

Сверхкритические флюиды для практической органической химии

А.М. Чибиряев

Вопросы для обсуждения

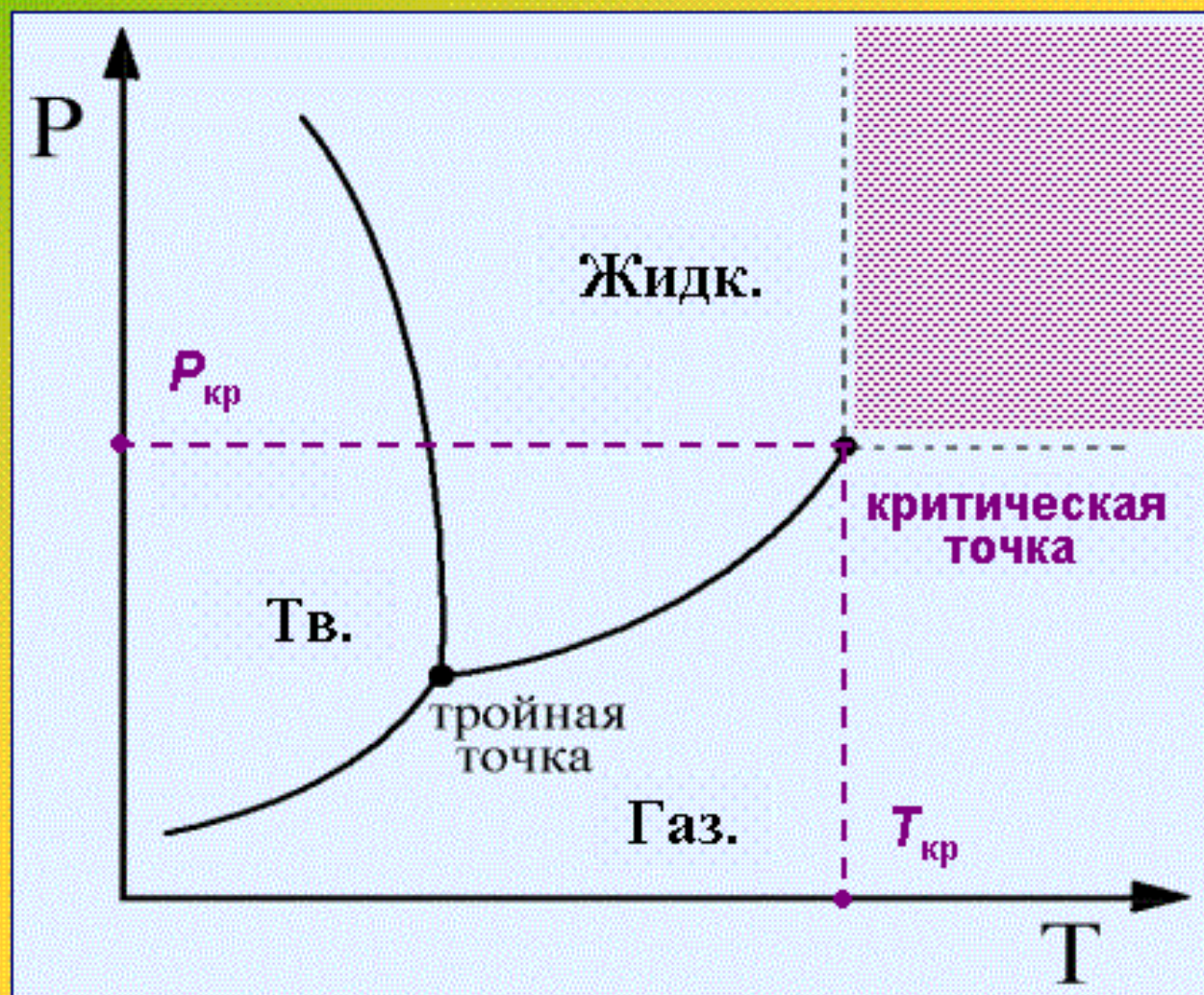
1

- 1) Что такое “сверхкритический флюид” (СКФ)?
- 2) В чём основные отличия СКФ от традиционных жидкостей и газов?
- 3) Какие свойства СКФ и как можно использовать на практике?
- 4) Какие процессы (включая химические реакции) реализованы в СКФ?

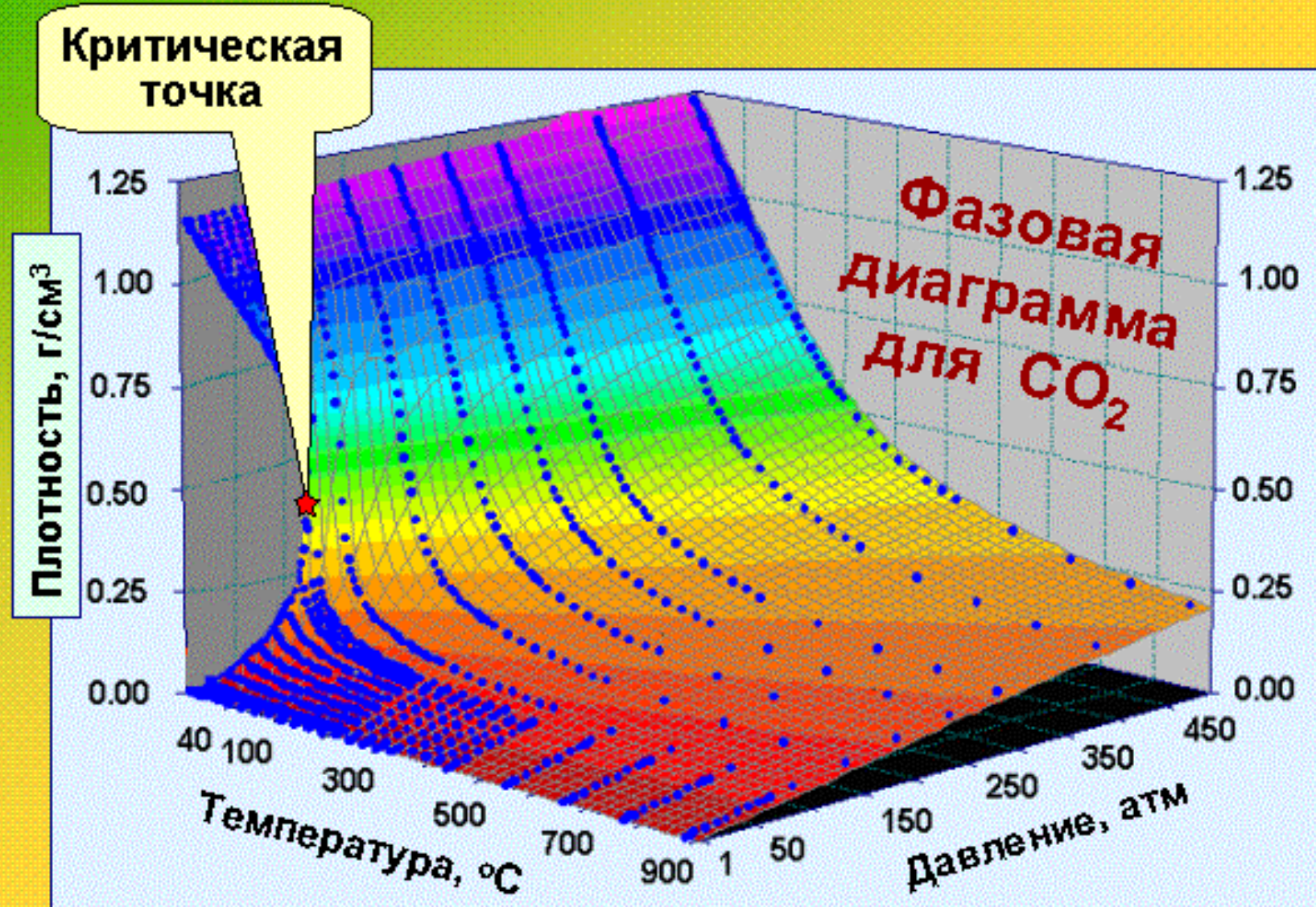
Не является ли бренд «Сверхкритические флюиды» новомодным “мыльным пузырьём”?

Что такое "сверхкритический флюид"?

2



Что такое "сверхкритический флюид"?



Критические параметры некоторых веществ

4

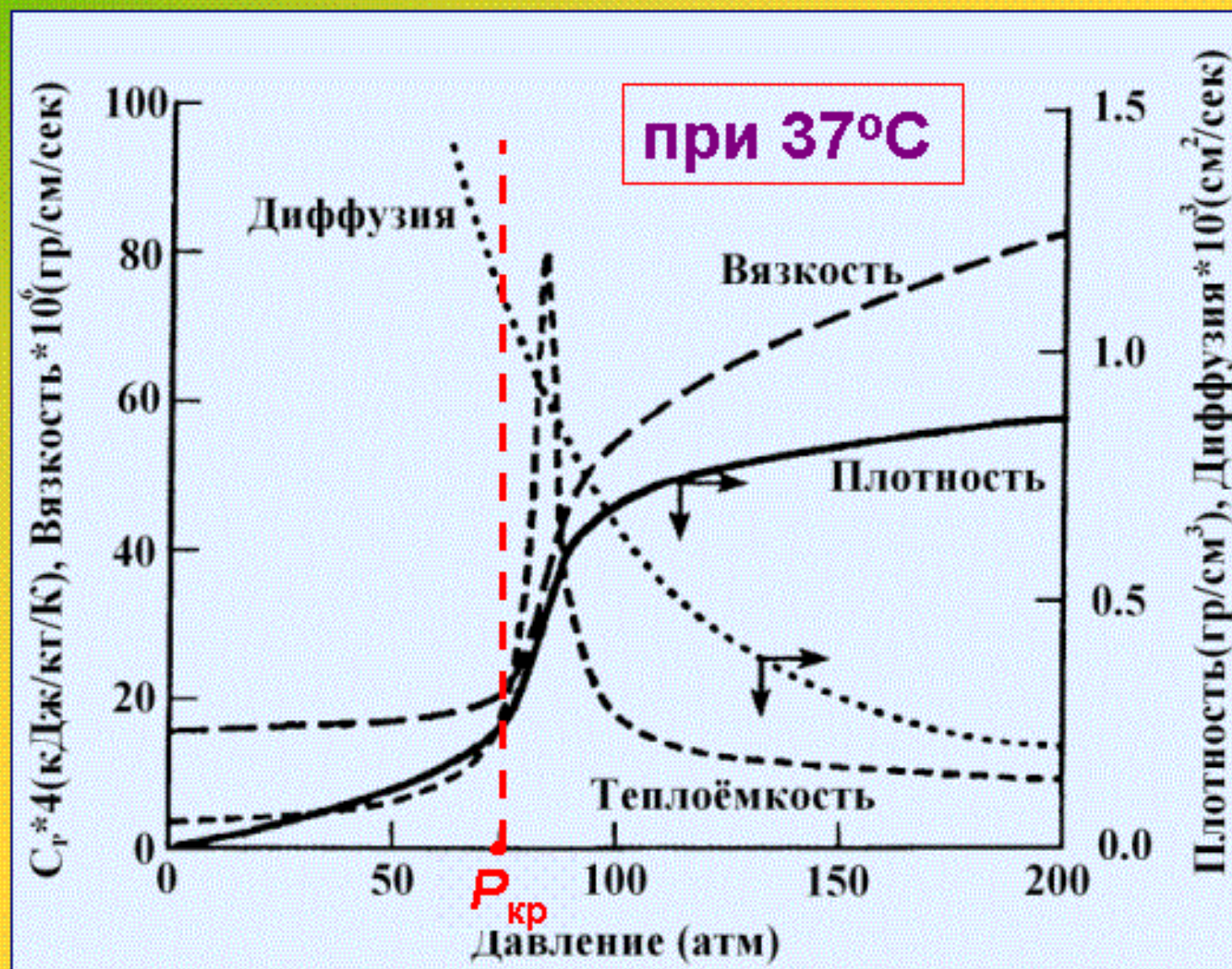
Соединение	$T_{кр}, ^\circ C$	$P_{кр}, атм$	$\rho_{кр}, г/мл$
CH_4	-83	45	0.16
C_2H_6	32	48	0.20
C_3H_8	97	42	0.22
MeOH	240	80	0.27
EtOH	244	61	0.28
1-PrOH	264	51	—
<i>изо</i> -PrOH	235	47	0.27
CHF_3	26	48	0.62
$CClF_3$	29	38	0.58
C_2F_6	20	30	0.62
CO_2	31	73	0.47
H_2O	374	218	0.32

Сравнительная характеристика газов, жидкостей и сверхкритических флюидов

Свойство	Жидкость	СКФ ($T \sim T_{кр}$, $P \sim P_{кр} - 4P_{кр}$)	Газ (при $T_{комн}$ и 1 атм)
Плотность, г/см ³	0.60 – 1.60	0.1 – 0.9	0.0006 – 0.002
Вязкость, Па·сек	10^{-3}	$10^{-5} - 10^{-4}$	10^{-5}
Диффузия, м ² /сек	10^{-9}	10^{-8}	10^{-5}

Зависимость физико-химических свойств CO_2 от давления

6



Влияние температуры на водородные связи в воде

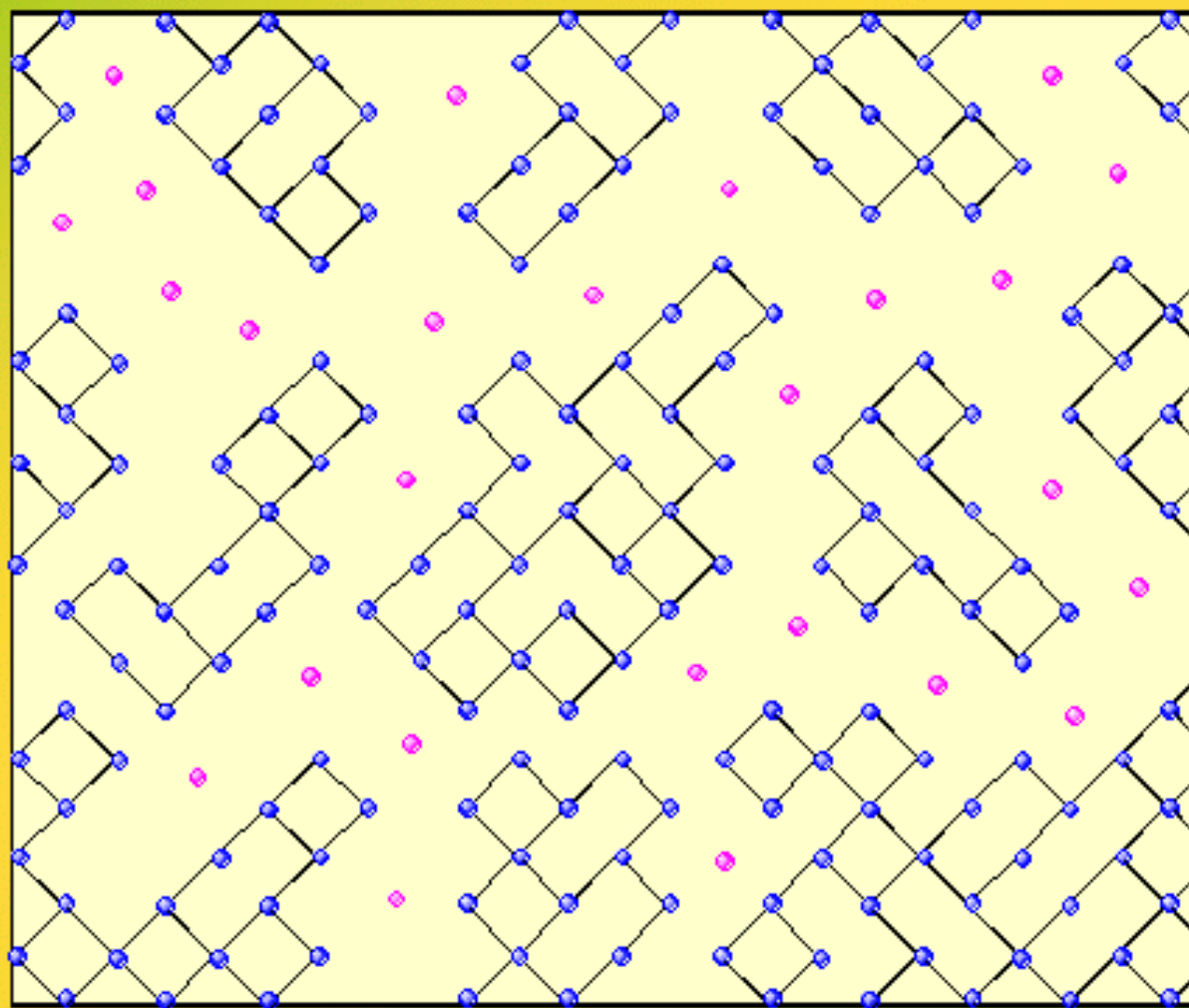
7



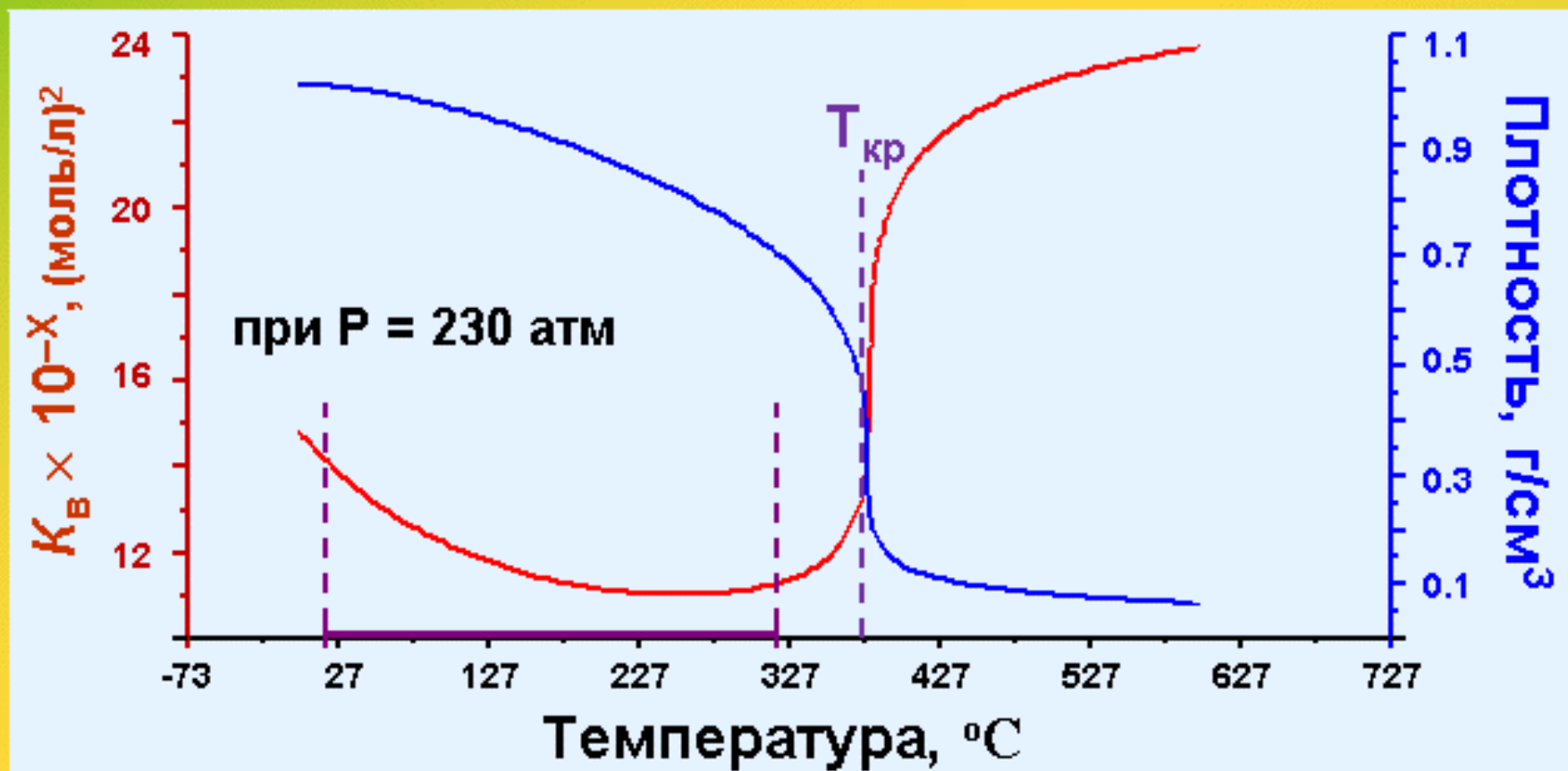
Влияние температуры на водородные связи в воде

8

Сверхкритическое состояние

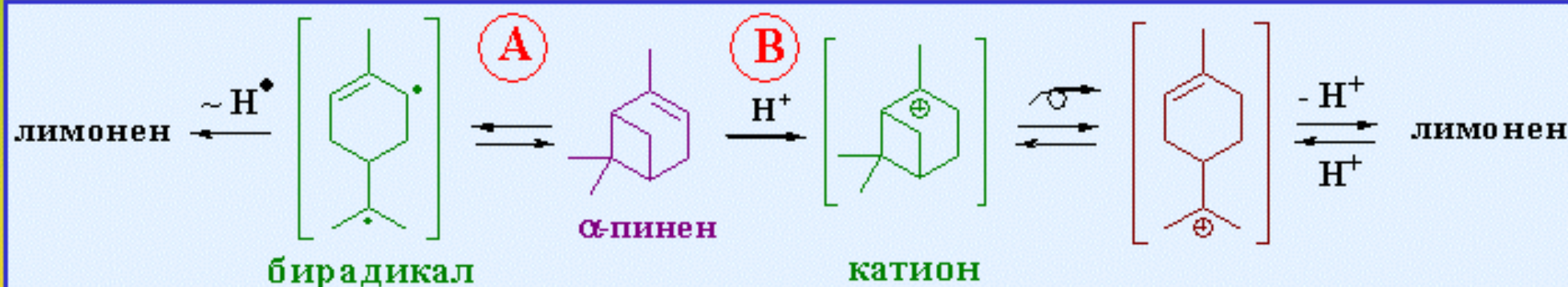
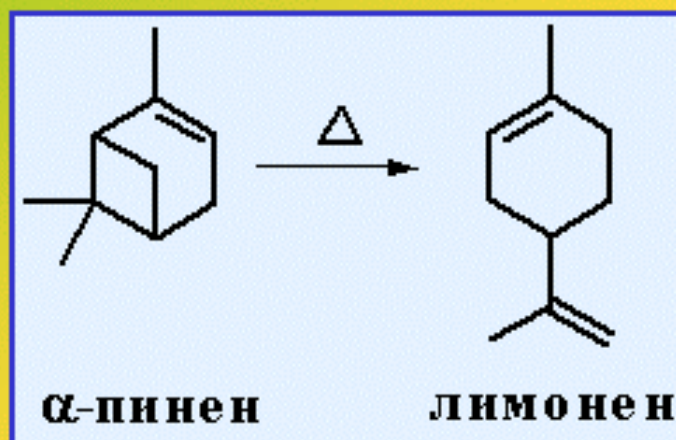


Изменение ионного произведения воды (константы K_B) и плотности от температуры



Использование сверхкритической воды как кислотного катализатора

10



Реакция в водном этаноле.

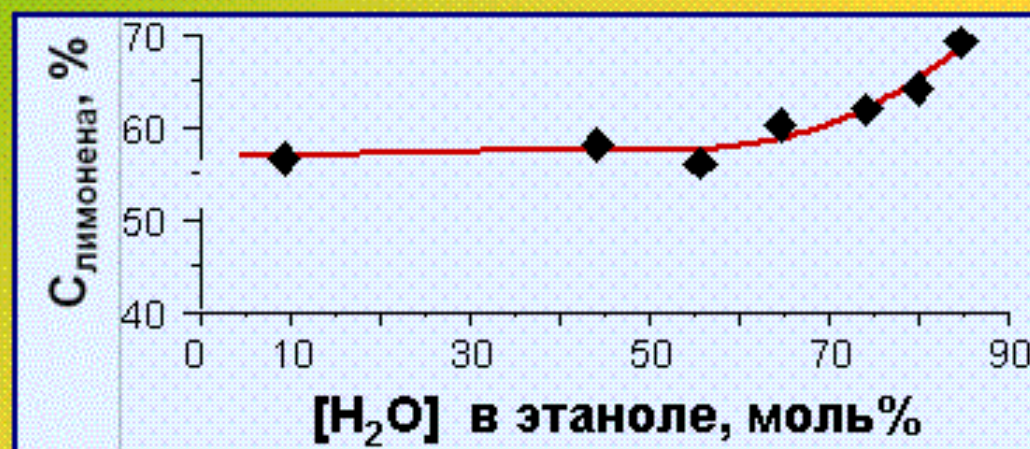
Концентрация воды: 10 – 85 моль %

Критические параметры: $T_{\text{cr}}=250\text{--}360^\circ\text{C}$, $P_{\text{cr}}=67\text{--}201$ атм.

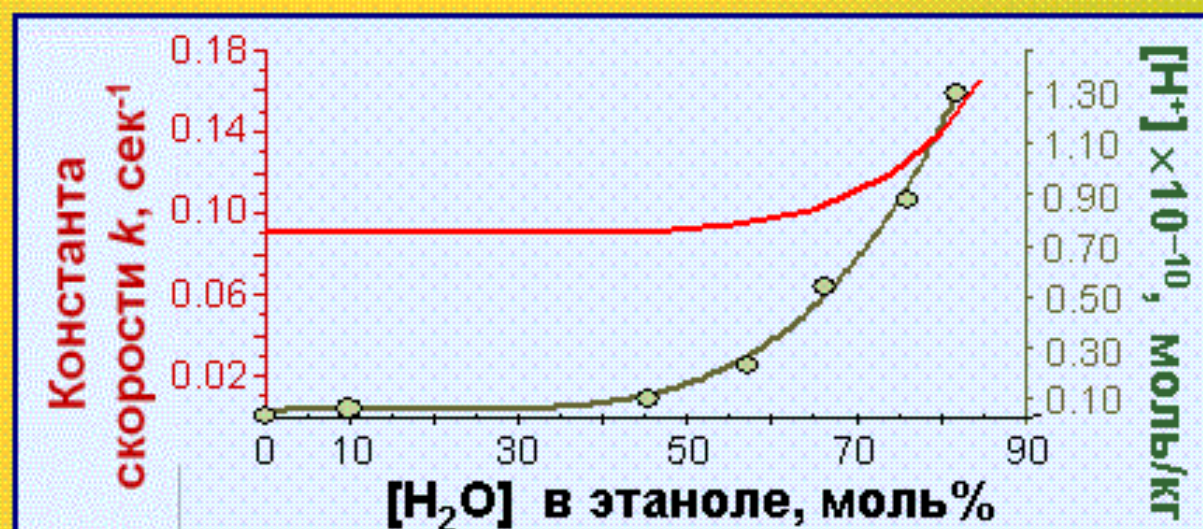
Реакционные условия: $T = 380^\circ\text{C}$, $P = 230$ атм.

Использование сверхкритической воды как кислотного катализатора

11



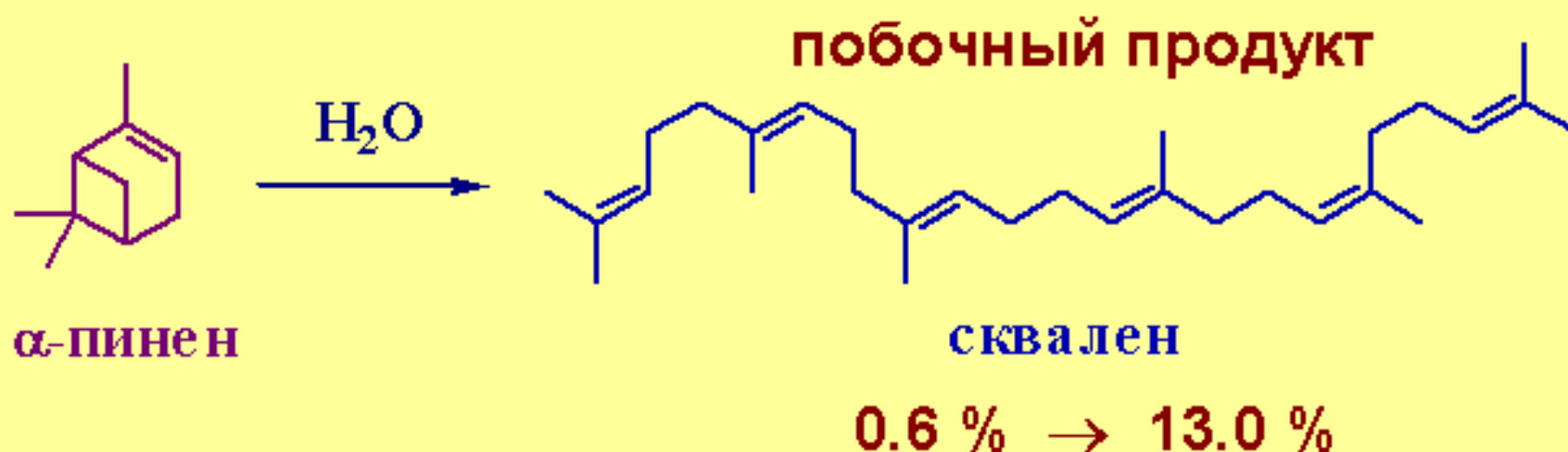
$$v_{\text{лимонен}} = (k_{\text{рад}} + k_{\text{ион}} C_{\text{H}^+}) \times C_{\text{пинен}}$$



Субкритическая вода как среда для биомиметических превращений

12

Реакционные условия: $T = 340^{\circ}\text{C}$, $P = 90\text{--}270$ атм.



Основные направления современного использования

СКФ

Уничтожение бытовых,
токсичных и взрыво-
опасных отходов
в СК-воде

СКФ-экстракция

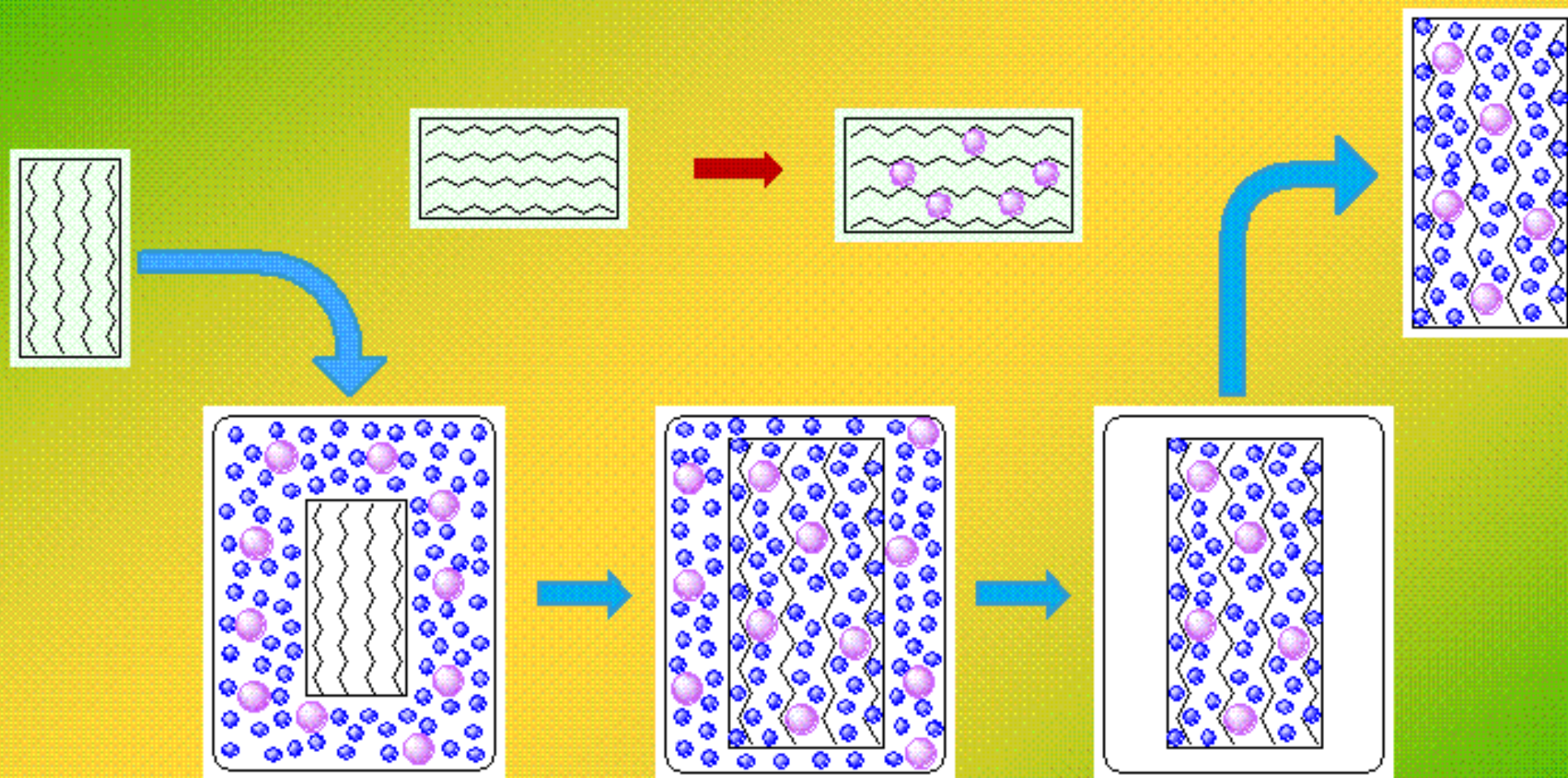
СКФ

Микронизация частиц,
нехимическая модифи-
кация и допирование
полимеров

**Химические
превращения**

Модификация и допирование полимеров

14



Формирование пористых структур

15

Медленная

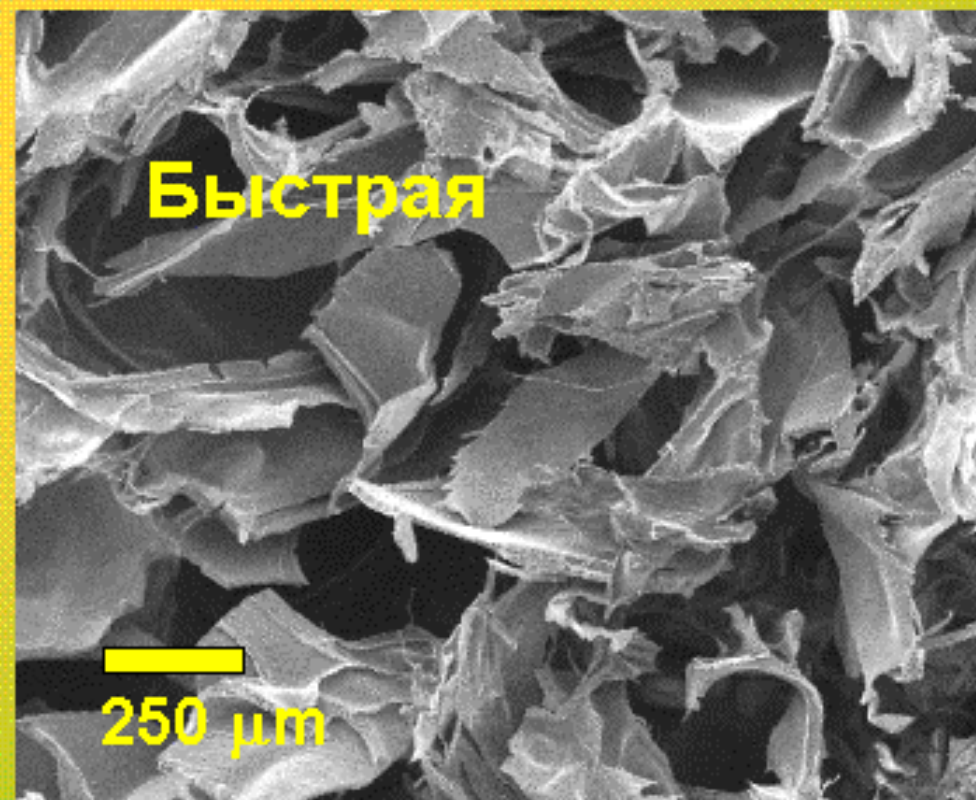


Скорость сброса
давления

2 часа

5 минут

Быстрая



SAS Supercritical Anti-Solvent Precipitation

- GAS Gas Anti-Solvent Precipitation

- SEDS Solution Enhanced Dispersion by SCF

**- PCFAS Precipitation with a Compressed Fluid
Anti-Solvent**

RESS Rapid Expansion of Supercritical Solution

SAA Supercritical Assisted Atomization

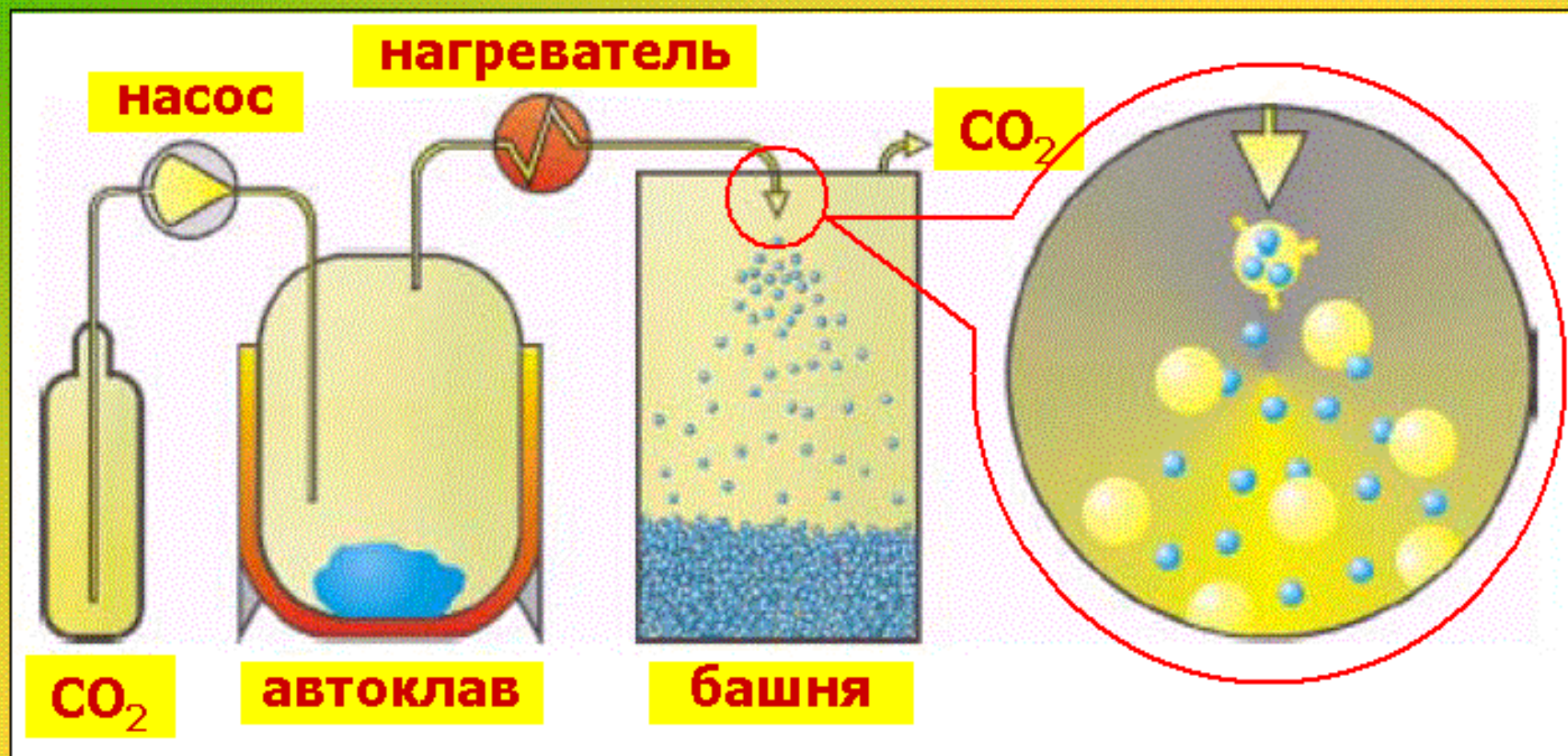
**PLUSS Polymer Liquefaction Using Supercritical
Solvation**

PGSS Particles from Gas Saturated Solution

Измельчение пористых полимерных матриц

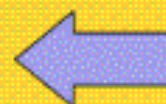
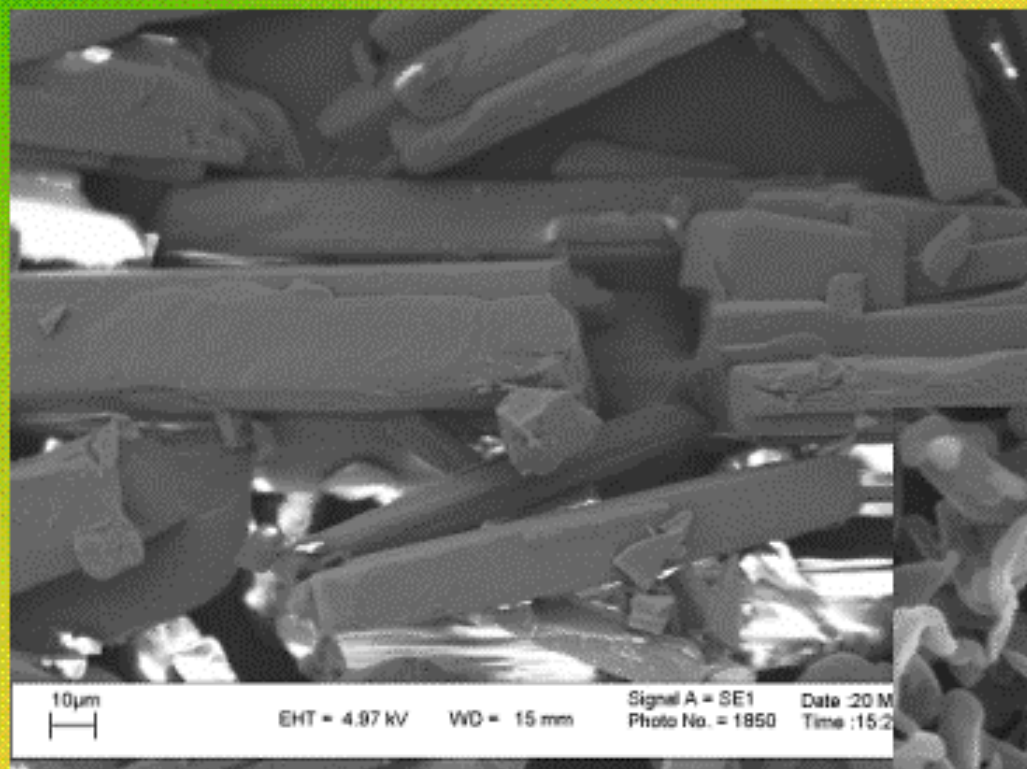
Микронизация частиц методом RESS

17



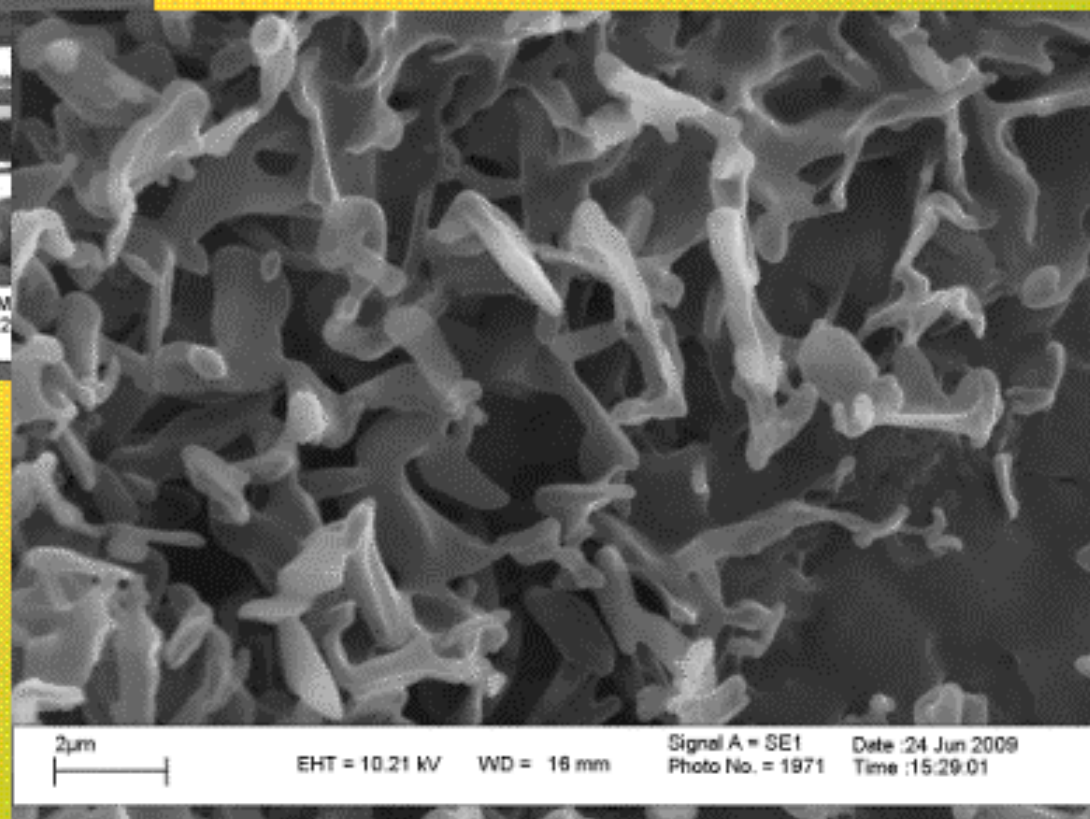
Микронизация ибупрофена методом RESS

18



ИСХОДНЫЙ

после RESS



Микронизация частиц методом RESS

19

- Происходит испарение растворителя и нуклеация растворенного в нем вещества.
- Комбинация термодинамических свойств среды в процессе разделения фаз дает возможность получать монодисперсные частицы, молекулярные кластеры.
- Тип микронизации зависит от давления и температуры до и после рестриктора, концентрации СКФ раствора, расстояния от среза сопла до приемной подложки, её температуры и прочих факторов.

Пластификация полимеров

20

37°C

Полилактид



Наиболее изученные реакции алкенов в СКФ

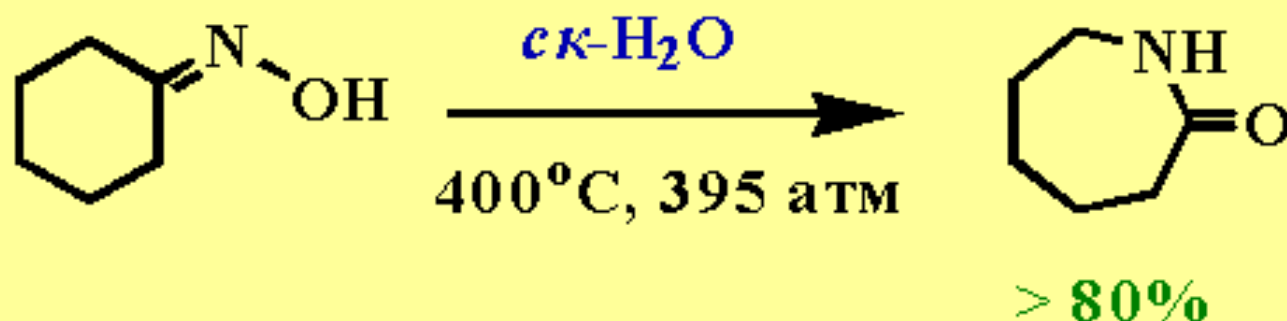
21

1. Алкилирование (включая а. по Фриделю-Крафтсу).
2. Реакции C—C сочетания (в основном – реакция Хека).
3. Реакция Дильса-Альдера.
4. Гидроформилирование ($H_2 + CO$).
5. Гидрирование.
6. Реакция метатезиса.
7. Окисление.
8. Гидратация.

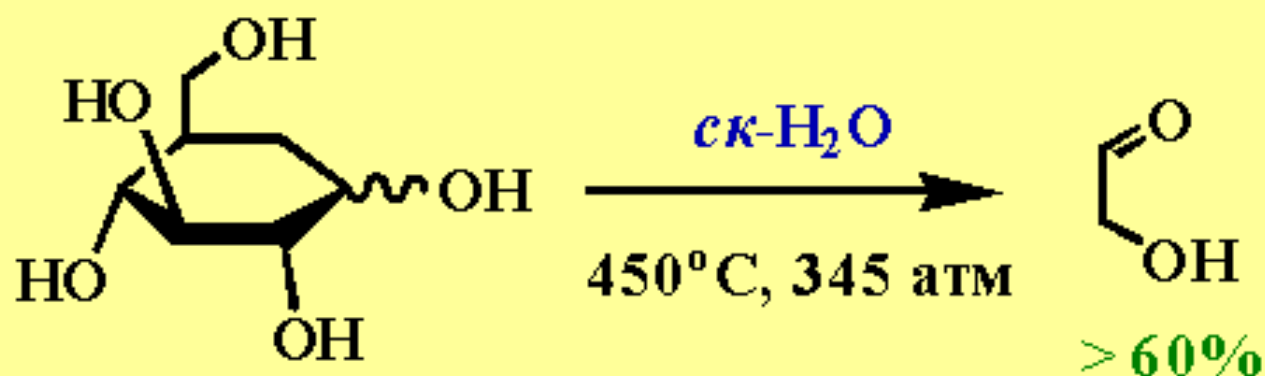
Другие "некаталитические" реакции в *сж*-H₂O

22

Перегруппировка Бекмана



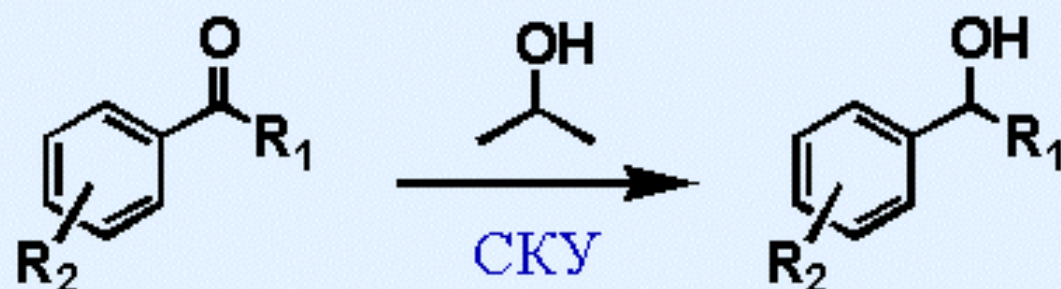
Ретро-альдольная конденсация



Некаталитические примеры реакций с участием спиртов

23

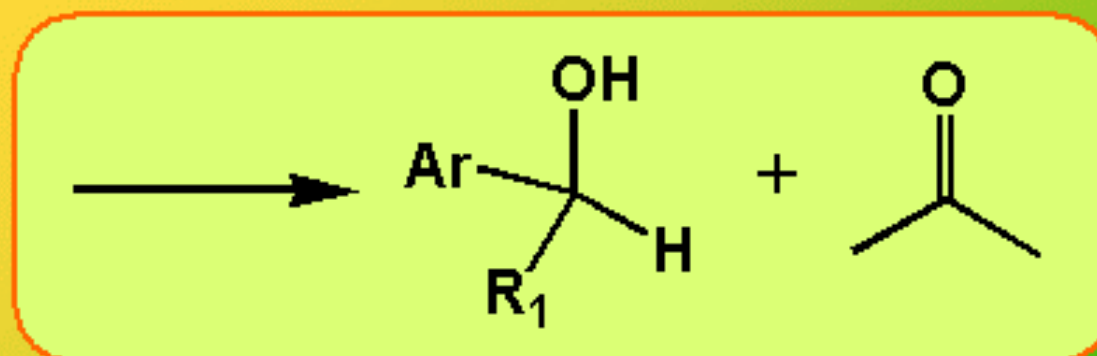
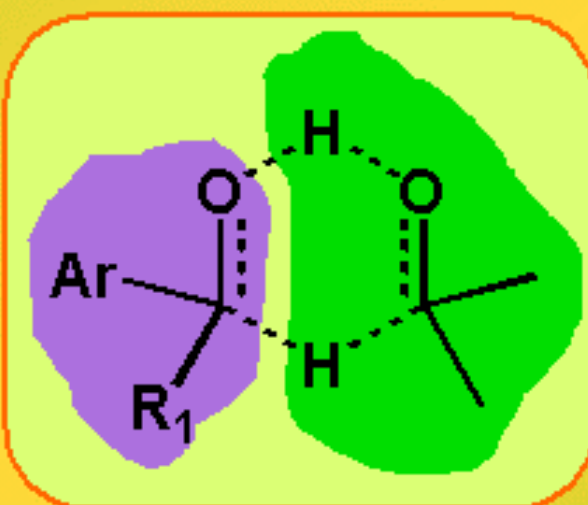
Восстановление по Меервейну – Пондорфу – Верлею



$R_1 = \text{CH}_3, \text{H}$

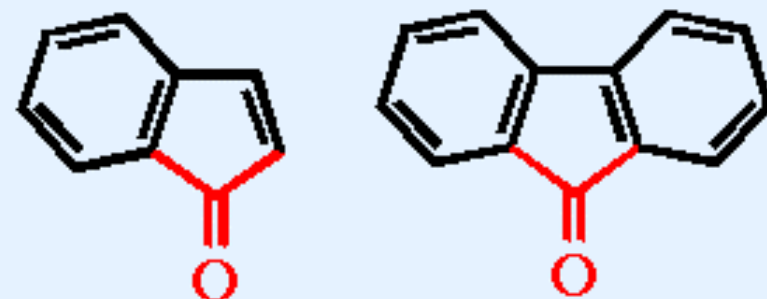
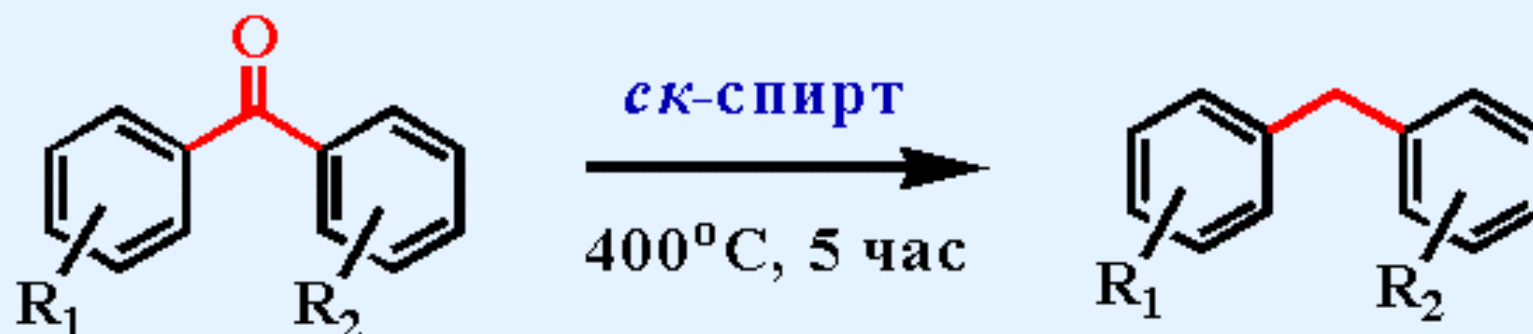
$R_2 = \text{CF}_3, \text{Cl}, \text{CH}_3, \text{H}$

Реакционные условия: $T = 300^\circ\text{C}$, 1 – 15 часов.

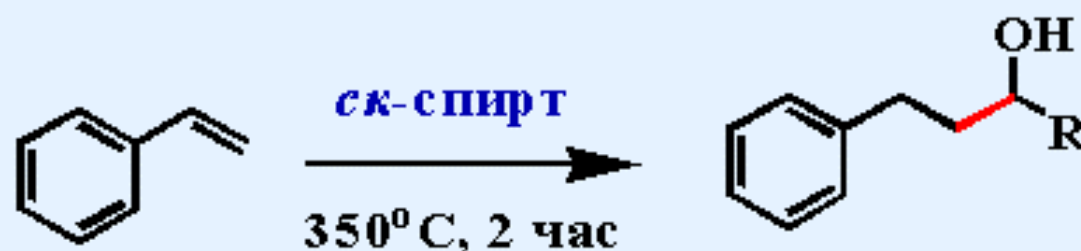


Некаталитические примеры реакций с участием спиртов

24



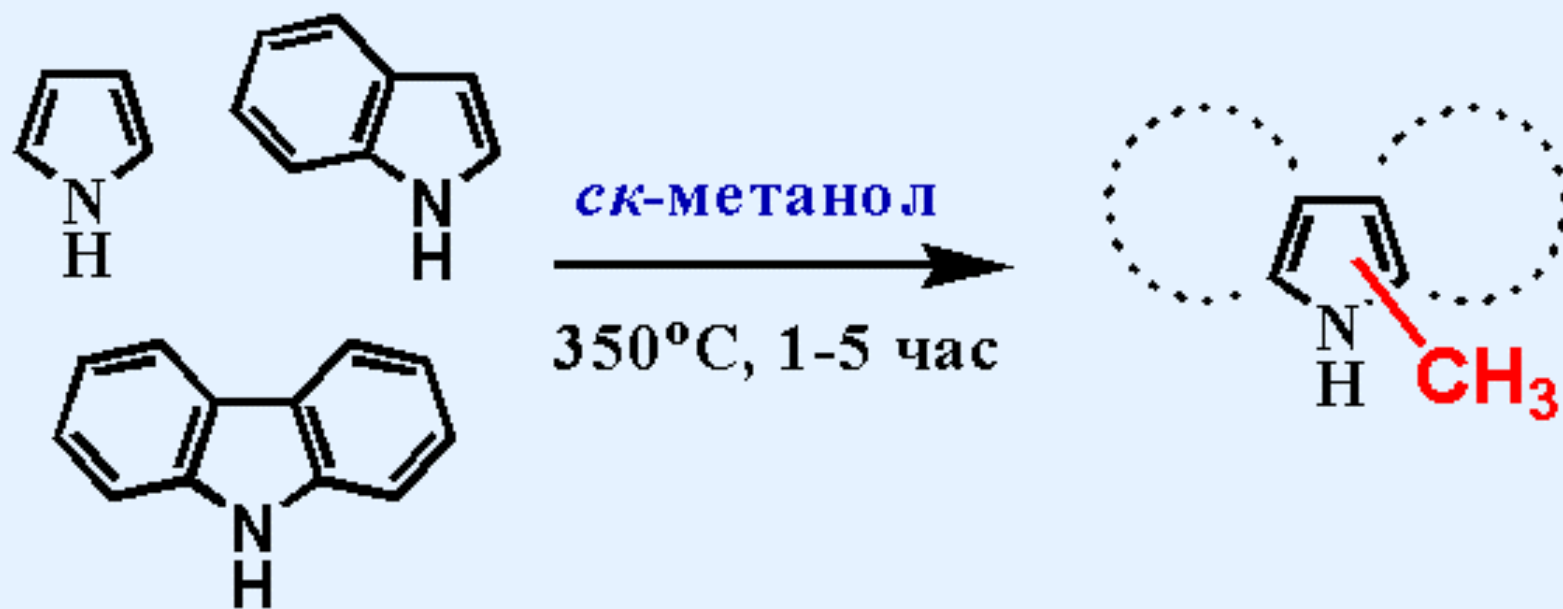
ск-спирт: метанол,
этанол, изопропанол



ск-спирт: метанол,
этанол, изопропанол

Некаталитические примеры реакций с участием спиртов

25



Реакция	Реагенты	СКФ-растворитель
C—C Алкилирование	бензолы – алкены	CO ₂ ; низшие алкены
	бензолы – спирты	CO ₂ ; низшие спирты
	алкены – алканы	CO ₂ ; низшие алкены/алканы
Гидрирование	ароматика/ алкены	CO ₂ ; низшие алканы, со-раств.
Окисление	воздух, O ₂ , H ₂ O ₂ , tБГП, H ₂ O	CO ₂ ; низшие алканы, со-раств.; вода

Реакция	Реагенты	СКФ-растворитель
Этерификация	карбоновые кислоты, низшие спирты	низшие спирты, CO ₂
O-алкилирование	спирты	низшие спирты, CO ₂
N-алкилирование	амины, спирты	низшие спирты

Особенности и преимущества реакций в СКФ

28

- 1) Резкое повышение растворимости и смешиваемости H_2 с выбранным растворителем → повышение концентрации H_2 в реакционной фазе (H_2 бесконечно смешивается с $ск\text{-}CO_2$);
- 2) понижение вязкости и повышение скорости диффузии → минимизация проблем массо- и теплопереноса в реакционной смеси, повышенная доступность каталитических центров;
- 3) гибкое варьирование реакционной температуры и давления → управление скоростью реакции и селективностью превращения;
- 4) повышенная растворимость смол в СКФ → снижение скорости дезактивации катализаторов и вымывания активных металлов из их матрицы.

Особенности и преимущества реакций в СКФ

29

- 5) Реакции протекают значительно быстрее → можно использовать компактные и высокоэффективные реакторы проточного типа;
- 6) широкий диапазон растворимости соединений в СКФ → упрощение процесса выделения и очистки целевых продуктов;
- 7) стабилизация высокодисперсных систем – эмульсий, аэрогелей и пен;
- 8) применение безопасных для окружающей среды растворителей (вода, CO_2 , спирт).

Благодарю

за внимание!