии и других странах. Для этого процесса используют СК- CO_2 , имеется несколько технологических схем. Обычно рабочее давление реакторов-экстракторов составляет 150–300 атм, а рабочие температуры 30–60°C. При этом размол кофейных зерен совершенно не нужен. При низкой вязкости СК- CO_2 экстракция вполне эффективно протекает из целых зерен. Нужно сказать, что поскольку в реальном технологическом процессе равновесная концентрация кофеина в СК- CO_2 получается не очень высокой, то для извлечения кофеина из раствора приходится не просто понижать давление, а полностью переходить через критическую точку, что технически достаточно просто.

Ценным для практики оказался тот факт, что растворимость как жидких, так и твердых веществ в СК-средах является функцией давления: чем выше давление, тем выше растворимость твердых веществ в СК-средах. В пределах сверхкритического состояния растворителя (СК-среды) эта зависимость меняется плавно. Однако при снижении давления, сопровождающегося переходом через СК-точку, растворимость твердых веществ падает практически до нуля. Это и понятно, так как при этом мы из сверхкритического состояния среды переходим к классическому газу. А газы, как известно, твердые вещества не растворяют. На этом изменении растворимости твердых веществ в зависимости от давления построены, например, технологические схемы по фракционированию полимеров. Так, “Phases Corporation” (USA) использовала сверхкритический пропан для растворения полиэтилена высокого давления и получила его отдельные фракции, различающиеся молекулярной массой и кристалличностью. Расчеты показывают, что такая технология удобна и вполне рентабельна для получения специальных сортов полимеров.

Основными промышленно используемыми СК-экстрагентами сегодня являются CO_2 и пропан, значительно реже используется C_2H_4 , C_2H_6 и, наконец, H_2O . Следует еще раз обратить внимание, что все эти вещества являются экологически либо полностью безвредными, либо малоопасными.

СК-среда может быть использована как антирастворитель, то есть осадитель. Та же американская фирма инжектировала растворы полимеров в толуол в среде СК- CO_2 . Поскольку растворение самого толуола в СК- CO_2 происходит практически мгновенно, то в результате нерастворимый в СК- CO_2 полимер тут же осаждается в виде мелкодисперсного порошка, недоступного другими методами. Изменение давления СК- CO_2 меняет kinетику смешивания веществ, а значит, и морфологию осаждаемого полимера. СК- CO_2 по частоте употребления в процессах экстракции превосходит все остальные растворители, вместе взятые. Это связано с его дешевизной, простотой аппаратуры и потрясающей химической инертностью.

Обратным процессу экстракции является процесс импрегнации, то есть внедрения новых веществ в различные материалы. Уже сейчас импрегнация используется в целях окрашивания полизэфирного текстиля. Окрашивание традиционно происходит в воде, что вызывает серьезные проблемы с очисткой отработанной воды. При использовании сверхкритического окрашивания вода не используется вовсе, однако пока еще существует проблема равномерности окрашивания, приемлемая для использования метода в промышленности. Этот метод дает интересную возможность окрашивать различные типы синтетических материалов одновременно. Например, пластиковые зубцы и тканевую подкладку застежки-молнии.

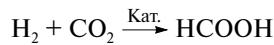
С помощью сверхкритической импрегнации фоторацетилакетоната меди в приповерхностную область тормозных дисков из поликарилата в СК- CO_2 с последующим терморазложением хелата и окис-

лением выделившегося металла на воздухе были получены полимерные образцы, износостойкость поверхности которых в несколько (более пяти) раз превышала исходную.

Необходимо хотя бы вкратце упомянуть еще об одном важном применении СК-сред, эксплуатирующем их уникальные физические свойства, — сверхкритическую хроматографию. Различные варианты газовой и жидкостной хроматографии давно и широко применяются в современной аналитической химии. Введение в практику сверхкритической хроматографии (в начале 80-х годов) позволило обеспечить одновременно высокую селективность (присущую газовой хроматографии) и возможность анализа нелетучих образцов (как в жидкостной хроматографии).

Сверхкритические среды в химических реакциях

Вторым направлением применения сверхкритических жидкостей является их использование в качестве среды непосредственно в ходе химических реакций. Одно из самых весомых преимуществ СК-растворителей перед традиционными заключается в их способности хорошо растворять в себе газы, прежде всего H_2 и N_2 . Это связано со значительным свободным объемом СК-среды. Реально удается достигать концентраций H_2 и N_2 , в 10–20 раз более высоких, чем в традиционных растворителях. Хотя удивляться этому факту не стоит. Достаточно вспомнить дуалистическую природу сверхкритического состояния – это одновременно и жидкость и газ. А разные газы, как известно, обычно полностью смешиваются друг с другом. Иначе говоря, сверхкритическая среда имеет большой свободный объем, который может быть заполнен молекулами газа. Соответственно резко возрастают скорости реакций. В настоящее время наибольшее практическое значение имеет высокая растворимость H_2 в СК-средах, поскольку полезные процессы гидрирования очень распространены. Так, японская корпорация “Research Development Corporation” разработала эффективный процесс каталитического гидрирования CO_2 в СК- CO_2 , приводящий к образованию муравьиной кислоты:



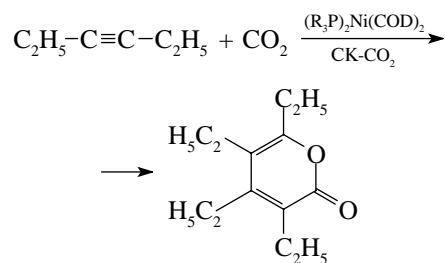
Процесс протекает очень быстро и чисто.

Для промышленности исключительно важно то, что резкое ускорение реакций в СК-средах, обусловленное высокими концентрациями реагентов, низкой вязкостью и высокой диффузионной способностью СК-растворителей, позволяет соответственно сократить время контакта реагентов. В технологическом плане это дает возможность заменить статические замкнутые реакторы на более предпочтительные проточные, причем принципиально меньшего размера, более дешевые и безопасные. Так, компа-

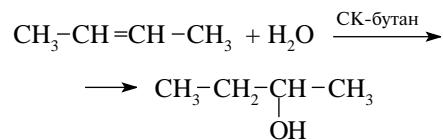
нии “Hoffmann La Roche”, производящей витамины и другие фармацевтические препараты, удалось заменить при производстве полупродуктов витаминов статический реактор объемом 10 000 л (10^3 м) на динамический сверхкритический реактор большей производительности объемом всего 40 л.

От реакции гидрирования, и в том числе гидрирования CO_2 , перейдем к превращениям самой $\text{CK}-\text{CO}_2$. Вообще говоря, такие реакции весьма немногочисленны, так как молекула CO_2 неполярна, высокоустойчива и соответственно относится к малореакционноспособным соединениям.

Эффективная темплатная реакция была найдена в Max-Plank Institute в Германии — это темплатный синтез ценного циклического соединения взаимодействием двух ацетиленовых молекул с CO_2 :



Из полезных реакций воды в качестве примера приведем промышленный синтез бутанола-2, освоенный японской фирмой “Idemitsu Petrochemical”. Синтез осуществляется катализитически присоединением воды к бутену-2 непосредственно в сверхкрическом бутане:



В настоящее время фирма освоила крупномасштабное производство бутанола-2.

СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ВОДА

Вода является уникальным для Земли и человечества растворителем по своей распространенности, экологической чистоте и практической безопасности при использовании в технологических процессах. Когда вода нагревается до критической точки ($T_k = 374^{\circ}\text{C}$, $P_k = 218$ атм), она испытывает более сильные изменения, чем большинство других жидкостей. Вода превращается из полярной жидкости в практически неполярную среду. Это изменение происходит в достаточно широком температурном интервале. При 200°C плотность воды падает до 0,8 г/мл, и при T_k она становится смешиваемой как с органическими растворителями, так и с газами. Скорость диффузии возрастает, а ее окисляющая способность увеличивается сильнее, чем можно было ожидать только от повышения температуры.

Уместно вспомнить, что в природе существует громадный естественный химический сверхкритический реактор. Это земные недра, в которых вода находится в сверхкритических условиях (на глубине более 50 км) и активно идут химические процессы с участием СК-воды, приводящие к синтезу минералов, — так называемые гидротермальные процессы. Технологические процессы гидротермального синтеза, то есть перекристаллизации или выращивания монокристаллов в условиях, моделирующих физико-химические процессы образования минералов в земных недрах, уже более 30 лет успешно используются в промышленности для синтеза многих соединений. В основе гидротермального синтеза лежит способность СК-воды и ее водных растворов растворять вещества, практически нерастворимые в обычных условиях: силикаты, оксиды, сульфиды, фосфиды. Гидротермальными методами в специальных автоклавах получают такие важные монокристаллы, как SiO_2 , GeO_2 , ZnO , AlPO_4 , Al_2O_3 и многие другие. Существенно, что гидротермальные процессы позволяют синтезировать крупные монокристаллы исключительно высокого качества, как это, впрочем, часто реализуется и в земных недрах.

В последние годы исследователи работают над использованием СК-воды для полного окисления органики (печь без выхлопа) — процесс, имеющий большие перспективы для разложения высокотоксичных отходов и химических отравляющих веществ. Процесс весьма эффективен, однако возникает проблема коррозии металлических материалов реакторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сверхкритические среды становятся все более привлекательны как экологически чистые заменители органических растворителей для проведения химических реакций и обработки материалов. Ав-

торы статьи надеются привлечь в России внимание к этому направлению, представляющему огромный научный и практический интерес. Это тем более важно, так как после преодоления нынешнего тяжелого кризиса в России новые технологии, которые должны будут внедряться, безусловно, должны стать технологиями завтрашнего дня [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Hugh M.A., Krukonis V.J. Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice. 2nd ed. Boston, 1994. 512 p.
2. Поляков М., Баграташвили В.Н. Сверхкритические среды: Растворители для экологически чистой химии // Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Медедеева. 1999. Т. 43, № 2.

* * *

Дмитрий Анатольевич Леменовский, доктор химических наук, профессор, зав. лабораторией координационных металлоорганических соединений кафедры органической химии МГУ. Область научных интересов – органическая и металлоорганическая химия переходных и непереходных металлов. Автор 150 публикаций.

Виктор Николаевич Баграташвили, доктор физико-математических наук, профессор, зав. лабораторией Института проблем лазерных и информационных технологий РАН. Область научных интересов – лазерная фотофизика и фотохимия и медицина, лазерная технология биоматериалов, физико-химические процессы с участием сверхкритических сред. Автор 200 публикаций и четырех монографий.