

ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-02-14U

О.В.Пацаган

Використання суперкритичних флюїдів у реакціях каталізу
(огляд експериментальних і теоретичних результатів)

УДК: 532; 533; 533.9:530.182; 536.75; 536-12.01.

РАС: 82.30.Vy, 82.33.De, 82.65.+r, 05.70.Ce, 64.70.Fx, 64.70.Ja

**Використання суперкритичних флюїдів у реакціях каталізу
(огляд експериментальних і теоретичних результатів)**

О.В. Пацаган

Анотація. Робиться стислий огляд основних експериментальних і теоретичних результатів, які стосуються вивчення флюїдів в суперкритичному стані і їх застосування як середовища для каталітичних реакцій.

An use of supercritical fluids in catalytic reactions (a review of the experimental and theoretical results)

O.V. Patsahan

Abstract. We review briefly the main experimental and theoretical results concerning fluids in the supercritical state and their applications in catalytic reactions.

1. Вступ

На сьогоднішній день зростання забруднення навколишнього середовища стало дуже серйозною проблемою. Одним з основних джерел забруднення є широке використання органічних розчинників як середовища для хімічних реакцій. Прикладом використання органічних розчинників є каталітичні реакції: гомогенний органометалічний катализ і гетерогенний катализ. Гомогенні молекулярні катализатори, які використовуються при низьких температурах і тисках, мають дуже високу селективність і є розчинними в середовищі протікання реакції. З іншого боку, гетерогенні тверді катализатори, які є нерозчинними в середовищі реакції, легко відокремлюються (сепаруються) від продуктів реакції. Однак, вони вимагають, щоб реакції відбувались при високих температурах і тисках, а це спричиняє зниження селективності реакцій. Отже, важливо знайти таке середовище реакції, яке могло б підтримувати основні характеристики катализаторів, але не спричиняло забруднення навколишнього середовища.

Таким середовищем для реакції, яке задовільняє вище наведені вимоги, виявилися суперкритичні флюїди (СКФ). СКФ демонструють такі корисні властивості як нетоксичність, незаймистість і високу змішуваність з багатьма газовими реагентами. З заміною звичних рідких розчинників на СКФ, зростає активність і селективність реакцій (особливо для гомогенного молекулярного каталізу). Прикладами СКФ є scH_2O (суперкритичний H_2O), $scXe$, scC_2H_4 і $scCO_2$.

Як і у випадку звичного каталізу, реакції в СКФ можуть бути гетерогенними і гомогенними. Гомогенний катализ в СКФ зараз розвивається особливо швидко. Каталітичні комплекси, які містять метал, мусять бути, звичайно, розчинними в СКФ. Це досягається шляхом використання особливих розчинних ліганд. Щодо гетерогенного каталізу, то декілька класичних промислових процесів були проведені при суперкритичних умовах, а саме [1,2]: полімеризація етилену, синтез ам'яку і синтез метанолу.

В цій статті ми подаємо стислий огляд основних експериментальних і теоретичних результатів, які стосуються використання СКФ як середовища при каталітичних реакціях і, які в значній мірі, були опубліковані в роботах [1–7].

Автор також щиро вдячна Мартину Полякоффу, який надіслав їй статті, виконані ним та іншими науковцями, і які допомогли їй ознайомитися з проблемою і зробити даний огляд.

2. Суперкритичні флюїди і їх основні властивості

Суперкритичний флюїд (СКФ) – це речовина, температура і тиск якої є більші за їх критичні значення і яка має густину близьку чи більшу від її критичного значення (Рис.1). Критичні параметри

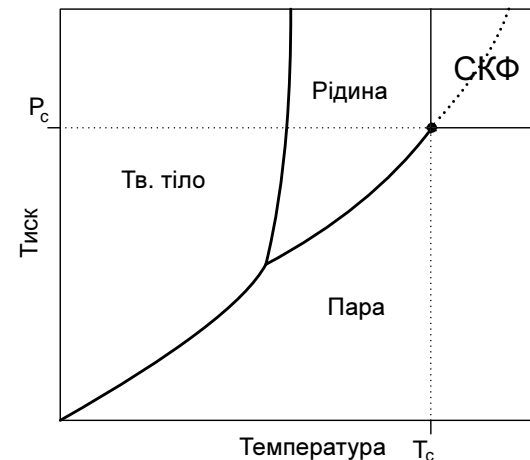


Рис. 1. Фазова діаграма однокомпонентної системи в координатах тиск-температура, яка традиційно використовується для того, щоб визначити суперкритичну область. Лінія з крапок схематично позначає умови, необхідні для того, щоб підтримувати критичну густину при температурі вище T_c . Ця діаграма не може бути використана для опису системи в реальній хімічній реакції, яка включає в себе декілька компонентів.

(температура, тиск і густина) СКФ, які найчастіше використовуються в хімічних реакціях представлені в Табл. 1. Ідея використання СКФ як середовища хімічних реакцій ґрунтується на унікальних розчинних властивостях речовин, які використовуються в технології сепарації. Ця технологія використовує перевагу властивостей СКФ в області біля критичної точки ($T_r \approx 1.0 - 1.1$ та $P_r \approx 1 - 2$, де $T_r = T/T_c$ і $P_r = P/P_c$). При цих умовах флюїд існує як однофазна система і одночасно володіє властивостями газу і рідини. На Рис. 2

Табл. 1. Критичні параметри (температура, тиск і густина) СКФ, які найчастіше використовуються в технологічних процесах

Розчинник	T_c , С	P , МПа	ρ , kg/m^3
N_2O	36.4	7.255	452
H_2O	373.9	22.06	322
NH_3	132.3	11.35	235
CO_2	30.9	7.375	468
Xe	16.5	5.84	1110
C_2H_6	32.2	4.884	203
C_3H_8	96.6	4.250	217

показані різні області фазової діаграми однокомпонентного флюїду. В критичній точці ізотермічна стисливість чистого флюїду

$$\kappa_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T,$$

де ρ – густина, є безмежною і приймає досить велике значення при умовах, що звичайно мають місце при використанні СКФ на практиці (в технологічних процесах). В Табл. 2 окремі фізичні характеристики, що дозволяють порівняти властивості рідин, газів і СКФ поблизу критичної області.

Як видно з Табл. 2, в суперкритичній області дифузійні властивості і в'язкість СКФ є більше подібні на газові, в той час як густина є співмірна з рідиною. Тому, дифузійно контрольована реакція, що протікає в рідкій фазі, може бути пришвидшена шляхом проведення її при суперкритичних умовах завдяки вищій дифузії і зменшенню міжфазних границь газ-флюїд і флюїд-флюїд. Унікальною властивістю СКФ є також залежність густини від тиску: густина може бути неперервно регульована із зміною тиску від густин, характерних для газової фази до густин, які типові для рідини (Рис. 2). В області поблизу критичної точки спостерігаються великі зміни густини і, що суттєво, розчинності, при малих змінах тиску. Це дає можливість проектувати оточення реакції, маніпулюючи температурою і тиском.

Таким чином, можемо виділити такі основні властивості СКФ, що є корисні, з огляду проведення каталітичних реакцій:

- Густина СКФ є достатньо великою, що забезпечує необхідну розчинну здатність;

Табл. 2. Порівняння величин фізичних властивостей рідин, газів і суперкритичних флюїдів (дані взяті з [1])

Фізична величина	Газ (кімнатна температура)	СКФ (T_c, P_c)	Рідина (кімнатна температура)
Густина (kg/m^3)	0.6-2	200-500	600-1600
Динамічна в'язкість ($MPa \cdot s$)	0.01-0.3	0.01-0.03	0.2-3
Кінематична в'язкість ($10^6 m^2 s^{-1}$)	5-500	0.02-0.1	0.1-5
Коефіцієнт дифузії ($10^6 m^2 s^{-1}$)	10-40	0.07	0.0002-0.002

- Дифузія розчинів в СКФ є значно більшою ніж в рідинах;
- В'язкість СКФ є нижчою, що сприяє кращому масопереносу;
- Компоненти, які є нерозчинними у флюїдах при кімнатній температурі, можуть ставати розчинними при суперкритичних умовах, і навпаки.
- Проведення хімічних реакцій при суперкритичних умовах дає можливість налаштувати оточення реакції і усувати обмеження на швидкості перебігу цих реакцій.

Температура. Подібно як і в рідких розчинниках, каталітичні реакції в СКФ можуть відбуватися, як правило, тільки у вузькій області температур. Дуже низька температура приводить до неприйнятно низьких швидкостей реакції, тоді як дуже висока температура спричинює втрату селективності чи розпад каталізатора. Прийнятна температурна область змінюється зі зміною реагуючої системи і в загальному обмежує вибір СКФ. Потрібно вибирати такі СКФ, щоб їх критичні температури T_c були нижчими, або потрапляли в межі потрібної температурної області. Так, вибір СКФ з T_c набагато нижчою від потрібної температурної області вимагає застосування

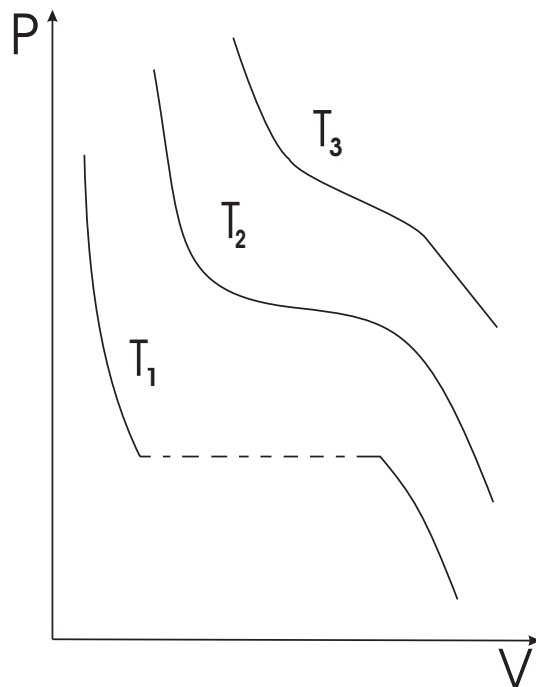


Рис. 2. Фазова діаграма однокомпонентної системи в координатах тиск-густина. Ізотерми T_1 ($T_1 < T_c$), T_2 ($T_2 > T_c$) і T_3 ($T_3 \gg T_c$) ілюструють залежність тиску від густини флюїдів за різних умов: крива з T_2 відповідає суперфлюїдному стану.

дуже високих тисків для отримання прийнятних густин розчинника. З цієї причини газ N_2 , як правило, не є претендентом в СКФ при кімнатній температурі. Температура також впливає на розчинність, що, в свою чергу, є не тільки важливою передумовою для забезпечення необхідної селективності реакції, але й може бути потенційно важливим фактором з точки зору відновлення каталізатора. Нижче деякого "кросоверного тиску" підвищення температури знижує розчинність компонент, оскільки густина СКФ зменшується. Це явище називається ретроградною поведінкою. Вище кросоверного тиску підвищення температури збільшує розчинність розчину, оскільки летючість розчину зростає.

Густинозалежні властивості СКФ. Діелектрична стала, в'язкість та інші властивості СКФ є функціями густини і, оскільки густина змінюється з тиском, ці властивості також сильно залежать від тиску. Однією з таких властивостей є діелектрична стала. Хоча всі СКФ мають відмінні діелектричні сталі, область, в якій вони змінюються, є великою тільки для більш полярних СКФ таких як $scNH_3$ і scH_2O , а також частково флуоринатовані метани і етани. Зміна діелектричної сталої з тиском може відігравати суттєву роль при гомогенному каталізі. Багато реакцій з поляризованими реагентами, продуктами чи перехідними станами, або які демонструють розчинні ефекти в рідині, фактично піддаються впливові полярності середовища; це є базисом для правила Гюгеса-Інголда для швидкостей реакції. Ці реакції мають в полярних СКФ (наприклад, $scCHF_3$) залежні від тиску швидкості перебігу реакції або ж селективності. Як уже було відмічено вище, в'язкість СКФ є в загальному випадку набагато нижчою, а коефіцієнти дифузії є набагато більшими, ніж у рідині. Це також має зовсім визначений ефект на всі каталітичні реакції, а особливо на гомогенний каталіз.

Локальне підвищення густини (кластеризація). В більшості суперкритичних сумішей молекули розчину і розчинника відрізняються за формою, розмірами і полярністю. В порівнянні з рідинним середовищем, СКФ є набагато більше стисливими і мають більший вільний об'єм, так що сили притягання можуть переводити молекули в енергетично вигідні конфігураційні положення. Нслідком є формування неоднорідного просторового розподілу молекул розчинника навколо молекули розчину. Це явище, яке ще називається зростання локальної густини або кластеризацією, спричиняє цікаві сольватаційні ефекти, які звичайно не спостерігаються у рідких

сумішах. В загальному випадку, характерні енергії, що описують взаємодії "розчин-розчин" і "розчин-розчинник" є набагато сильнішими, ніж енергії взаємодії "розчинник-розчинник". В результаті, локальне оточення навколо молекул розчину може значно відрізнятися по густині і концентрації від об'ємної густини і концентрації. Це явище може впливати на швидкість і селективність хімічних реакцій як через фізичні, так і хімічні механізми. Збільшення локальної густини молекул розчинника біля молекул розчину може перешкоджати взаємодії "розчин-розчин" і, навпаки, можуть формуватися кластери розчин-розчин. Загалом явище виникнення локальних неоднорідностей є непов'язане з віддаллю до критичної точки і допускає можливість регулювання перебігу реакції з використанням косольвентів. Настроювання реакцій з допомогою косольвентів дає найбільший ефект, коли є специфічні взаємодії з розчином, що обумовлені наявністю водневих зв'язків, спарюванням диполів тощо.

Явище локальної анізотропії також може мати місце і на міжфазних границях СКФ/тверде тіло як наслідок різної сили взаємодії розчину, розчинника і косольвента з твердою поверхнею. Фундаментальне знання цих взаємодій є важливим для розуміння механізму протікання реакції з твердим катализатором. Процес кластеризації може впливати на кінетику адсорбції розчину.

Осадження продуктів реакції. Дуже важливим питанням є проблема осаження твердих продуктів з розчинів СКФ. Найпростіший метод, який може бути використаний з флюїдами з критичною температурою значно вищою за кімнатну, є дати можливість флюїду охолонути і зріднути. Твердий осад тоді можна вилучити звичайною фільтрацією або шляхом випаровування. Інші методи, які дозволяють вищу ступінь контролю за продуктами реакції це: 1) швидке розширення в суперкритичних розчинах; 2) антисольвентне осаження; 3) атомізація флюїдної або рідкоподібної фази.

Перевага швидкого розширення в суперкритичних розчинах полягає в тому, що цей метод дає змогу отримати відносно вузький розподіл частинок за розмірами, що є важливим для фармацевтики. Більше того, цей метод є дуже швидким і не вимагає вакууму. Обидва ці фактори є дуже важливими при відокремленні органометалічних компонентів з високолабільних лігандів. Такі компоненти зазвичай руйнуються, коли робляться зусилля для їх відокремлення із звичайних розчинів (випаровування у вакуумі). Недоліком швидкого розширення є те, що цей метод може бути застосований тільки до матеріалів, розчинних в СКФ, а оскільки розчинність біль-

шості твердих матеріалів в СКФ є низькою, то для того щоб приготувати малу кількість частинок потрібна велика кількість флюїду. Навпаки, розчинність рідин в СКФ є звичайно набагато вищою ніж твердих тіл. Тому, рідини можуть бути відокремлені від суперкритичного розчину лише шляхом зменшення тиску.

Основні переваги СКФ. Виділимо основні переваги і можливості, пов'язані з застосуванням СКФ при гомогенному і гетерогенному каталізах. Насамперед це:

- збільшення швидкості реакції;
- контроль селективності реакції;
- збільшення переносу маси і тепла;
- збільшення часу життя катализатора і його регенерація;
- полегшення сепарації продуктів реакції;
- інтенсифікація реакції.

Для того, щоб використовувати унікальні властивості СКФ як середовища протікання реакції, потрібно бути добре обізнаним з фазовою поведінкою багатоконпонентної суміші при високому тиску.

3. Фазова поведінка

Однією з переваг використання суперкритичних умов для каталітичних реакцій є те, що всі реактанти можуть існувати в одній гомогенній фазі, що усуває протидію переносу маси через фазові границі. Ця характеристика разом з тисковим настроюванням властивостей розчинника і можливістю для легкого відокремлення продуктів реакції може бути тільки підсилена дією суперкритичних умов. Отже, важливо є знати границі цієї однофазної суперкритичної області. Зауважимо, що ідентифікація суперкритичної флюїдної області є простою для чистого флюїду (див. Рис. 1), проте, каталітичні реакції в загальному випадку проходять в середовищі багатоконпонентної суміші, для яких визначення кривих фазової границі в просторі "тиск-температура-концентрація" є, взагалі кажучи, надзвичайно складним завданням.

Вже найпростіша хімічна реакція передбачає розгляд як мінімум 3 компонентної суміші (реактант, продукт і розчинник), а більшість

хімічних реакцій протікає в середовищі з більшим числом компонентів. Отже, вивчення каталітичних реакцій в СКФ обов'язково включає в себе дослідження фазової рівноваги в багатокомпонентних сумішах. Ця фазова поведінка є важливою, оскільки результат реакції може залежати від того чи реагуюча суміш є одно- чи багатозафазною. Вже для бінарних систем фазові діаграми є значно складнішими ніж для простих (однокомпонентних) флюїдів, і ця складність зростає з ростом числа компонентів суміші. В той час як однокомпонентний флюїд характеризується критичною точкою в двовимірному просторі для рівноваги газ-рідина, бінарні системи демонструють вже критичну лінію в тривимірному просторі (наприклад, $T - P - x$), і системи з n компонентами демонструють критичні поверхні $n - 1$ вимірності в $n + 1$ вимірному просторі $T - P - x_1 - x_2 - \dots - x_{n-1}$ для всіх типів рівноваги флюїд-флюїд.

Наступна проблема впливає з того, що критична точка суміші є функцією концентрації, яка змінюється в ході реакції. Тому критична точка суміші в реакторі може змінюватись з часом. Тому розуміння фазової поведінки є необхідною передумовою для того, щоб зробити використання суперкритичного стану по справжньому ефективним, для інтеграції його впливу на швидкість і селективність каталітичної реакції.

Потрібно тут відмітити, що далеко не для всіх сумішей, які становлять практичний інтерес, є експериментально визначені критичні значення, або наявні дані обмежуються лише бінарними чи потрійними сумішами у вузькій концентраційній області. Щоб заповнити цю прогалину, фазова поведінка і критичні властивості бінарних сумішей постійно вивчаються теоретиками. Однак, на даний час ще не має загального рівняння стану, яке могло б задовільно описати фазові діаграми бінарних сумішей.

Експеримент. Більшість суперкритичних експериментів є здійснені для $scCO_2$, який сам по собі не є особливо добрим розчинником. Є емпіричне правило, яке говорить, що $scCO_2$ має розчинні властивості подібні до n -гексану: якщо щось розчинне в n -гексані, то воно, ймовірно, також розчиняється в $scCO_2$ і, навпаки. Винятком є флуоринатні компоненти, які мають значно кращу розчинність в $scCO_2$. Флуоринатні ліганди покращують розчинність металічних комплексів. Для того щоб збільшити розчинну здатність СКФ, до них можуть додаватися органічні та неорганічні компоненти. Вони називаються модифікаторами.

У 80-і роки минулого століття були отримані експериментальні

дані стосовно фазової рівноваги в менше ніж двадцяти потрійних сумішах. Брак інформації є пов'язаний з труднощами застосування звичних візуальних методів до дослідження фазової рівноваги в таких системах. Для цих систем різниця густин різних фаз є як правило малою, і тому критичні властивості часто оцінюються кореляційними методами чи шляхом дослідження відповідних бінарних сумішей, а тоді на їх основі передбачаються властивості потрійних систем.

Недавно було проведено ряд експериментальних досліджень фазової рівноваги в реагуючих сумішах [5–7]. Пряме спостереження зникнення чи виникнення меніска є найбільш поширений метод визначення критичних властивостей чистих флюїдів і багатокомпонентних систем. Точність вимірювання цього візуального методу становить: для критичної температури до $\pm 0.1K$ і для критичного тиску – $\pm 0.2MPa$. Існує більш точний метод, який був використаний в [5], а саме акустичний метод. Цей метод дає змогу виміряти критичну температуру з точністю до $\pm 0.1K$, а критичний тиск – до $\pm 0.05MPa$. Він ґрунтується на спостереженні за двома добре відомими фізичними величинами (ізотермічною стисливістю κ_T і питомою теплоємністю при постійному тиску C_p), значення яких прямують до безмежності при наближенні до критичної точки чистого флюїду: . На основі вивчення поведінки цих двох величин можна отримати наступний термодинамічний вираз для швидкості звуку чистої компоненти в околі її критичної точки

$$c_0 = V \left(\frac{T}{MC_V} \right)^{0.5} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (1)$$

де C_V - питома теплоємність при постійному об'ємі. Рівняння (1) приводить до характерного мінімуму швидкості звуку в критичній точці чистого компонента. Проте, для суміші умови розбіжності для ізотермічної стисливості і питомої теплоємності в загальному випадку не виконуються і ці величини залишаються скінченими в критичній точці. Не зважаючи на це, в роботі [8] було показано, що при наближенні до критичної точки з однофазної області спостерігається збільшення ізотермічної стисливості, яка досягає свого локального максимального значення у самій критичній точці. З огляду на це, можна сподіватись, що акустичний метод також є застосовним для сумішей.

В [5] були отримані критичні характеристики p_c і T_c для бінарної системи $CO_2 + N(C_2H_5)_3$ і проведено порівняння з теоретичними даними, отриманими на основі рівняння стану Пенга-Робінсона.

Акустичним методом також вивчались критичні точки сумішей, які беруть участь в реакції гідроформіляції в $scCO_2$ [6]. Реакція гідроформіляції пропану в $scCO_2$ записується наступним чином



При цьому досліджувались дві системи $CO_2 + CO + H_2 + C_3H_6$ і $CO_2 + CO + H_2 + C_6H_{12}$, для яких були отримані критичні точки потрійних сумішей, що входять до складу чотирикомпонентних сумішей. Для знаходження критичних точок чотирикомпонентних сумішей використовувалось псевдобінарне наближення.

В роботі [7] досліджувалась зміна критичної точки в ході хімічної реакції в СКФ, а саме вивчалась суміш, яка бере участь в реакції гідроформіляції пропану в $scCO_2$ (див. (2)). Ця реакція включає шість сортів: H_2 , CO , CO_2 , C_3H_6 , n -бутиральдегід та ізобутиральдегід. З цих компонентів можна отримати 15 бінарних сумішей. Вимірювання критичних точок здійснювалось на основі акустичного методу.

Для опису шестикомпонентної суміші потрібно 5 незалежних концентрацій. Очевидно, що фазова поведінка такої суміші є дуже складною. Щоб спростити задачу, автори досліджували багатоконпонентну суміш при деяких фіксованих концентраціях. Фіксувались молярне співвідношення $C_3H_6 : CO : H_2$ як 1 : 1 : 1 (стехіометрична кількість) і молярне співвідношення продуктів реакції 8 : 1. Тоді, для моделювання процесу перебігу реакції, достатньо розглянути дві змінні, χ_0 , а α , де χ_0 є початкова молярна доля реагентів (на початку реакції), α є перетворення, яке визначалось як доля реагентів, що були перетворені в продукти на даній стадії реакції ($\alpha = 0$ на початку реакції і $\alpha = 1$ в кінці). При даному стехіометричному співвідношенні між продуктами і реагентами, молярні долі решти компонентів можуть бути представлені тільки через χ_0 і α . В результаті, були виміряні критичні температури і тиски для значного числа сумішей, які представляють різні стадії реакції гідроформіляції і при різних значеннях концентрацій реагентів. Також були виміряні значення критичних точок для всіх бінарних сумішей компонентів. На основі своїх досліджень автори зробили такі висновки:

1. В багатоконпонентних реагуючих сумішах індивідуальні концентрації будь-яких компонентів будуть низькими в більшості експериментальних ситуаціях. Отже, бінарні взаємодії між усіма парами компонентів крім тих, які включають СКФ розчинник, можуть ігноруватися без введення значної похибки.

Тому, моделі фазової поведінки вимагатимуть тільки відносно малого числа параметрів.

2. Введений новий тип фазової діаграми, який визначає границю, всередині якої у деякій точці реагуюча суміш розділяється на газову і рідку фази в ході реакції.
3. Показано, що акустичний метод може забезпечити основні необхідні дані по критичних точках на в межах розумного проміжку часу для вимірів. Такі вимірювання добре узгоджуються з більш традиційним візуальним методом.

Теорія. Методи, які використовуються для обчислення флюїдних фазових рівноваг і термодинамічних властивостей багатоконпонентних сумішей можуть бути грубо розділені на два класи:

1. "Гетерогенний", який включає різні моделі для газової і рідкої фази. Застосовується при низькому тиску.
2. "Гомогенний", де застосовується та ж модель (звичайно рівняння стану) до обох фаз в рівновазі. Використовується: в околі критичної точки, вивчення фазової рівноваги при високому тиску.

Остання модель є менш гнучка, через те, що вона є настільки визначеною наскільки визначеним є рівняння стану і правила змішування. На даний час є відомо багато рівнянь стану, але тільки декілька з них активно використовуються. Вони усі беруть свій початок від рівняння Ван-дер-Ваальса (ВдВ) і називаються двопараметричними кубічними рівняннями стану. Серед рівнянь стану, які найчастіше використовуються є рівняння Соава-Редліха-Вонга (СРВ) і Пенга-Робінсона (ПР). Нижче ми коротко зупинимось на цих рівняннях стану, оскільки саме вони найчастіше використовуються при теоретичному вивченні складних сумішей.

Потрібно також відмітити, що використання більш складних рівнянь стану, які містять багато параметрів, не приводить до сподіваного ефекту, оскільки для кожного із параметрів мусять бути визначені свої правила змішування.

Рівняння стану Ван-дер-Ваальса [9]:

Понад тридцять років тому ван Коніненберг і Скотт показали [10,11], що практично всі відомі типи фазової поведінки бінарних сумішей можуть бути отримані, принаймні якісно, з рівняння стану

ВдВ

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2},$$

узагальненого на випадок сумішей з тим, що параметри a і b виражаються через лінійну комбінацію парціальних параметрів і є функціями концентрації x (це так звані класичні правила змішування):

$$\begin{aligned} a &= (1-x)^2 a_{11} + 2(1-x)x a_{12} + x^2 a_{22} \\ b &= (1-x)^2 b_{11} + 2(1-x)x b_{12} + x^2 b_{22}. \end{aligned} \quad (3)$$

У цих рівняннях присутні перехресні параметри a_{12} і b_{12} , які виражаються через односортні, наприклад за правилом Лоренца-Бертло:

$$a_{12} = \sqrt{a_{11}a_{22}}, \quad b_{12} = \frac{1}{2} (b_{11}^{1/3} + b_{22}^{1/3})^3.$$

В роботах [10,11] до такої Ван-дер-Ваальсівської суміші були застосовані рівняння для визначення критичної точки:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right)_{P,T} = 0, \quad \left(\frac{\partial^3 G}{\partial x^3} \right)_{P,T} = 0$$

де (G – вільна енергія Гіббса бінарної суміші) і умови на двофазну рівновагу:

$$T^\alpha = T^\beta, \quad P^\alpha = P^\beta, \quad \mu_1^\alpha = \mu_1^\beta, \quad \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta.$$

Причому, розглядалися різні співвідношення між параметрами a_{ij} і b_{ij} . В залежності від співвідношення між ними були отримані різні типи фазових діаграм. Фактично, на основі рівняння стану ВдВ на якісному рівні передбачено всі типи фазових діаграм крім останнього з класифікаційної схеми, запропонованої ван Коніненбергом і Скоттом [11].

Рівняння стану Редліха-Вонга (РВ) [12]:

Рівняння стану РВ має наступний вигляд

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)}, \quad (4)$$

де для параметрів a і b є справедливими співвідношення (3), і для параметра a вводиться наступна температурна залежність

$$a(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T_r), \quad (5)$$

$$\alpha(T_r) = T_r^{-0.5}. \quad (6)$$

В роботі [14], використовуючи лінійне правило змішування для параметра b ($b = \sum_i x_i b_i$), була отримана глобальна фазова діаграма бінарної флюїдної суміші в просторі параметрів рівняння (4)-(6).

Рівняння стану Соава [13]:

Соав узагальнив рівняння (4), запропонувавши для $\alpha(T_r)$ наступний вираз

$$\alpha(T_r) = \left(1 + m(1 - \sqrt{T_r}) \right)^2,$$

де

$$m = M_0 + M_1 \omega + M_2 \omega^2,$$

з $M_0 = 0.48$, $M_1 = 1.574$, $M_2 = -0.171$, і ω – певний ацентричний множник.

Рівняння стану Пенга-Робінсона (ПР) [15]:

Рівняння стану ПР має вигляд:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2 + 2bV - b^2}. \quad (7)$$

В загальному випадку, підсумовуючи інформацію про найбільш вживані рівняння стану, можна записати двопараметричне кубічне рівняння стану у загальному вигляді:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{(V-br_1)(V-br_2)},$$

з якого можна отримати всі вище згадані рівняння, а саме:

- рівняння ВдВ: $r_1 = r_2 = 0$;
- рівняння Соава-Редліха-Вонга (СРВ): $r_1 = 0$, $r_2 = 1$;
- рівняння ПР: $r_1 = -1 - \sqrt{2}$, $r_2 = -1 + \sqrt{2}$.

Окремою задачею в методі рівнянь стану є визначення перехресних параметрів a_{ij} і b_{ij} , які, як правило, записуються у вигляді

$$a_{ij} = \sqrt{a_{ii}a_{jj}}(1 - k_{ij}), \quad b_{ij} = \frac{b_{ii} + b_{jj}}{2}(1 - \beta_{ij}).$$

Параметри k_{ij} і β_{ij} називаються бінарними параметрами взаємодії. Причому, тільки для деяких сумішей $k_{ij} \simeq 0$ дає хороше узгодження з експериментом. В загальному випадку цей параметр є відмінним

від нуля і в окремих випадках потрібно враховувати також його залежність від температури. Параметр k_{ij} мусить визначатись з експериментальних даних рівноваги газ-рідина. Врахування параметра β_{ij} є важливим при вивченні сумішей, які включають полярний компонент.

В [7] для вивчення фазової поведінки шестикомпонентної суміші, що формується при реакції гідроформіляції (див. (2)), застосовувалось рівняння ПР (7) з лінійним правилом змішування для параметра b . Авторам вдалося отримати хороше співпадіння з експериментально спостережуваними даними.

4. Висновки

Унікальні властивості флюїдів в суперкритичному стані можуть успішно застосовуватися в технологіях в реакціях як гомогенного так і гетерогенного каталізу.

При гомогенному каталізі, ідеальна каталітична реакція мала б мати досить високу швидкість протікання завдяки: (1) високій розчинності реагуючих газів в СКФ, (2) високій швидкості переносу маси, і (3) низькій сольватації катализатора або субстрата. Очевидно, що досягнення цього ефекту вимагає розв'язання таких проблем, пов'язаних з наявністю однієї фази, як низька розчинність катализатора і вимога високого тиску. Оптимізації швидкості і селективності реакції можна досягнути, з одного боку, шляхом настроювання властивостей СКФ як розчинника, а з іншого – вибором ліганд молекулярного катализатора. Відокремлення (сепарація) катализатора і продуктів реакції може здійснюватись з використанням технологій суперфлюїдного екстрагування.

З іншого боку, СКФ в ролі розчинників або реагентів забезпечують певні можливості для підвищення ефективності і контролю при гетерогенних каталітичних реакціях [1]. Перспективними напрямками тут є: (1) контроль за фазовою поведінкою та усунення перешкод при переносі маси через фазові границі газ/рідина і рідина/рідина, (2) підвищення швидкості дифузії в реакціях, контрольованих через зовнішню дифузію, (3) підвищення переносу тепла, (4) легше відокремлення продуктів, (5) продовження часу життя катализатора завдяки розчинності деактивуючих осадів, (6) настроювання властивостей розчинника за допомогою тиску і косольвентів, (7) термодинамічний ефект тиску на константи швидкостей, і (8) контроль селективності через взаємодію розчинник-реагент (розчин).

Підсумовуючи, можемо зробити висновок, що потенціал у вико-

ристанні СКФ в каталітичних реакціях є суттєвим і загалом ця проблема вимагає подальших як експериментальних так і теоретичних досліджень.

Література

1. Baiker A., Supercritical fluids in heterogeneous catalysis // Chem. Rev., 1999, vol. 99, No. 2, p. 453-473.
2. Savage P.E., Gopalan S., Mizan T.I., Martino J., Brock E.E., Reactions at supercritical conditions: applications and fundamentals // AIChE Journal, 1995, vol. 41, No. 7, p. 1723-1778.
3. Jessop P.J., Ikariya T., Noyori R., Homogeneous catalysis in supercritical fluids // Chem. Rev., 1999, vol. 99, No. 2, p. 475-493.
4. Darr J., Poliakoff M., New directions in inorganic and metal-organic coordination chemistry in supercritical fluids // Chem. Rev., 1999, vol. 99, No. 2, p. 495-541.
5. Ribeiro N., Aguiar-Ricardo A., A simple acoustic probe for fluid phase equilibria: application to the $CO_2 + N(C_2H_5)_3$ system // Fluid Phase Equilib., 2001, vol. 185, p. 295-303.
6. Ke J., Han B., George M.W., Yan H., Poliakoff M., Acoustic measurements of critical points for four-component mixtures in hydroformylation reactions in carbon dioxide // Fluid Phase Equilib., 2001, vol. 185, p. 327-337.
7. Ke J., Han B., George M.W., Yan H., Poliakoff M., How does the critical point change during a chemical reaction in supercritical fluids? A study of the hydroformylation of propene in supercritical CO_2 // J. Am. Chem. Soc., 2001, vol. 123, p. 3661-3670.
8. Sengers J.M.H.L., Critical behavior of fluids: concepts and applications // in: Kiran E., Sengers J.M.H.L. (Eds.), Supercritical Fluids. Fundamentals for Application, NATO Advanced Study Institute, Ser. E, vol. 273, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1994, p. 3-38.
9. Van-der-Waals J.D., The equation of state for gases and liquids // in: Nobel Lectures in Physics, vol. 1, Elsevier, Amsterdam, 1967, p. 254-265.
10. Scott R.L., van Konynenburg P.H., Van-der-Waals and related models for hydrocarbon mixtures // Discuss. Faraday Soc., 1970, vol. 49, p. 87-102.
11. Van Konynenburg P.H., Scott R.L., Critical lines and phase equilibria in binary Van-der-Waals mixtures // Phyl. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A, 1980, vol. 298A, No 1442, p. 495-540.

12. Redlich O., Kwong J.N.S., On the thermodynamic of solutions// Chem. Rev., 1949, vol. 44, p. 233-244.
13. Soave G., Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state// Chem. Eng. Sci., 1972, vol. 27, p. 1197-1203.
14. Deiters U.K., Pegg I.L., Systematic investigation of the phase behavior in binary fluid mixtures. 1. Calculations based on the Redlich-Kwong equation of state // J. Chem. Phys., 1989, vol. 90, p. 6632-6641.
15. Peng D.Y., Robinson D.B., A new two-constant equation of state// Ind. Eng. Chem. Fundam., 1976, vol. 15, p. 59-64.

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Оксана Вадимівна Пацаган

ВИКОРИСТАННЯ СУПЕРКРИТИЧНИХ ФЛЮЇДІВ У РЕАКЦІЯХ КАТАЛІЗУ
(ОГЛЯД ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ І ТЕОРЕТИЧНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ)

Роботу отримано 15 жовтня 2002 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу квантово-статистичної теорії процесів каталізу

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені