

Вода в суб- и сверхкритическом состояниях — универсальная среда для осуществления химических реакций

А.А.Галкин, В.В.Лунин

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы, факс (095) 939–4575

Обобщены результаты исследований свойств воды в суб- и сверхкритическом состояниях. Рассмотрены возможности использования такой воды в качестве растворителя, реагента и катализатора в химических реакциях. Особое внимание уделено особенностям проведения экспериментальных исследований в гидротермальных условиях. Обсуждены перспективы использования суб- и сверхкритической воды в гетерогенном катализе, для приготовления нанокристаллических материалов с прогнозируемыми свойствами и для решения экологических проблем. Библиография — 208 ссылок.

Оглавление

I. Введение	24
II. Физико-химические свойства воды в суб- и сверхкритическом состояниях	25
III. Особенности проведения экспериментальных исследований с использованием воды в суб- и сверхкритическом состояниях	28
IV. Гидротермальный синтез нанокристаллических оксидных материалов	29
V. Органические реакции в суб- и сверхкритической воде	32
VI. Использование воды в суб- и сверхкритическом состояниях для решения экологических проблем	35
VII. Заключение	38

I. Введение

На протяжении миллиардов лет вода в суб- и сверхкритическом состояниях участвует в процессах формирования руд и минералов в недрах Земли.¹ Началом исследования жидкостей в сверхкритических состояниях можно считать эксперименты с различными растворителями при высоких температурах и давлениях, которые впервые были проведены Каньярдом де ла Туром в 1822 г. Он открыл критическую точку вещества.² Сверхкритическим называют состояние вещества, при котором исчезают различия между жидкой и газовой фазами. Химия сверхкритических сред в XIX в. развивалась достаточно медленно, и лишь в 1896 г. появился первый подробный обзор Вилларда, в котором описаны

свойства целого ряда веществ в сверхкритическом состоянии.² В XX в. в связи с актуализацией проблемы экологической безопасности и повышения эффективности химических производств усилился интерес исследователей к изучению свойств веществ в сверхкритическом состоянии. В настоящее время уникальные физико-химические свойства сверхкритических жидкостей широко используют в процессах экстракции и хроматографического разделения веществ, для производства различных материалов, при обезвреживании токсичных жидких отходов.^{2–4} Помимо этого, интенсивно ведутся исследования возможностей применения сверхкритических жидкостей в органическом и неорганическом синтезе, в гомогенном и гетерогенном катализе.^{5–9} Параметры критической точки (температура (T), давление (P), плотность (ρ)) ряда наиболее часто используемых растворителей представлены в табл. 1. Как видно, разброс численных значений этих параметров для различных веществ довольно велик: от ~ 282 К и ~ 5 МПа для этилена, до ~ 647 К и ~ 22 МПа для воды.

Химия жидкостей в суб- и сверхкритических состояниях — одна из наиболее бурно развивающихся областей химичес-

А.А.Галкин. Кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории катализа и газовой электрохимии кафедры физической химии Химического факультета МГУ. Телефон: (095)939–3322, e-mail: galkin@kge.msu.ru

Область научных интересов: химия твердого тела, подвижность кислорода в неорганических материалах, изотопный обмен, гетерогенный катализ, физикохимия поверхности, химия суб- и сверхкритических жидкостей, наноматериалы.

В.В.Лунин. Академик РАН, декан Химического факультета МГУ, заведующий кафедрой физической химии, заведующий лабораторией катализа и газовой электрохимии. Телефон: (095)939–4575, e-mail: vvlunin@kge.msu.ru

Область научных интересов: гетерогенный катализ, физикохимия поверхности, химия твердого тела, гидриды и интерметаллиды, химия суб- и сверхкритических жидкостей, физикохимия озона, наноматериалы, механохимия, нефтехимия.

Дата поступления 14 сентября 2004 г.

Таблица 1. Параметры критической точки для некоторых растворителей.^{5, 10}

Растворитель	T , К	P , МПа	ρ , кг · м ⁻³
C ₂ H ₄	282.1	5.041	214
Хе	289.5	5.840	1110
CO ₂	303.9	7.375	468
C ₂ H ₆	305.2	4.884	203
N ₂ O	309.4	7.255	452
NH ₃	405.3	11.350	235
C ₂ H ₅ OH	513.7	6.137	276
H ₂ O	646.9	22.060	322

кой науки. К настоящему времени накоплен огромный массив экспериментальных данных по исследованию десятков веществ при температурах и давлениях, близких к их критическим точкам. Особое место занимают исследования свойств суб- и сверхкритической воды и процессов с ее участием. Следует отметить, что из-за высоких параметров критической точки (см. табл. 1) вода в сверхкритическом состоянии пока не нашла широкого практического применения. Однако необходимо учитывать, что вода — наиболее распространенный, дешевый, безопасный и экологически чистый растворитель. Поэтому, с нашей точки зрения, для дальнейшего развития химии сверхкритических сред именно она обладает наибольшим потенциалом.

В настоящем обзоре обобщены литературные данные по фундаментальным и прикладным исследованиям свойств воды в суб- и сверхкритическом состояниях и химических процессов с ее участием. В обзоре последовательно рассмотрены физико-химические свойства воды при повышенных температурах и давлениях; экспериментальные особенности и сложности, возникающие при работе с суб- и сверхкритической водой; возможности использования такой воды в качестве растворителя, реагента и катализатора для осуществления неорганических и органических химических реакций. Особое внимание уделено перспективам использования суб- и сверхкритической воды в гетерогенном катализе, для приготовления нанокристаллических материалов с прогнозируемыми свойствами и для решения одной из самых важных современных проблем — проблемы загрязнения окружающей среды.

II. Физико-химические свойства воды в суб- и сверхкритическом состояниях

При температуре 295 К и давлении 0.1 МПа вода является полярным растворителем с плотностью $1000 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 79.73$ и ионным произведением $K_w = 10^{-14}$ (см. ¹¹). Повышение температуры и давления приводит к существенному изменению свойств воды и водных растворов. Изменения термодинамических параметров отражают фазовые диаграммы воды и соответствующих многокомпонентных систем. Свойства воды как растворителя меняются вследствие изменения ее диэлектрической проницаемости, электропроводности, ионного произведения, структуры водородных связей. Изменение вязкости, теплоемкости, коэффициентов диффузии и плотности влияет на транспортные характеристики водных растворов.

Следует отметить, что физико-химические свойства воды не меняются скачкообразно при достижении критической точки, их изменение имеет непрерывный характер. Вода в сверхкритическом состоянии по своим характеристикам занимает промежуточное положение между жидкостью и газом (табл. 2).

Таблица 2. Характеристики воды в различных условиях.

Характеристика	Вода в нормальных условиях	Вода в сверхкритическом состоянии	Перегретый пар
$T, \text{ К}$	298	723	723
$P, \text{ МПа}$	0.1	27.2	1.4
$\rho, \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$	998	128	4.19
$D, \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (см. ⁹)	$7.74 \cdot 10^{-8}$	$7.67 \cdot 10^{-6}$	$1.79 \cdot 10^{-5}$
Модуль Тиле	2.82	0.0284	0.0122
ϵ	78	1.8	1.0
$-\lg K_w$	14	21	41
Растворимость $\text{O}_2/\text{C}_x\text{H}_y, \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}/?$	∞/∞	$\infty/?$

^a Коэффициент диффузии.

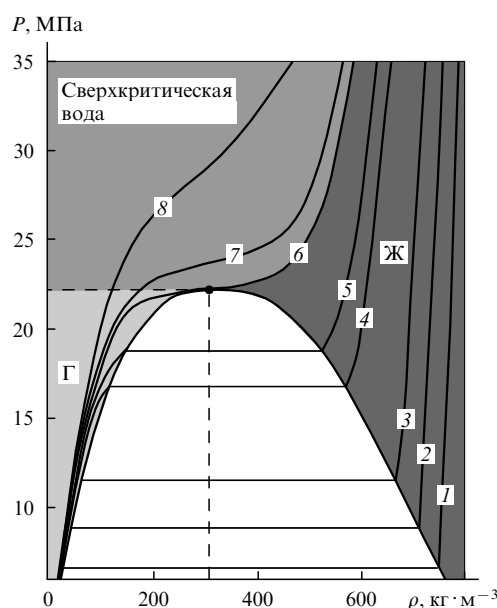


Рис. 1. Фазовая диаграмма воды в области повышенных температур и давлений.

$T, \text{ К}$: 1 — 553, 2 — 573, 3 — 593, 4 — 623, 5 — 633, 6 — 647, 7 — 653, 8 — 673; Г — газ, Ж — жидкость.

1. Плотность

В докритической области повышенных температур и давлений вода может существовать в жидком и газообразном состояниях (рис. 1). При постоянной температуре плотность воды меняется непрерывно в пределах существования каждой из этих фаз, и только на границе раздела фаз наблюдается скачок плотности. В критической точке граница раздела между жидкой и газовой фазами исчезает, а плотность воды становится равной $\sim 300 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. Однако вблизи данной точки вода обладает неограниченной сжимаемостью, поэтому, варьируя (даже незначительно) температуру и давление в этой области, можно изменять плотность воды в очень широких пределах. Так, при давлении 22 МПа повышение температуры всего на 6 К приводит к снижению плотности воды в два раза.¹² Плотность $1000 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ также достижима для сверхкритического состояния воды, однако для этого необходимо при температуре 673 К приложить давление 750 МПа.¹³

Обычно при проведении химических реакций в водных растворах необходимо контролировать концентрации реагентов, температуру и давление. При осуществлении тех же процессов в суб- и сверхкритической воде следует контролировать также плотность среды, поскольку ее незначительное изменение может существенно повлиять на константы скорости и распределение продуктов реакции.^{10, 14} Происходит это потому, что такие характеристики воды, как диэлектрическая проницаемость, ионное произведение, вязкость и теплопроводность, меняются симбатно с изменением плотности. Контролируемое изменение плотности воды в суб- и сверхкритической областях позволяет варьировать свойства воды как растворителя и управлять протекающими в ней физико-химическими процессами.

2. Диэлектрическая проницаемость и ионное произведение

Температурная зависимость ионного произведения воды при постоянном давлении имеет экстремальный характер (рис. 2). В субкритической области константа ионизации

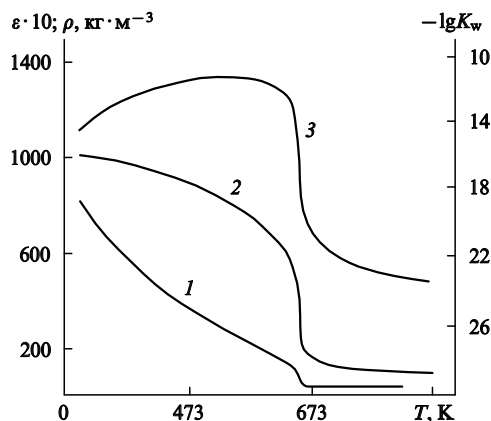


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (1), плотности (2) и ионного произведения воды (3) при давлении 24 МПа.

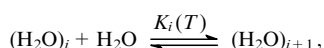
H_2O достигает максимального значения, которое на три порядка выше, чем в обычных условиях. Значит, вода в субкритическом состоянии является мощным источником ионов H^+ и OH^- (см. ¹⁵). Другими словами, вода в этой области может служить не только полярным растворителем, но и самонейтрализующимся кислотно-основным катализатором, а это открывает широкие перспективы для проведения в субкритической области различных каталитических реакций и гидролиза. При приближении к критической точке $\lg K_w$ резко падает и затем продолжает монотонно уменьшаться в сверхкритической области (см. рис. 2).

Диэлектрическая проницаемость воды с ростом температуры при постоянном давлении непрерывно уменьшается. При $T = 573 \text{ K}$ и плотности $700 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ диэлектрическая проницаемость H_2O уменьшается в ~ 4 раза до значения, характерного для ацетона.¹⁰ В сверхкритической области воду можно рассматривать как неполярный «органический» растворитель, поскольку ее диэлектрическая проницаемость близка к 6.¹⁶

Следует отметить, что суб- и сверхкритическое состояния воды обычно реализуются в различных узлах тепловых и атомных электростанций. На таких объектах проводят строгий контроль за протеканием технологических процессов. Поэтому накоплен большой массив экспериментальных данных по свойствам воды при повышенных температурах и давлениях. При обработке этих данных получены уравнения для расчета ионного произведения и диэлектрической проницаемости воды в широких интервалах изменения температуры и давлений.^{17, 18}

3. Водородные связи

В обычных условиях все молекулы воды связаны между собой водородными связями. Этим обусловлены ее многие физико-химические свойства. Процесс ассоциации молекул воды с образованием водородных связей можно описать следующей реакцией:



где $i = 1, 2, \dots, \infty$, K_i — константа равновесия процесса ассоциации.

При комнатной температуре и атмосферном давлении агрегаты $(\text{H}_2\text{O})_{i+1}$ могут содержать до 100 молекул.¹⁹ Образование водородных связей — экзотермический процесс, поэтому константа равновесия K_i уменьшается с повышением температуры.¹⁰ Вблизи критической точки структура воды претерпевает существенные изменения: бесконечная

сетка водородных связей разрушается, и вода существует в виде отдельных кластеров, имеющих цепочечную структуру.²⁰ Внутри таких кластеров при температурах выше критической молекулы по-прежнему остаются связанными между собой водородными связями. При 673 K и плотности воды $850 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ разрушается до 50% водородных связей.²¹ С использованием методов компьютерного моделирования показано, что число молекул H_2O в кластерах сильно зависит от плотности сверхкритического флюида. Так, в области низкой плотности ($T = 673 \text{ K}$, $\rho = 167 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) кластеры содержат до 10 молекул, а при повышении плотности ($T = 772 \text{ K}$, $\rho = 528 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) число молекул в некоторых кластерах может превышать 20. При высоких плотностях сверхкритической воды ($T = 680 - 771 \text{ K}$, $\rho = 972 - 1284 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$) все молекулы вновь оказываются связанными водородными связями, но существуют отдельные кластеры с числом молекул до 15, временно находящиеся вне общей бесконечной структуры.²⁰

Именно разрушением водородных связей при переходе к критической точке обусловлено уменьшение диэлектрической проницаемости воды, изменение ее динамической вязкости и увеличение коэффициента самодиффузии.²² Действительно, чтобы молекула в жидкости могла перемещаться, она должна иметь некоторое свободное пространство вокруг себя и быть «частично свободной» от взаимодействий с соседями. Не связанные водородными связями молекулы обладают большей свободой перемещения, что и обуславливает увеличение коэффициента самодиффузии воды.

4. Растворимость соединений в суб- и сверхкритической воде

Растворимость неорганических и органических соединений в суб- и сверхкритической воде определяется диэлектрической проницаемостью среды. Уменьшение диэлектрической проницаемости при переходе к критической точке приводит к повышению растворимости органических веществ и уменьшению растворимости неорганических ионных соединений. В сверхкритическом состоянии вода неограниченно смешивается с кислородом, водородом и углеводородами. В общем случае растворимость веществ в воде возрастает (при ее постоянной плотности) с повышением температуры, а при постоянной температуре — с увеличением давления. Поскольку незначительное варьирование параметров состояния вблизи критической точки приводит к существенному изменению всех физико-химических характеристик воды, даже при небольшом изменении давления и температуры может происходить полное растворение или, наоборот, осаждение из раствора оксидов и солей.^{1, 2}

В сверхкритическом состоянии наблюдается эффект кластерирования молекул H_2O вокруг молекул растворенного вещества, что приводит к локальным флуктуациям плотности. При добавлении вещества в систему ее плотность вблизи критической точки иногда может возрастать настолько, что мольный объем растворенного вещества уменьшается на 1–2 порядка.²³

Снижение диэлектрической проницаемости воды при повышенных температуре и давлении приводит к существенному изменению структуры растворов электролитов: молекулы воды в суб- и сверхкритической областях уже не могут эффективно экранировать ионы, поэтому происходит перестройка гидратных оболочек и образование ионных пар.^{24–26} Так, в растворах бромида никеля при 698 K и 69 МПа в первой гидратной оболочке иона Ni^{2+} теряется $\sim 50\%$ молекул воды.²⁴ Если в обычных условиях (не критических) в водном растворе ион никеля октаэдрически координирован молекулами воды (к.ч. 6), то в сверхкритической воде молекулы H_2O гидратной оболочки замещаются анионами брома, и на каждый катион Ni^{2+} приходится только 2.5 молекулы воды. Аналогичный эффект «дегидратирова-

ния» ионов в сверхкритической воде наблюдается в растворах хлорида натрия,^{25, 27} нитратов стронция и цинка.^{26, 28} С использованием метода спектроскопии комбинационного рассеяния показано, что вблизи критической точки вследствие замещения молекул воды в гидратных оболочках ионов катион-анионные взаимодействия существенно усиливаются, и число ионных пар, в которых катионы непосредственно связаны с анионами, растет.

С уменьшением числа молекул воды в окружении любого иона диффузия последнего обычно облегчается.²⁹ Однако, рассматривая электропроводность растворов электролитов в сверхкритической области, необходимо учитывать два конкурирующих фактора — число молекул воды в гидратной оболочке иона и силу взаимодействия иона с этими молекулами: при высоких плотностях сверхкритической воды доминирует первый фактор, а при низких плотностях — второй. В связи с этим на кривых электропроводности растворов электролитов могут появляться экстремумы.²⁹

5. Многокомпонентные системы

Эффективное использование свойств воды, находящейся в суб- и сверхкритическом состояниях, в различных химико-технологических процессах невозможно без изучения диаграмм состояния соответствующих многокомпонентных систем. Прежде всего это необходимо для определения температур, давлений и концентраций компонентов, при которых система является однофазной: работа в гомогенной среде позволяет избежать диффузионных затруднений, связанных с массопереносом через границу раздела фаз. Например, константа скорости гидролиза целлюлозы при переходе воды из суб- в сверхкритическое состояние резко увеличивается, чем и объясняется переход реакции из гетерогенной в гомогенную область.³⁰

При добавлении к воде других компонентов ее фазовая диаграмма значительно усложняется. Изучение фазовых равновесий в многокомпонентных системах вблизи критической точки воды связано с определенными экспериментальными сложностями, поэтому исследователи часто прибегают к методам компьютерного моделирования.

К настоящему времени описаны десятки фазовых диаграмм двух- и трехкомпонентных систем, например $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_x\text{H}_y$,^{13, 23, 31–33} $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$,¹³ $\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$,³⁴ $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}(\text{NaOH}, \text{KCl})$,³⁵ $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4-x\text{F}_x$,³⁶ $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{SO}_4$,³⁷ $\text{CF}_4(\text{CHF}_3)-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$,³⁶ $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$.³⁸ Все многообразие фазовых равновесий в области высоких температур и давлений можно описать пятью схематичными фазовыми диаграммами, которые подробно рассмотрены в работе².

На практике удобно пользоваться проекциями $P-T$ - x -диаграмм на плоскость температур и давлений. На рис. 3 представлены критические кривые (линии, соединяющие критические точки индивидуальных компонентов) для ряда двухкомпонентных систем в координатах $P-T$.¹³ Если свойства воды и второго компонента близки (как, например, в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$), то на $P-T$ -диаграмме критическая кривая, соединяющая критические точки двух чистых компонентов, непрерывна. Если полярность растворенного вещества сильно отличается от полярности воды, то критическая кривая состоит из двух частей. Верхний участок начинается из критической точки чистого компонента с более высокой температурой кипения, и далее кривая идет либо сразу в область высоких давлений и температур (как для систем $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$), либо сначала в область низких температур и затем, после прохождения через минимум, также в область высоких температур и давлений (как для систем $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_6$, $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$). При добавлении к воде электролита ее критическая точка существенно сдвигается.

Критические кривые являются границей области гомогенности двухкомпонентных систем: при температурах и

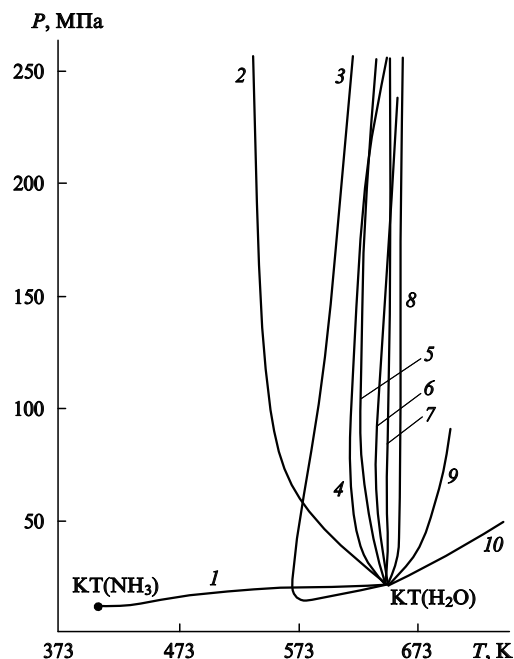


Рис. 3. Критические кривые для бинарных систем $\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ (1), $\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (2), $\text{C}_6\text{H}_6-\text{H}_2\text{O}$ (3), $\text{Xe}-\text{H}_2\text{O}$ (4), $\text{CH}_4-\text{H}_2\text{O}$ (5), $\text{N}_2-\text{H}_2\text{O}$ (6), $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ (7), $\text{Ar}-\text{H}_2\text{O}$ (8), $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ (9), $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ (10).¹³ КТ(H_2O) и КТ(NH_3) — критические точки для воды и аммиака соответственно.

давлениях выше критической кривой система является однофазной. При $T > 673$ К все углеводороды, водород и кислород неограниченно смешиваются с водой в сверхкритическом состоянии. Так, при введении кислорода в смесь 70% воды и 30% метана может происходить реакция горения ($T = 723$ К, $P = 100$ МПа), а электролиз сверхкритической воды возможен без образования газовой фазы на электродах.¹³

6. Гомогенный и гетерогенный катализ

Одним из наиболее перспективных направлений использования воды в суб- и сверхкритическом состояниях является гомогенный и гетерогенный катализ. В последние годы опубликовано несколько обзоров по применению сверхкритических жидкостей в катализе.^{5, 9, 39} К сожалению, вода в суб- и сверхкритическом состояниях пока не находит широкого применения в этой области. Мы хотели бы отметить ряд преимуществ, которые может дать использование воды при температурах и давлениях, близких к ее критической точке, в различных каталитических процессах. Суб- и сверхкритическая вода может выполнять одну из трех функций:

— нетоксичного растворителя, физико-химические свойства которого можно оптимально «настроить» для проведения конкретной каталитической реакции;

— эффективного кислотно-основного катализатора в гомогенном катализе;

— реагента и/или среды для получения нанокристаллических гетерогенных катализаторов с заданными свойствами.

Все эти функции рассмотрены ниже на примере конкретных реакций и процессов.

Преимущества использования сверхкритической воды в катализе удобно обсудить на примере гипотетической гетерогенной реакции газа А и жидкости В на поверхности катализатора С.⁵ На рис. 4 приведены концентрационные профили газа А при осуществлении этой реакции в воде, находящейся как в обычных условиях, так и в сверхкрити-

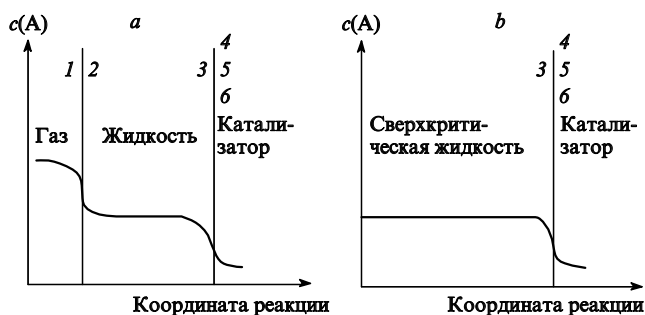


Рис. 4. Концентрационные профили газа А при осуществлении гетерогенной каталитической реакции в воде, находящейся в обычных условиях (а) и в сверхкритическом состоянии (б).⁵ Процесс: 1 — диффузия газа к границе раздела газ/жидкость, 2 — адсорбция газа на границе раздела и его диффузия в объем жидкости, 3 — диффузия газа и жидкости к границе раздела жидкость/катализатор, 4 — диффузия газа и жидкости в пористой структуре катализатора, 5 — адсорбция газа и жидкости на поверхности катализатора, 6 — реакция молекул газа и жидкости на поверхности катализатора, десорбция продуктов реакции и их диффузия в объем жидкой фазы.

ческом состоянии. В первом случае мы имеем трехфазную систему газ + жидкость + твердый катализатор (рис. 4,а).

Концентрационный профиль газа А при протекании той же реакции в сверхкритической воде имеет другой вид (рис. 4,б). В этом случае газ и жидкость неограниченно смешиваются друг с другом, и мы имеем дело с двухфазной системой — сверхкритическая жидкость + твердый катализатор. При этом полностью устраняются диффузионные затруднения, связанные с массопереносом на границе раздела газ/жидкость (процессы 1 и 2). Кроме того, из-за низкой вязкости сверхкритической воды диффузия реагентов к границе раздела сверхкритическая жидкость/катализатор и в порах катализатора происходит гораздо быстрее (процессы 3 и 4). Таким образом, каталитическая реакция в сверхкритической воде протекает в кинетической области и ее скорость, а следовательно, и селективность можно регулировать, варьируя температуру и давление. Возможно, в сверхкритической воде процессы отравления и закоксовывания катализатора будут протекать гораздо медленнее из-за низкой вязкости среды, меньшего времени контакта реагентов с поверхностью катализатора и высоких значений коэффициентов диффузии реагентов и продуктов.⁴⁰

Активность и селективность гетерогенных катализаторов — сложные функции их химического состава и параметров микро- и макроструктуры. Дефектность структуры, состояние поверхности, природа активных центров, концентрация и распределение примесных фаз определяются условиями синтеза и последующей термообработки катализатора. Использование для приготовления катализаторов воды в суб- и сверхкритическом состояниях чрезвычайно перспективно с точки зрения как создания новых эффективных нанокристаллических каталитических систем, так и изменения свойств традиционных катализаторов и носителей.^{41–44}

III. Особенности проведения экспериментальных исследований с использованием воды в суб- и сверхкритическом состояниях

Работа с водой при повышенных температурах и давлениях требует соблюдения особых мер предосторожности и использования специального оборудования, рассчитанного на эксплуатацию в экстремальных условиях. Конечный результат гидротермального синтеза, скорость и селективность

процессов в суб- и сверхкритической воде во многом определяются не только свойствами самой воды, но и методикой проведения эксперимента, материалом реактора, а также зависят от точности поддержания в системе заданной температуры (давления) и других параметров.

1. Закрытые и проточные реакторы

Процессы в суб- и сверхкритической воде можно проводить в реакторах закрытого типа и в проточных системах. Простейший закрытый реактор представляет собой автоклав, расположенный внутри мощного нагревателя и соединенный с датчиками температуры и давления (рис. 5). В большинстве случаев давление в закрытом реакторе определяется степенью его заполнения водой, однако, можно также регулировать давление с помощью внешнего компрессора или насоса. В таких реакторах процессы могут протекать как в изотермическом режиме, так и в условиях градиента температуры.⁴⁵

Подавляющее большинство исследований в суб- и сверхкритических средах выполнено именно в закрытых реакторах. Однако, с нашей точки зрения, такая конструкция по ряду причин малоприменима для экспериментальных исследований. Например, если реакция сопровождается выделением газообразных продуктов, сложно поддерживать постоянство плотности среды в закрытом реакторе. Направленный органический синтез в таких системах вообще затруднен, поскольку изменение концентраций реагентов и продуктов в ходе эксперимента может приводить к изменению механизмов процессов, происходящих в системе, а это осложняет интерпретацию результатов.

Применение закрытых реакторов целесообразно только при проведении процессов рекристаллизации, получения монокристаллов и минералов.⁴⁶ Во всех остальных случаях эксперименты в суб- и сверхкритической воде лучше выполнять в высокопроизводительных проточных системах, которые значительно проще контролировать. Кроме того, лабораторные проточные системы можно легко масштабировать до уровня промышленных установок.

Схема типичной проточной экспериментальной установки для работы с водой в суб- и сверхкритическом состоянии представлена на рис. 6. С помощью насоса высокого давления вода с заданной скоростью непрерывно поступает в систему мощных нагревателей, где достигает требуемой температуры. Другой насос непрерывно подает в установку раствор реагентов. На входе в реактор эти два потока смешиваются, и происходит физико-химические превращения реагентов в суб- и сверхкритической воде. После прохождения реактора реакционная смесь охлаждается до комнатной температуры и собирается на выходе из системы. Постоянство давления в установке поддерживается регулятором обратного давления. При необходимости можно использовать дополнительные насосы для раздельной подачи в реактор нескольких реагентов. Так, при проведении реакций окисления органических веществ в сверхкритической воде один насос может подавать органическое соединение, а другой — окислитель, например пероксид водорода.

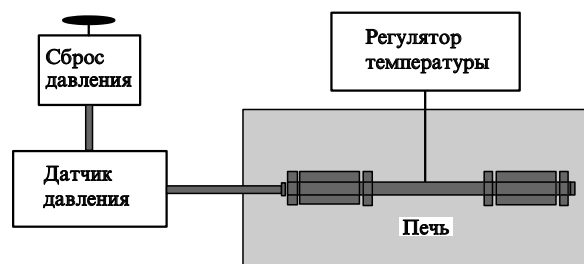


Рис. 5. Схема реактора закрытого типа.

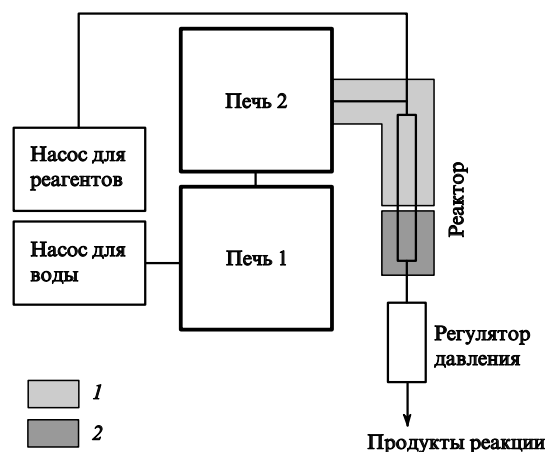


Рис. 6. Схема экспериментальной проточной установки для работы с водой в суб- и сверхкритическом состояниях.
1 — зона нагрева, 2 — зона охлаждения.

Время реакции в проточном реакторе (τ) зависит от удельного объема воды в условиях эксперимента (v , $\text{м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$), расхода реакционной смеси (M_f , $\text{кг} \cdot \text{с}^{-1}$) и объема реакционной зоны (V , м^3)

$$\tau = \frac{V}{M_f v}.$$

Обычно в проточном реакторе τ составляет всего несколько секунд.⁴³ В любой проточной системе время реакции существенно меньше, чем в закрытом реакторе.

Вблизи критической точки теплоемкость воды стремится к бесконечности, поэтому для достижения сверхкритического состояния необходимы мощные нагреватели. Это могут быть как обычные электрические печи, так и другие источники тепла, например излучатели микроволн.⁴⁷

Для выяснения механизмов реакций, происходящих в суб- и сверхкритической воде, большой интерес представляет изучение процессов *in situ* с использованием различных спектральных методов. Для этого реактор может быть снабжен специальной оптической кюветой, рассчитанной на эксплуатацию в гидротермальных условиях.^{7, 48}

При осуществлении процессов в проточных системах необходимо учитывать возможность блокировки реактора из-за осаждения различных веществ, например неорганических солей и оксидов.⁴⁹ Для предотвращения блокировки можно периодически пропускать через реактор растворитель, удаляющий органические или неорганические отложения.⁵⁰

В процессах экстракции, используемых при переработке бытовых и промышленных отходов, а также применяемых для модифицирования свойств различных систем, возникает необходимость обрабатывать водой в суб- и сверхкритическом состоянии твердые материалы, что достаточно сложно реализовать в проточных реакторах. Специальные насосы для работы с водными суспензиями функционируют только при определенном размере частиц твердого вещества. Для решения данной проблемы сконструирована система одновременной подачи в закрытый реактор твердой фазы и суб- или сверхкритической воды.⁵¹ Через определенное время продукты реакции выводят из реактора и в систему подают новую порцию реагентов. В такой конструкции фактически сочетаются достоинства проточных и закрытых реакторов.

2. Проблема коррозии

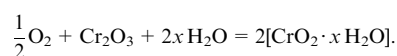
Пожалуй, самой сложной проблемой, возникающей при работе с водой в суб- и сверхкритическом состоянии,

является борьба с коррозией деталей установки. Даже деионизованная вода в сверхкритическом состоянии представляет собой довольно агрессивную среду, вызывающую разрушение сплавов, используемых для изготовления реакторов.⁵² В химических реакциях с участием органических и неорганических веществ в гидротермальных условиях приходится иметь дело с растворами окислителей, солей, кислот и щелочей, которые даже в обычных условиях обладают коррозионными свойствами. В связи с этим поиск материалов, устойчивых к агрессивным средам при высоких температурах и давлениях, — одна из актуальных задач химии воды в суб- и сверхкритическом состоянии.^{53, 54}

Изучение коррозии различных материалов в суб- и сверхкритической воде показало,^{52, 54–62} что нержавеющая сталь, никелевые сплавы, титан, тантал, благородные металлы и керамика подвержены серьезному разрушению в присутствии солей, кислот или газов.⁶¹

Механизм коррозии в воде при высоких температурах и давлениях несколько отличается от механизма коррозии в обычной воде. Процесс электрохимической коррозии, как правило, включает протекание двух или большего числа сопряженных редокс-реакций на разных сторонах корродирующего металла. Низкая электропроводность сверхкритической воды препятствует ионному переносу между центрами сопряженных редокс-реакций, поэтому коррозия в этих условиях осуществляется в результате одностадийного взаимодействия, например, кислорода или HCl с металлом.⁵⁸

Устойчивость к коррозии многих металлов и сплавов обусловлена образованием на их поверхности пассивирующей оксидной пленки. Однако в сверхкритической воде оксиды реакционноспособны. Например, Cr_2O_3 растворяется с образованием хромовой кислоты⁵⁷



Поэтому хром и некоторые сплавы на его основе в сверхкритической воде подвержены коррозии. Только сплав G-30 (29.4% Cr, 40.1% Ni, 14.5% Fe, 5.1% Mo, 2.9% W + Co + Cu) характеризуется высокой устойчивостью к коррозии в водных растворах, содержащих кислород и хлорид-ионы, при температуре 693 K и давлении 40 МПа.⁶⁰

Иногда для предотвращения коррозии металлические реакторы покрывают изнутри слоем керамики. Однако зачастую это не решает проблемы, поскольку из более чем 30 исследованных керамических материалов только чистый оксид алюминия и керамика $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ не подвергались существенной коррозии в сверхкритической воде, содержащей пероксид водорода и соляную кислоту.⁵⁹

IV. Гидротермальный синтез нанокристаллических оксидных материалов

В последнее время интерес к нанокристаллическим материалам постоянно возрастает, что обусловлено их уникальными физико-химическими свойствами. Установлено, что большинство свойств твердых тел становятся размерно-зависимыми при уменьшении размера частиц до нескольких межатомных расстояний в одном, двух или трех измерениях. Нанокристаллические металлические и оксидные порошки с заданными морфологией, фазовым составом, свойствами объемной фазы и поверхности требуются для производства различных материалов нового поколения: сенсоров и полупроводников, аккумуляторных батарей, высокоплотной керамики, эффективных гетерогенных катализаторов и сорбентов.

Для получения нанокристаллических материалов в настоящее время используют следующие способы: золь-гель-метод, соосаждение, гидролиз алкоксидов, металло-органический синтез, пиролиз, газофазные методы и детонационный синтез. Большинство из перечисленных способов

многостадийны и достаточно трудоемки, что осложняет широкое внедрение даже хорошо изученных нанокристаллических материалов в технологические процессы. В связи с этим актуальной становится разработка новых высокопроизводительных способов получения наноматериалов.

Одним из наиболее перспективных методов приготовления оксидных нанокристаллических материалов является гидротермальный синтез, под которым подразумевают гетерогенную реакцию в водной среде при температурах > 373 К и давлениях > 0.1 МПа.⁴⁵ При получении различных оксидов условия можно сильно варьировать, т.е. можно проводить как мягкий гидротермальный синтез при относительно невысоких температурах и давлениях,^{47,63} так и синтез в сверхкритической воде.^{8,43} Гидротермальным методом получают нанокристаллические оксидные порошки с заданными размером частиц и фазовым составом и с развитой удельной поверхностью, чего зачастую нельзя добиться с помощью традиционных методик. Данным методом можно также получать нанокристаллические метастабильные фазы, которые невозможно синтезировать в обычных условиях.^{64,65}

Для получения монокристаллов и минералов методом гидротермального синтеза в течение длительного времени использовали в основном закрытые реакторы. Авторы большинства выполненных в последние годы работ по синтезу нанокристаллических простых и сложных оксидных систем в суб- и сверхкритической воде, таких как твердые растворы со

структурами типа флюорита $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{M} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Gd}, \text{Y}$),^{66–70} $\text{ZrO}_2\text{—CaO}$ (см.⁷¹) и $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$,⁷² перовскиты BaTiO_3 , SrTiO_3 и $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3$,^{73–75} простые оксиды HfO_2 ,⁷⁶ Y_2O_3 ,⁷⁷ ZnO ,⁷⁸ Cu_2O и CuO ,^{43,79} Fe_3O_4 ,⁸⁰ CeO_2 , также применяли закрытые реакторы.⁸¹ Такие нанокристаллические оксидные материалы часто являются не однофазными и характеризуются неоднородным распределением частиц по размерам, что обусловлено сложностью контроля условий проведения экспериментов в закрытых реакторах. Время синтеза по литературным данным составляет от нескольких минут⁷⁹ до нескольких дней,⁷² причем во многих случаях авторы не объясняют, чем обусловлена та или иная его продолжительность.

В настоящее время исследования по синтезу нанокристаллических оксидных материалов с использованием суб- и сверхкритической воды в проточных реакторах, насколько нам известно, проводят только в трех исследовательских центрах: в Университете г.Тохоку (Япония),^{8,82–89} в Университете г.Ноттингем (Англия)^{65,90} и на Химическом факультете МГУ им. М.В.Ломоносова (Россия).^{41–44} В этих университетах разработаны методики приготовления многих простых и сложных оксидных систем и показана возможность одностадийного синтеза нанокристаллических нанесенных гетерогенных катализаторов в проточном реакторе (табл. 3). Большинство полученных в проточном реакторе систем характеризуются узким распределением частиц по

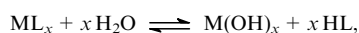
Таблица 3. Условия синтеза и некоторые характеристики нанокристаллических оксидных систем, полученных в гидротермальных условиях.

Оксид	Условия синтеза			Предшественник	Размер частиц, нм	Удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Ссылки
	<i>T</i> , К	<i>P</i> , МПа	τ , с				
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	673	35	120	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	~ 50	—	8
	673	35	120	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	~ 50	—	8
	673	35	120	FeCl_2	~ 50	—	8
Fe_3O_4	673	35	120	$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$	~ 50	—	8
Co_3O_4	673	35	120	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	~ 100	—	8
AlOOH	673	35	120	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	~ 600	—	8
NiO	673	35	120	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	~ 200	—	8
ZrO_2	673	30	120	ZrOCl_2	~ 10	—	8
	653	25	4.5	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$	3–5	163–172	42
TiO_2	673	30	120	TiCl_4	~ 20	—	8
	673	35	120	TiSO_4	~ 20	—	8
	503	25	8.5	$(\text{CH}_3\text{COO})_x\text{Ti}(\text{OPr})_{4-x}$	7–9	189–201	42
CeO_2	573	30	20	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	~ 300	—	84
	673	30	20	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	~ 18	—	84
	603	25	6.8	$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	6–7	110	42
	573	25	5	$\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COO})_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	3–5	180	65
$\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ($x = 0\text{--}1$)	653	25	4.5	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	4–5	147–161	42
$\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_2$ ($x = 0.03\text{--}0.1$)	653	25	4.5	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	4–5	135–154	42
$\text{Zr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_2$ ($x = 0.03\text{--}0.1$)	653	25	4.5	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	3–4	115–164	42
$\text{Ce}_{0.1}\text{Y}_x\text{Zr}_{0.9-x}\text{O}_2$ ($x = 0.06, 0.1$)	653	25	4.5	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3$	3–4	115–164	42
$\text{BaO} \cdot 6 \text{Fe}_2\text{O}_3$	673	30	60	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	50–1000	—	85
$\text{Al}_5(\text{Y} + \text{Tb})_3\text{O}_{12}$	653	25	4.5	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, TbCl_3	20–600	—	89
LiCoO_2	673	30	60	LiNO_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	40–400	—	89
Pd-Rh/ZrO_2	653	25	4.5	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$	3–5	160–170	44
Pd-Rh/TiO_2	503	25	8.5	$\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $(\text{CH}_3\text{COO})_x\text{Ti}(\text{OPr})_{4-x}$, $\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$, $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	7–9	190–210	44

размерам, развитой поверхностью и являются однофазными. Время синтеза измеряется в секундах, а условия проведения эксперимента варьируются в пределах от 503 К и 25 МПа до 673 К и 35 МПа. Физико-химические свойства оксидных наносистем определяются условиями синтеза (температура, давление, время), составом и концентрацией реакционной смеси.

1. Механизм образования оксидов

Группа исследователей под руководством профессора К.Араи (Япония) предложила двухстадийный механизм образования оксидов металлов в гидротермальных условиях.^{8,83} Сначала происходит быстрый гидролиз раствора солей металлов с образованием соответствующих гидроксидов, а затем дегидратация гидроксидов приводит к формированию оксидов



Суммарная скорость процесса образования оксидов является функцией температуры, ионного произведения воды и диэлектрической проницаемости среды. Ионное произведение воды в субкритическом состоянии велико, поэтому следует ожидать, что стадия гидролиза в ней будет протекать быстрее, чем в сверхкритической воде. Вместе с тем для осуществления дегидратации гидроксидов и нуклеации оксидов диэлектрическая проницаемость среды должна быть низкой. В субкритической воде растворимость неорганических соединений достаточно высока, поэтому труднее достичь локальных пересыщений, необходимых для нуклеации кристаллических оксидов. Из-за высокой диэлектрической проницаемости дегидратация гидроксидов в субкритической воде протекает медленнее, чем в сверхкритической. В связи с этим выбор условий проведения экспериментов должен определяться особенностями конкретной системы: необходимо учитывать склонность к гидролизу предшественника и растворимость продуктов реакции. В большинстве случаев максимальная скорость образования нанокристаллических оксидов металлов в гидротермальных условиях достигается при использовании воды в сверхкритическом состоянии. Например, для получения в сверхкритической воде нанокристаллического α -Fe₂O₃ (размер частиц 20 нм) из нитрата железа(III) требуется менее одной секунды.⁸

2. Выбор предшественника

Свойства нанокристаллических оксидов, полученных гидротермальным методом, при прочих равных условиях во многом определяются выбором предшественника. Так, при гидролизе в сверхкритической воде Fe(NO₃)₃, Fe₂(SO₄)₃ и FeCl₂ образуется α -Fe₂O₃, а при использовании в качестве предшественника Fe(NH₄)₂H(C₆H₅O₇)₂ в тех же условиях получается смешанный оксид железа Fe₃O₄.⁸ Дело в том, что в последнем случае термическое разложение цитрата аммония приводит к образованию монооксида углерода, который и восстанавливает Fe³⁺ до Fe²⁺.

Для синтеза нанокристаллических оксидов в проточных реакторах обычно используют истинные растворы солей металлов (нитратов, хлоридов, сульфатов, ацетатов). Для получения многокомпонентных оксидов применяют растворы, содержащие одновременно несколько солей в стехиометрическом соотношении (см. табл. 3).

Использование растворов для синтеза многокомпонентных оксидов в закрытых реакторах обычно затруднено из-за различий в скоростях гидролиза солей металлов, образующих сложный оксид: постепенный нагрев автоклава приводит к разделенному во времени формированию индивидуальных простых оксидов. Поэтому в закрытых системах в качестве предшественников используют гели или сооса-

жденные гидроксиды металлов. Так, для синтеза оксидов Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} (M = Eu, Sm, La) в автоклав загружают гели, полученные соосаждением аммиаком при pH 10 растворов нитратов церия и второго металла,⁶⁶⁻⁶⁸ а для синтеза нанокристаллических твердых растворов ZrO₂-CaO используют аморфный гидратированный оксид циркония, свежеприготовленный оксид кальция и щелочные добавки (LiOH или NaOH).⁷¹ Однако применение в процессе синтеза щелочей и других минеральных добавок нежелательно, так как они могут загрязнять получаемые наноматериалы.

3. Размер частиц и фазовый состав

Варьируя условия синтеза, можно изменять размер частиц и морфологию получаемых оксидов. Увеличение времени синтеза приводит к росту среднего размера частиц. Аналогичный эффект наблюдается также при повышении концентрации растворов реагентов.

Относительно влияния температуры гидротермального синтеза на размер частиц не существует однозначного мнения. На примере TiO₂ показано, что следствием изменения температуры синтеза с 503 до 653 К является увеличение размера частиц оксида титана с 7–9 до 16–18 нм, и уменьшение его удельной поверхности с 200 до 50 м²·г⁻¹ (см.⁴³). Для оксида церия наблюдается обратная зависимость: при 573 К размер частиц CeO₂ составляет 300, а при 673 К — 18 нм (см.⁸⁴). Вероятно, при объяснении этих результатов необходимо учитывать индивидуальные особенности предшественников и соотношение скоростей гидролиза, дегидратации и роста кристаллов при разных температурах.

Несмотря на малые времена синтеза оксидов в проточном реакторе, эти вещества характеризуются высокой степенью кристалличности. Иногда в гидротермальных условиях наблюдается стабилизация метастабильных в обычных условиях фаз. Например, при гидролизе цирконилнитрата в субкритической воде образуется смесь моноклинной и тетрагональной модификаций ZrO₂.⁶⁵ Формирование метастабильной тетрагональной модификации обусловлено скорее всего размерным эффектом: при уменьшении размера частиц до определенного критического уровня предпочтительно образуются фазы с более высокой симметрией кристаллической решетки.^{65,91}

В зависимости от состава раствора, используемого для гидротермального синтеза оксидов Zr_{1-x}M_xO₂ (M = Ce, Y, In), можно получать системы с заданным соотношением моноклинной, тетрагональной и кубической модификаций. Например, в случае системы Zr_{1-x}In_xO₂ с увеличением содержания индия соотношение тетрагональной и моноклинной модификаций ZrO₂ изменяется в сторону уменьшения доли последней, а полученные в сверхкритической воде нанокристаллические твердые растворы Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ и Ce_{0.1}Y_{0.1}Zr_{0.8}O₂ имеют кубическую симметрию кристаллической решетки.⁴³

4. Контроль степеней окисления элементов

При гидролизе ацетатов, формиатов и оксалатов металлов в сверхкритической воде образующиеся кислоты частично разлагаются до СО. Монооксид углерода неограниченно смешивается с водой при температурах и давлениях выше критических, образуя гомогенную восстановительную среду. При этом, варьируя условия проведения экспериментов, можно контролировать степени окисления элементов в нанокристаллических оксидах и получать системы с заданным соотношением фаз, содержащих один и тот же элемент в различных степенях окисления.

Гидроксикарбонат меди разлагается в сверхкритической воде (T = 658 К, P = 35 МПа) до оксида меди(II), а щавелевая кислота — до монооксида углерода. Одновременное

протекание этих двух реакций в закрытом реакторе приводит к получению металлической меди, смеси меди и оксида меди(II) или же смеси оксидов одно- и двухвалентной меди.⁴³ Содержание каждой из фаз определяется количеством добавляемой щавелевой кислоты и легко контролируется. Данная технология может быть достаточно перспективной для приготовления катализаторов и магнитных материалов с заданной концентрацией парамагнитных центров.

Углеводородные лиганды также могут способствовать формированию восстановленных нанокристаллических систем в сверхкритической воде. Показано, что из нитрата меди(II) в гидротермальных условиях в присутствии гексан-1-тиола образуется металлическая медь с размером частиц 1.5–30 нм (см.⁷⁹).

Для контроля степеней окисления элементов при получении нанокристаллических материалов в суб- и сверхкритической воде можно также использовать водород, кислород и пероксид водорода. Так, при гидротермальном гидролизе солей кобальта(II) в присутствии H_2O_2 происходит окисление Co^{2+} до Co^{3+} , что позволяет синтезировать фазы, содержащие трехвалентный кобальт, например LiCoO_2 .⁸⁹

Следует отметить, что воду в суб- и сверхкритическом состоянии можно успешно использовать для получения не только оксидных, но и других нанокристаллических материалов. Например, при температуре 1073 К и давлении 100 МПа из аморфного углерода гидротермальным методом можно получать углеродные нанотрубки.⁹² Такие трубки при длине в несколько сотен нанометров имеют внешний диаметр 10–50 нм и не содержат примесей аморфного углерода.

Наноматериалы в гидротермальных условиях формируются также при быстром расширении воды в сверхкритическом состоянии, содержащей растворенные оксиды и гидроксиды (RESS-процесс).⁹³ Практически мгновенный переход от сверхкритической жидкости к газу ($< 10^{-5}$ с) приводит к формированию нанокристаллических оксидов. Однако данная технология является малопродуктивной из-за низкой растворимости неорганических веществ в сверхкритической воде. Например, растворимость $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в воде при 653 К составляет всего 10^{-6} и 10^{-8} моль $\cdot$ кг $^{-1}$ соответственно.⁹⁴ В связи с этим RESS-процесс не нашел широкого применения.

V. Органические реакции в суб- и сверхкритической воде

К настоящему времени накоплен достаточно большой опыт проведения различных органических реакций в гидротермальных условиях.^{6, 95–97} К сожалению, большинство работ посвящено процессам глубокого окисления органических веществ в суб- и сверхкритической воде. Подобные исследования, безусловно, важны для решения проблем переработки токсичных промышленных и коммунальных отходов. Однако вода при повышенных температурах и давлениях представляет интерес прежде всего как уникальный растворитель и реагент для тонкого органического синтеза.

Проведению многих органических реакций предшествует рутинная процедура подбора растворителя, физико-химические характеристики которого обеспечивают оптимальное протекание процесса. Многие растворители являются токсичными, пожаро- и взрывоопасными, что создает массу проблем при их промышленном применении. При использовании воды в суб- и сверхкритическом состоянии процедура выбора растворителя заменяется подбором температуры и давления, при которых свойства среды (плотность, ионное произведение, диэлектрическая проницаемость, вязкость др.) оптимальны для проведения конкретной органической реакции.

Из-за различия физических свойств суб- и сверхкритической воды механизмы протекающих в них органических

реакций принципиально отличаются. Если для субкритической области характерны реакции кислотного и основного катализа с участием заряженных интермедиатов, то в сверхкритической воде, как правило, протекают свободнорадикальные процессы.⁹⁸ Иницирующими частицами в последнем случае являются атомы водорода и гидроксильные радикалы, образующиеся при гомолитическом распаде молекулы воды. Первичные свободные радикалы в системе могут появляться также при соударениях молекул реагентов и растворителя или в результате реакций с молекулами типа O_2 и NO_2 , обладающими неспаренными электронами.

Основные типы органических реакций, которые возможны в суб- и сверхкритической воде, следующие: гидролиз, гидратация/дегидратация, различные перегруппировки, элиминирование, образование и расщепление углерод-углеродных связей, гидрирование/дегидрирование, окисление.

Многие из этих реакций могут протекать в гидротермальных условиях с приемлемыми скоростями и выходами в отсутствие катализатора. Для реакций других типов вода в субкритическом состоянии является эффективным кислотно-основным катализатором, при этом исчезает необходимость в нейтрализации больших количеств солей, традиционно используемых в качестве кислот Льюиса, например в реакциях алкилирования.¹⁴ Могут также применяться традиционные оксидные и металлические гетерогенные катализаторы, но в этом случае необходимо обращать особое внимание на устойчивость каталитических систем в суб- и сверхкритической воде.⁹⁹

Ниже мы рассмотрим некоторые органические реакции, осуществляемые в гидротермальных условиях, которые наиболее интересны для практического использования и дают представление об особенностях превращений органических соединений в суб- и сверхкритической воде.

1. Окисление метанола

Окисление метанола — одна из наиболее хорошо изученных реакций в сверхкритической воде.^{100–108} Большинство современных работ в этой области посвящено анализу накопленного экспериментального материала.

Конечными продуктами окисления метанола в сверхкритической воде являются вода и диоксид углерода. Детальная кинетическая модель реакции, хорошо согласующаяся с экспериментальными данными, включает 148 обратимых элементарных радикальных стадий и 22 вида реагирующих частиц.¹⁰⁰ Одним из первичных продуктов окисления является формальдегид. Однако в условиях проведения реакции (773–862 К, 24.6 МПа) он более реакционноспособен, чем метанол, поэтому в конечном итоге выход формальдегида не превышает 24%.¹⁰¹ В кинетических исследованиях установлено, что реакция окисления имеет псевдопервый порядок по метанолу и нулевой по кислороду, а энергия активации составляет 328 ± 84 кДж $\cdot$ моль $^{-1}$.

Позднее было показано,¹⁰² что для успешного кинетического описания окисления метанола в сверхкритической воде достаточно учитывать 17 наиболее быстрых радикальных реакций и 14 видов реагирующих частиц. При этом рассчитанные значения общей константы скорости и выходы различных продуктов окисления соответствуют величинам, найденным при использовании предыдущей, более сложной модели (см.¹⁰⁰).

Для описания реакции окисления метанола в гидротермальных условиях применяют также модель идеального газа.^{101, 102} Однако вблизи критической точки воды уравнение состояния идеального газа неприменимо из-за неограниченной сжимаемости среды. Учесть сжимаемость сверхкритической воды можно, используя, например, полуэмпирическое кубическое уравнение Пенга–Робинсона.¹⁰³

2. Реакции с участием углеводов

Высокая устойчивость углеводов при температурах и давлениях, соответствующих критической точке воды, открывает широкие перспективы для проведения направленного органического синтеза в гидротермальных условиях. Наиболее изучена реакция окисления метана.^{100, 106, 107, 109–112}

При этом в большинстве работ исследовано глубокое окисление метана в сверхкритической воде до оксидов углерода и воды. Реакция имеет первый порядок по метану и порядок 2/3 по кислороду, а ее энергия активации составляет $\sim 180 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (при $T = 288–923 \text{ К}$, $P = 24.6 \text{ МПа}$).¹⁰⁹

Для теоретического описания окисления метана в избытке кислорода можно использовать как традиционные модели горения, скорректированные с учетом высоких давлений, так и модель идеального газа. В последнем случае на результаты вычислений наиболее сильное влияние оказывает учет реакций с участием радикала $\text{HO}_2^\cdot$, который, вероятно, является основным окислителем в сверхкритических условиях.^{100, 110}

В суб- и сверхкритической воде возможно также парциальное окисление метана до метанола.^{112, 113} В закрытом реакторе ($T = 622–754 \text{ К}$, $\rho = 150–350 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$) при отношении $[\text{CH}_4]:[\text{O}_2] = 10:26$ конверсия метана не превышает 6%, а наибольшая селективность образования метанола (75%) достигается при небольших степенях превращения углеводорода.¹¹² В проточной системе в интервале температур 673–683 К при давлении 25 МПа максимальная селективность образования метанола составляет 35%.¹¹³ Другими продуктами окисления являются оксиды углерода и водород. Повышение температуры и увеличение конверсии кислорода приводит к снижению селективности. Энергия активации окисления CH_4 составляет $400 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а порядки реакции по метану и кислороду — 1.3 и 0.3 соответственно.

При проведении каталитической циклотримеризации алкинов в сверхкритических условиях вода ведет себя как обычный органический растворитель.^{114, 115} Гидратация углеводов с образованием кетонов протекает лишь в присутствии кислот.¹¹⁴ Так, уже при pH 6, в соответствии с правилом Марковникова, из гекс-1-ина получается $\sim 10–14\%$ гексан-2-она. Если в качестве катализатора используют соли, то выход продуктов гидролиза кетонов коррелирует с кислотностью аквакомплексов катионов: в случае NaCl и CaCl_2 гидролиз не происходит, а в случае CuCl_2 и SnCl_2 селективность образования гексан-2-она составляет 100%.

В субкритической воде (573–628 К) можно селективно окислять кислородом алкилароматические углеводороды до соответствующих ароматических кислот и карбонильных соединений,¹¹⁶ однако для этого требуется присутствие катализатора. Наилучшие результаты получены при использовании MnBr_2 и CoBr_2 . В присутствии других солей или в отсутствие катализатора наблюдается значительное закоксовывание, а также образуются продукты димеризации.

3. Дегидратация спиртов

Дегидратация спиртов с образованием алкенов протекает в субкритической воде с высокой скоростью даже в отсутствие катализатора.^{6, 117} При температурах и давлениях выше критических данная реакция существенно замедляется, и только добавление минеральных кислот позволяет ускорить процесс.⁹⁸ В последнем случае селективность ухудшается из-за взаимодействия катализатора со спиртами. Образование оксидов углерода, метана и этана при дегидратации этанола в сверхкритической воде указывает на радикальный характер реакции.

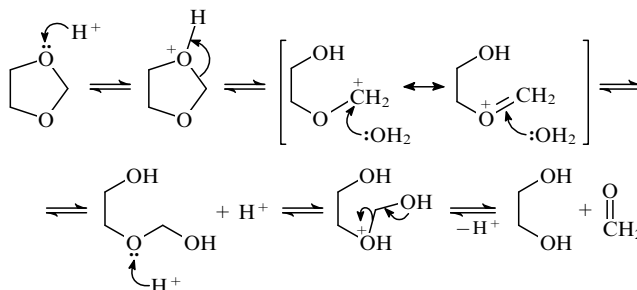
Вода в субкритическом состоянии является протонным растворителем, поэтому дегидратация в этих условиях протекает с высокой селективностью по механизму E2.¹¹⁷ При-

сутствие небольших количеств побочных продуктов обусловлено протонированием алкенов с образованием карбокатионов, перегруппировка которых приводит к появлению изомеров. Так, при дегидратации циклогексанола наряду с циклогексеном образуются 1-метилциклопентен и 3-метилциклопентен.

4. Превращения эфиров

Вода в сверхкритическом состоянии не обладает ионными свойствами, однако при высоких давлениях и умеренно высоких температурах в ней все же могут протекать процессы, катализируемые специально добавленными (либо образовавшимися в процессе реакции) основаниями или кислотами. Так, при плотности воды менее $300 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ в интервале температур 688–753 К дифениловый эфир разлагается с образованием типичных продуктов радикальной конденсации: дифенила и фенокси-дифенила.¹¹⁸ Однако при достижении критической плотности ($\sim 300 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$) конверсия дифенилового эфира резко возрастает и образуется только продукт гидролиза эфира по катионному механизму $\text{S}_\text{N}1$ — фенол. Роль катализатора в этой реакции играют протоны, появившиеся при гетеролитической диссоциации фенола, поэтому реакция со временем ускоряется.

Гидролиз эфиров в субкритической воде изучен достаточно хорошо.^{98, 119–122} Следует отметить, что в этих условиях из-за высокой константы диссоциации сама вода может выступать в роли эффективного кислотно-основного катализатора.^{6, 14} Например, 1,3-диоксолан при 623 К и 34.5 МПа подвергается гидролизу. Кислотно-основный механизм гидролиза иллюстрирует следующая схема:⁹⁸



Степень превращения составляет 99.8%, а конечными продуктами реакции являются формальдегид и этиленгликоль.

Разложение дибензилового эфира в сверхкритической воде при температурах 936–961 К и плотности воды $347 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ приводит к образованию бензинового спирта, бензальдегида, толуола и ряда побочных продуктов.¹²³ Предложенный механизм этого процесса включает 8 основных стадий и хорошо согласуется с экспериментальными данными. В сверхкритической воде константа скорости пиролиза дибензилового эфира выше константы скорости его гидролиза.

5. Окисление уксусной кислоты

При деструкции различных органических веществ в сверхкритической воде лимитирующей стадией является окисление промежуточного продукта — уксусной кислоты. Поэтому окислению уксусной кислоты в гидротермальных условиях уделяется особое внимание.^{108, 124–130}

В зависимости от условий проведения данной реакции могут образовываться различные продукты. Так, окисление кислородом при температуре 698–873 К и давлении 24.6 МПа (100%-ная конверсия при времени контакта 8 с) приводит к образованию оксидов углерода, метана, водорода и следовых количеств пропионовой кислоты.¹²⁴ При окислении в закрытом реакторе и больших временах кон-

такта образуются диоксид углерода и вода, однако конверсия уксусной кислоты в этом случае не превышает 64% даже при пятикратном избытке кислорода.¹²⁵ Пероксид водорода является более эффективным окислителем: при его использовании конверсия кислоты повышается до 97.7%.

Добавка катионов переходных металлов способствует образованию большого количества гидроксильных радикалов и усилению окислительной способности H_2O_2 . Эффективность окислителей уксусной кислоты в сверхкритической воде ($T = 673\text{--}733\text{ K}$, $P = 27.5\text{--}35.0\text{ МПа}$) снижается в следующем ряду:¹²⁶ $\text{Cu-H}_2\text{O}_2 > \text{Fe-H}_2\text{O}_2 > \text{MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}_2 > \text{H}_2\text{O}_2 > \text{O}_2$. Наиболее сильным окислителем уксусной кислоты в этих условиях является перманганат калия, однако в субкритической воде его активность уменьшается.

Порядки реакций окисления уксусной кислоты в проточном реакторе составляют $\sim 1/3$ по кислороду и ~ 1 по уксусной кислоте.^{124, 128} Энергия активации процесса $\sim 180\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

В отсутствие окислителей устойчивость уксусной кислоты в сверхкритической воде достаточно высока: при 873 K и 24.6 МПа конверсия уксусной кислоты за 8 с составляет всего 35%.¹²⁴

6. Окисление фенола

Химия фенола в сверхкритических средах интересна как в плане утилизации токсичных промышленных отходов, так и для направленного органического синтеза, поскольку фрагменты фенольного типа присутствуют в структурах многих органических молекул. Опубликовано множество экспериментальных данных и результатов теоретических исследований, в которых рассматриваются превращения фенола в гидротермальных условиях.^{131–140} Однако круг реакций ограничивается только окислением фенола. Между тем фенол в отсутствие кислорода достаточно устойчив в сверхкритической воде.¹³⁵ Это наводит на мысль о возможности осуществления в гидротермальных условиях более сложных реакций с его участием, таких как формилирование, сульфирование, аминирование и др.

Большинство экспериментальных данных по окислению фенола хорошо согласуются между собой. Энергия активации этой реакции составляет $100\text{--}125\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ (см.^{135, 136}). Скорость реакции в сверхкритической воде прямо пропорциональна концентрации фенола^{133–137} и концентрации кислорода в степени $0.4\text{--}0.5$.^{133, 136} Экспериментально доказано, что скорость окисления фенола не зависит от общего давления в системе, но зависит от концентраций реагентов.¹³⁵

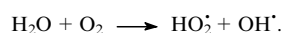
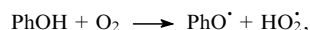
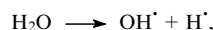
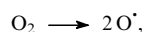
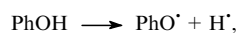
$$\frac{d[\text{PhOH}]}{dt} = -k \frac{[\text{PhOH}][\text{H}_2\text{O}]^{1.38} \chi}{2.89 + \chi},$$

где

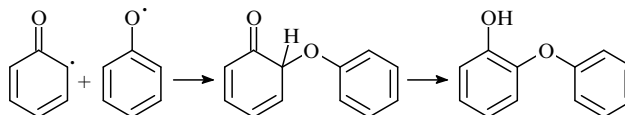
$$\chi = \frac{[\text{O}_2]}{[\text{PhOH}]}.$$

Предполагается, что механизм окисления фенола включает две параллельные реакции: раскрытие кольца и димеризацию.¹⁴⁰ Конечными продуктами являются оксиды углерода, а наиболее сильное влияние на кинетику окисления фенола оказывают разветвление цепи при разложении ароматического гидропероксида и бимолекулярное инициирование. Однако такая модель дает завышенные, по сравнению с экспериментальными данными, значения порядка реакции по кислороду, энергии активации и константы скорости реакции.

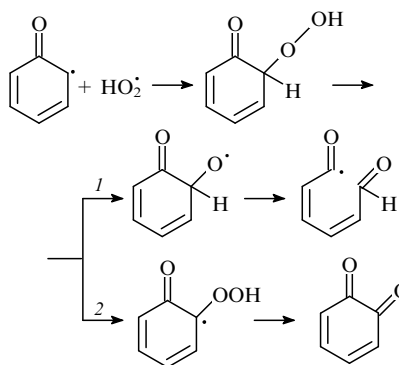
В более сложных кинетических моделях учитывается возможность участия воды в качестве реагента при окислении фенола.^{135, 138} Первоначально в системе присутствуют только фенол, кислород и вода, поэтому процесс окисления может быть инициирован тремя мономолекулярными и двумя бимолекулярными реакциями¹³⁸



Образовавшийся феноксильный радикал может далее димеризоваться, гидроксильроваться с образованием крезолов и претерпевать раскрытие кольца. Основными продуктами димеризации являются 2-феноксифенол, дибензофуран, 4-феноксифенол и 2,2'-дифенол.¹³⁸ В качестве примера рассмотрим процесс образования 2-феноксифенола.



Раскрытие кольца феноксильного радикала может происходить по следующей схеме:¹³⁸



Для радикала с неспаренным электроном в *para*-положении к атому кислорода возможен только путь 1 с образованием в итоге замещенного винильного радикала. Димеры фенола также могут претерпевать подобные превращения с образованием муравьиной, глиоксиловой, пропионовой, щавелевой, янтарной, малеиновой и уксусной кислот.^{136, 138} Продуктами дальнейшего окисления этих карбоновых кислот являются вода и диоксид углерода.

7. Восстановление альдегидов и кетонов

Восстановление карбонильной группы — один из примеров селективной экологически безопасной реакции в субкритической воде. В отсутствие катализаторов и токсичных растворителей при температурах $523\text{--}573\text{ K}$ и давлении 7.5 МПа формиат натрия восстанавливает альдегиды и некоторые кетоны.¹⁴¹ Побочным продуктом реакции является диоксид углерода, не представляющий опасности для окружающей среды. Варьируя условия проведения процесса, можно управлять его селективностью. Повышение температуры приводит к увеличению выхода первичных спиртов. В большинстве случаев реакция восстановления протекает с высоким выходом (до 74%), и только для нециклических кетонов конверсия остается низкой даже при больших временах контакта.

8. Реакция Дильса – Альдера

Стандартным методом получения органических соединений, содержащих шестичленные кольца в химической структуре, является реакция Дильса – Альдера. Однако существенный недостаток этой реакции — ее низкая скорость. Иногда время реакции может составлять несколько суток. Повышение температуры ускоряет процесс, при этом в качестве раство-

рителя идеально подходит вода в суб- и сверхкритическом состояниях.

Установлено, что при некаталитическом взаимодействии диэтилмалеата с циклопентадиеном в гидротермальных условиях при 648 К образуется смесь изомеров 2,3-диэтоксикарбонил-5-норборнена, выход которых составляет 86%.¹⁴² Время реакции не превышает одного часа, тогда как при проведении процесса в органическом растворителе в обычных условиях для этого требуется от нескольких часов до нескольких дней.

В гидротермальных условиях изменяется не только скорость реакции Дильса–Альдера, но и селективность процесса. Так, из этилакрилата в сочетании с циклопентадиеном в сверхкритической воде образуется смесь *эндо*- и *экзо*-изомеров 2-этоксикарбонил-5-норборнена в эквимольном соотношении. В обычных условиях в присутствии катализатора LiClO_4 *эндо*-изомера образуется в 8 раз больше. Изменение селективности связано с ослаблением гидрофобных взаимодействий в сверхкритической воде.¹⁴³

VI. Использование воды в суб- и сверхкритическом состояниях для решения экологических проблем

В настоящее время одной из актуальных проблем является разработка эффективных и экологически безопасных технологий переработки возрастающих количеств различных токсичных неорганических и органических отходов — продуктов антропогенной деятельности. Одним из возможных способов решения данной проблемы может стать использование воды в суб- и сверхкритическом состояниях для обезвреживания этих продуктов. Вода — экологически безопасный растворитель, вблизи критической точки она неограниченно смешивается с кислородом и органическими соединениями, растворяет органические твердые вещества (но не растворяет неорганические соли), характеризуется высокими коэффициентами диффузии и массопереноса, обладает низкой вязкостью и нулевым поверхностным натяжением.¹⁴⁴ Именно таким сочетанием свойств должен обладать растворитель, пригодный для эффективной промышленной переработки разных видов отходов.

Для обезвреживания органических отходов традиционно используют сжигание, жидкофазное окисление или биоразложение.¹⁴⁵ Каждая из перечисленных технологий имеет ряд недостатков, и каждую из них можно применять только в определенных интервалах концентраций органических веществ. Так, при сжигании высококонцентрированных органических отходов образуются токсичные вещества, такие как CO , NO_x , диоксины, полиароматические соединения, и возникает проблема их нейтрализации. Технология жидкофазного окисления применима к умеренно концентрированным органическим отходам. При этом процесс лимитируется явлениями массопереноса, а образующиеся растворы содержат карбоновые кислоты и аммиак в высоких концентрациях. Биоразложение используют только для нейтрализации отходов, содержащих до 1 мас.% органических веществ. Этот процесс достаточно медленный, и для одновременной биодegradации большого количества стоков требуются большие площади.

Оценка целесообразности использования сверхкритической воды для обезвреживания органических отходов, проведенная на примере каталитического окисления пиридина, показала экономическую эффективность этой технологии.¹⁴⁵ Согласно расчетам объем капиталовложений, необходимых для строительства предприятия по переработке пиридинсодержащих растворов в сверхкритической воде, составляет 1 650 тыс. долл. США. Для создания аналогичных предприятий, использующих технологии сжигания и жидкофазного окисления, требуется 1 920 тыс. и 2 350 тыс. долл. США соответственно. Стоимость эксплуатации установки по катали-

тическому окислению пиридина в сверхкритической воде также меньше, чем при использовании технологических циклов сжигания и жидкофазного окисления. Кроме того, окисление в сверхкритической воде практически не накладывает никаких ограничений на концентрацию используемых пиридинсодержащих растворов. Таким образом, переработка органических отходов с использованием воды в суб- и сверхкритическом состояниях может стать реальной альтернативой традиционным методам.

В статьях, посвященных использованию воды в суб- и сверхкритическом состояниях для обезвреживания отходов, описаны процессы дехлорирования и деароматизации растворов органических соединений,^{53, 55, 131, 135, 146–162} переработки полимеров и пластмасс,^{30, 144, 163–167} окисления коммунальных и пищевых отходов,^{51, 168–173} газификации биомассы,^{174–176} окисления токсичных отходов военно-морского флота,¹⁷⁷ гидролиза целлюлозы и лигнина,^{3, 178–182} переработки промышленных отходов,¹⁸³ удаления соединений тяжелых металлов из различных стоков.^{30, 49, 184–186} Некоторые из этих процессов рассмотрены ниже.

1. Фенол и гетероциклические соединения

Предприятия химической и нефтеперерабатывающей промышленности ежегодно генерируют миллионы тонн жидких отходов, содержащих ароматические и гетероциклические органические соединения, а также их галогенпроизводные. Эти вещества высокотоксичны, многие из них являются канцерогенами, но они незаменимы в производстве различных лекарств, витаминов, гербицидов и пестицидов. Для деароматизации, дехлорирования и удаления гетероциклических соединений из стоков таких производств можно использовать воду в суб- и сверхкритическом состояниях.

Эффективность гидротермального обезвреживания пиридин- и фенолсодержащих отходов существенно повышается при использовании гетерогенных катализаторов.^{131, 151, 152, 159, 187–189} Так, при окислении пиридина в сверхкритической воде с применением катализатора 0.5% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ достигается конверсия 99%.¹⁸⁷ Процесс лимитируется диффузией реагентов в порах катализатора, а основными продуктами окисления являются CO_2 , N_2O и нитрат.

Использование катализатора $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при окислении фенола в сверхкритической воде позволяет не только ускорить реакцию, но и снизить выход нежелательных полициклических побочных продуктов.¹³¹ Катализаторы на углеродном носителе более активны в реакции окисления фенолов.¹⁵¹ Уменьшив парциальное давление кислорода до 0.2 МПа, можно снизить скорость окисления такого катализатора в реакционной среде. Применение каталитических систем $\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и V_2O_5 для окисления фенола в сверхкритической воде позволяет достичь 100%-ной конверсии PhOH в диоксид углерода, при этом образование побочных продуктов подавляется.^{152, 153} Следует отметить, что гидротермальное окисление фенола возможно и при более низких температурах (308–338 К), если использовать биметаллический катализатор (20% Pt –5% Ru)/ C с высоким содержанием благородных металлов.¹⁵⁶ Скорость гидротермального окисления фенола зависит от температуры и концентраций реагентов, но не зависит от давления в системе.¹³⁵

2. Хлорсодержащие органические соединения

Дехлорирование в сверхкритической воде — перспективный экологически безопасный метод разложения хлорсодержащих органических соединений.⁵³ Эффективность каталитической нейтрализации жидких отходов, содержащих хлорфенолы, повышается в присутствии катионов щелочных металлов и железа.^{154, 158, 190} Присутствие этих металлов

способствует связыванию хлора и подавляет образование побочных продуктов, таких как трихлорфенолы, дибензо-*n*-диоксин и полициклические ароматические углеводороды.

Используемые для разложения хлорфенолов в сверхкритической воде цеолитные катализаторы не взаимодействуют с высвобождающимся хлором, что подтверждается данными рентгенофотоелектронной спектроскопии.¹⁴⁹ Наибольшая эффективность процесса достигается при использовании катализатора CuO/ZSM-48.^{149, 158} Благодаря двумерной канальной структуре ZSM-48 (в отличие от цеолитов ZSM-5 и Y) на этом катализаторе подавляется образование нежелательных побочных продуктов. Применение промышленного катализатора Ru/C позволило провести гидротермальное гидрохлорирование и гидродеароматизацию 13 различных хлорфенолов в мягких ($T = 298 - 353$ К, $P = 0.3 - 0.5$ МПа) условиях.¹⁴⁶ При этом достигалась полная конверсия загрязнителей в нетоксичные циклогексанол и хлорид натрия.

Продуктами окисления в сверхкритической воде 3-хлордифенола являются диоксид углерода, вода и HCl.¹⁵⁷ В одних и тех же условиях ($T = 673$ К, $P = 30$ МПа, время реакции 72.7–101.7 с) при использовании в качестве окислителя пероксида водорода конверсия была существенно выше, чем при окислении 3-хлордифенила молекулярным кислородом: 99.999 и 14.3% соответственно. Эффективность гидрохлорирования полихлорированных дифенилов существенно повышается в присутствии метанола,¹⁶¹ который инициирует реакции разложения промежуточных хлорсодержащих продуктов по радикальному механизму с образованием дифенила.

Разложение метиленхлорида в суб- и сверхкритической воде происходит в две стадии. На первой в результате гидролиза метиленхлорида образуются хлороводород, формальдегид и метанол.⁵⁵ Затем происходит окисление HCHO и CH₃OH кислородом до CO и CO₂. В интервале температур 723–873 К при давлении 24.6 МПа в течение 4–9 с достигается 99.9%-ная конверсия метиленхлорида. Реакция гидролиза имеет первый порядок по метиленхлориду и является лимитирующей стадией. Скорость разложения метиленхлорида незначительно возрастает в присутствии хлорида натрия, но не зависит от количества добавленного кислорода.¹⁶⁰

3. Полимеры и пластмассы

Производство полимеров и пластмасс во всем мире ежегодно увеличивается. Количество соответствующих отходов также возрастает, поэтому актуален поиск новых способов их утилизации. Только на Тайване необходимо ежегодно перерабатывать ~100 000 т использованных печатных плат.¹⁴⁴ В таких отходах высоко содержание брома, что затрудняет их утилизацию традиционными методами. В сверхкритической воде ($T = 793$ К, $P = 24$ МПа, $\tau = 600$ с) материал печатных плат окисляется пероксидом водорода до воды и CO₂. При этом конверсия составляет 90%, а выделяющийся бром эффективно связывается катионами натрия.

Вода в суб- и сверхкритическом состояниях может быть использована также для переработки и других полимеров. Так, полиэтилентерефталат разлагается в сверхкритической воде с образованием олигомеров, этиленгликоля и терефталевой кислоты.³⁰ Гидролиз поликарбоната в интервале температур 503–703 К приводит к образованию фенола, бисфенола А, *n*-изопропенилфенола и *n*-изопропилфенола.¹⁶⁵ При разложении полиэтилена в сверхкритической воде достигается более высокая конверсия и образуются более короткие углеводороды, чем при пиролизе в аргоне.¹⁶⁴ В то же время деградация полиэтилена в сверхкритической воде протекает медленнее по сравнению с термическим пиролизом, однако выход жидких продуктов разложения в первом случае выше.¹⁶⁶

4. Коммунальные отходы и промышленные стоки

Эффективная переработка различных канализационных отходов и биомассы — серьезная проблема, особенно для больших мегаполисов. Для ее решения также можно использовать воду в суб- и сверхкритическом состояниях. Например, разработан проточный реактор для окисления пероксидом водорода канализационных отходов и сточных вод производства спирта в сверхкритической воде (473–873 К).¹⁶⁸ В этом процессе образуются два основных промежуточных продукта окисления: уксусная кислота и аммиак, причем для дальнейшего окисления аммиака необходимы более высокие температуры, чем для окисления уксусной кислоты. Эффективность окисления аммиака до азота можно существенно повысить, используя гетерогенные катализаторы, например MnO₂/CeO₂.¹⁹¹

Возможен и другой вариант переработки биомассы и органических отходов: газификация в гидротермальных условиях с получением топливного газа.¹⁷⁴ В присутствии KOH и K₂CO₃ при $T = 873$ К и $P = 25$ МПа биомасса полностью газифицируется с образованием обогащенного водородом газа, содержащего CO₂ как основное углеродное соединение. Концентрации CO, CH₄ и углеводородов C₂–C₄ в этом газе составляют <1, ~3 и <1 об.% соответственно.

Поверхностно-активные вещества, концентрация которых в отходах и стоках может быть достаточно высокой, окисляются в сверхкритической воде пероксидом водорода до низкомолекулярных жирных кислот (муравьиной и уксусной), серосодержащих ароматических веществ и сульфатов.¹⁹²

Сточные воды производства оливкового масла, содержащие фенолы, можно эффективно нейтрализовать в присутствии кислорода или пероксида водорода при давлении 25 МПа в интервале температур 653–773 К.¹⁷¹ При этом основными продуктами окисления являются вода и диоксид углерода.

Утилизацию коммунальных отходов в сверхкритической воде можно сочетать с процессом ожигения углей низкого качества для получения жидкого топлива.¹⁷⁵ Использование органических растворителей для ожигения невыгодно из-за их высокой стоимости. Физико-химические свойства воды в сверхкритическом состоянии близки к аналогичным свойствам неполярных органических растворителей. Такая вода неограниченно смешивается с продуктами ожигения, а при охлаждении обеспечивает эффективное отделение от жидкого топлива. Однако при ожигении углей в сверхкритической воде получают топливо с высоким содержанием кислородных соединений, что понижает теплоту его сгорания. Эту проблему можно решить, добавив в воду источник водорода, в качестве которого можно использовать, например, канализационные отходы или целлюлозу.

В крупных мегаполисах твердые бытовые отходы обычно сжигают. Компоненты образующейся при этом золы, попадая в атмосферу, дают до 50% всех загрязнений окружающей среды диоксинами. Обработав такую золу сверхкритической водой в присутствии пероксида водорода ($T = 673$ К, $P = 30$ МПа, $\tau = 1800$ с), можно окислить до 99.7% всех диоксинов в нетоксичные химические соединения.¹⁷³

Ваше было отмечено, что неорганические соединения не растворяются в сверхкритической воде из-за ее низкой диэлектрической проницаемости. Это свойство можно успешно использовать для обезвреживания жидких отходов, содержащих неорганические вещества. Так, при $T > 773$ К и $P = 29.8$ МПа из таких отходов удаляются 96% сульфатов и хлоридов.¹⁸⁴ В таких же условиях из слаборадиоактивных отходов атомных электростанций можно извлекать кобальт и другие металлы.^{30, 185, 186}

Следует отметить, что при использовании воды в суб- и сверхкритическом состояниях появляется возможность од-

современной нейтрализации сразу нескольких компонентов промышленных отходов и стоков. Например, разработана портативная система окисления токсичных отходов военного флота, содержащих одновременно топливо, гидравлические жидкости, смазку, хладагенты, красители и фотографические материалы.¹⁷⁷ При этом в качестве окислителя используют воздух; продуктами окисления при $T = 870\text{ K}$ и $P = 22.5\text{ МПа}$ являются CO_2 , вода, оксиды и минеральные кислоты. Установка компактна, ее можно разместить прямо на корабле.

5. Отходы пищевой промышленности

В работе¹⁶⁹ показано, что окисление отходов пищевой промышленности пероксидом водорода в сверхкритической воде происходит в две стадии. Объектами исследования были говяжий жир и морковные отходы. Сначала протекает быстрый гидролиз полисахаридов с образованием глюкозы (в случае морковных отходов) или глицеридов с образованием глицерина и карбоновых кислот (в случае говяжьего жира). За этой стадией следует медленное окисление образовавшихся промежуточных продуктов.

Процесс переработки различных пищевых отходов в гидротермальных условиях можно сочетать с производством ценных химических веществ, например аминокислот.^{51, 172} Так, панцири креветок обычно содержат 17% хитина и 42% белков. Обработка водой в субкритическом состоянии позволяет извлечь из каждого грамма сухих панцирей креветок до 70 мг ценных аминокислот.¹⁷²

6. Целлюлоза и лигнин

Целлюлоза — одно из важнейших веществ органического происхождения на Земле. В то же время большое количество отходов, содержащих этот биополимер, не перерабатывается эффективно. Гидролиз различных источников целлюлозы в сверхкритической воде ($T = 773\text{ K}$, $P = 35\text{ МПа}$, $\tau = 3\text{--}105\text{ с}$) позволяет получать глюкозу и ее производные.¹⁷⁹ При этом достигается такая же высокая степень гидролиза, как и при переработке кукурузного крахмала в аналогичных условиях. Этот результат заслуживает особого внимания, поскольку при проведении гидролиза с помощью энзимов для достижения одинаковой степени превращения в случае целлюлозы требуется в 1000 раз больше времени, чем в случае кукурузного крахмала. Вероятно, вода, присутствующая в структуре микроволокон целлюлозы, при высоких температурах и давлениях переходит в сверхкритическое состояние, что значительно ускоряет процесс гидролиза.¹⁷⁹

В работе¹⁸⁰ сопоставлены скорости гидролиза целлюлозы в суб- и сверхкритической воде со скоростями дальнейшего разложения образующихся глюкозы, фруктозы и различных олигомеров. Вблизи критической точки скорость гидролиза целлюлозы резко возрастает (более чем на порядок), поэтому в сверхкритической воде выход продуктов гидролиза значительно выше, чем в субкритической. При температурах и давлениях ниже параметров критической точки процессы разложения сахаров преобладают над процессами гидролиза целлюлозы. Следовательно, варьируя температуру и давление, можно либо получать из целлюлозы сахара (в сверхкритической воде), либо осуществлять глубокую деструкцию отходов этого биополимера (в субкритической воде).

Механизмы пиролитического и гидролитического превращений целлюлозы (модельного соединения целлюлозы) в суб- и сверхкритической воде подробно рассмотрены в литературе.¹⁸² Продуктами пиролиза являются гликозил-эритроза и гликозилгликольальдегид, а в результате гидролиза образуются глюкоза, эритроза и гликольальдегид.

При газификации смеси лигнина и целлюлозы в воде при $T = 623\text{ K}$ и $P = 25\text{ МПа}$ образуются водород, метан и угле-

кислый газ.¹⁹³ Состав газа и его количество сильно зависят от содержания лигнина: вероятно, целлюлоза является донором водорода для гидрирования лигнина, что и приводит к изменению состава образующегося газа в зависимости от соотношения лигнин/целлюлоза.

7. Процессы экстракции

Такие свойства сверхкритических жидкостей, как низкая вязкость и отсутствие поверхностного натяжения открывают широкие перспективы для их использования в процессах экстракции и пропитки различных материалов. Вода при повышенных температурах и давлениях способна заменить многие токсичные растворители, такие как дихлорметан и ацетон, традиционно используемые для экстракции органических веществ из разнообразных матриц. В литературе имеются данные об успешном применении суб- и сверхкритической воды в экстракционных процессах, связанных с извлечением из почв токсичных загрязнителей,^{194–199} регенерацией сорбентов,²⁰⁰ удалением загрязнений с поверхности материалов,²⁰¹ улучшением качества топлив.^{202–204}

Обычно для детоксикации соединений в почве требуется их предварительная экстракция. Нефтепродукты, хлорфенолы, хлор- и метиланилины, нитротолуол, алкилбензолы, полихлорированные дифенилы, фосфониевые кислоты и пестициды можно эффективно экстрагировать из природных матриц водой в суб- и сверхкритическом состоянии. При этом полярные загрязнители (фенолы и амины) удаляются из сорбентов субкритической водой при более низких температурах, чем неполярные (полициклические ароматические углеводороды).²⁰⁵ Добавив в воду анионные поверхностно-активные вещества, можно значительно сократить время экстракции углеводородов.¹⁹⁶

Растворимость диоксинов в субкритической воде более чем в 340 раз выше, чем в обычной воде.¹⁹⁹ При 523 K степень извлечения диоксинов из почв составляет от 30 до 100% в зависимости от типа матрицы, причем повышение температуры способствует увеличению степени извлечения.

Пестициды — неполярные соединения, и они хорошо экстрагируются водой в сверхкритическом состоянии, т.е. при высоких температуре и давлении.¹⁹⁵ Однако при добавлении этанола и некоторых других растворителей в субкритическую воду ее полярность существенно снижается, что позволяет осуществлять экстракцию пестицидов из почв в более мягких условиях.

В микроэлектронике часто необходимо удалять различные загрязнения с поверхности кремния. Традиционно для этого применяют кислые и щелочные растворы, а значит, возникает потребность в утилизации агрессивных стоков. Вода в субкритическом состоянии при температурах до 373 K хорошо растворяет ионные неорганические соединения, а при более высоких температурах способна растворять углеродсодержащие вещества.²⁰¹ Таким образом, вода в субкритическом состоянии способна заменить агрессивные растворители, традиционно используемые для очищения поверхности кремния. Добавление в воду небольших количеств диоксида углерода позволяет (при $T = 373\text{--}443\text{ K}$ и $P = 1.03\text{--}13.8\text{ МПа}$) удалять с поверхности кремния не только пленку оксида кремния и углеводороды, но и аморфный углерод, который нерастворим в чистой субкритической воде.

Для удаления из воздуха газообразных загрязнителей, очистки сточных вод и питьевой воды, как правило, используют активированный уголь. Этот сорбент эффективно поглощает токсичные вещества даже при их очень низких концентрациях. Однако достаточно высокая стоимость активированного угля вызывает необходимость в его регенерации. При термической регенерации теряется до 5–10% угля, биорегенерация применима только в отношении биодegradующих веществ, а химическая регенерация — слишком дорогой процесс.²⁰⁰ Обработка же активированного угля

водой в субкритическом состоянии ($T = 573 \text{ K}$, $P = 12 \text{ МПа}$) позволяет полностью восстановить адсорбционные свойства. При этом из него удаляются фенол, красители и пестициды. Свойства угля не ухудшаются даже после нескольких циклов регенерации.²⁰⁰ В более жестких условиях ($T = 873\text{--}923 \text{ K}$, $P = 25.5\text{--}34.5 \text{ МПа}$) уголь взаимодействует с водой, образуя монооксид углерода и водород, однако кратковременная газификация способствует увеличению удельной поверхности и улучшению адсорбционных характеристик активированного угля.²⁰⁶

Модифицированную субкритическую воду можно использовать для улучшения качества топлив. Так, при обработке угля водой в субкритическом состоянии с добавкой 4 об. % азотной кислоты из него экстрагируются Al, Ca, Mg, Na, K и другие элементы, образующие золу.²⁰⁷ Для извлечения металлов из использованных промышленных масел также можно применять субкритическую воду, содержащую HNO_3 и KCl. При времени контакта 270 с из масла в водную фазу переходит до 90% Cu, V, Pb, Ni, Cd и Cr.

Следует отметить, что, хотя традиционные методы экстракции гораздо проще в применении, чем экстракция с использованием воды в суб- и сверхкритическом состояниях, однако, зачастую они характеризуются низкой селективностью. Для проведения экстракции в гидротермальных условиях требуется достаточно сложное оборудование, но зато в этом случае, варьируя температуру и давление, можно управлять селективностью процесса.²⁰⁸

VII. Заключение

Вода в суб- и сверхкритическом состояниях находит все более широкое применение как реагент, кислотно-основной катализатор и уникальный экологически безопасный растворитель, физико-химические свойства которого можно изменять в широких пределах. В данном обзоре мы стремились продемонстрировать возможности и преимущества, которые может дать использование такой воды для получения нанокристаллических материалов, в органическом синтезе и для решения экологических проблем.

Для успешного практического применения воды в суб- и сверхкритическом состояниях необходимо глубокое понимание всех особенностей физико-химических взаимодействий в гидротермальных условиях на молекулярном уровне. Создание эффективных промышленных установок требует разработки новых материалов, устойчивых к коррозии в экстремальных условиях. Требуется систематические фундаментальные и прикладные исследования возможностей использования суб- и сверхкритической воды для направленного органического синтеза и в гетерогенном катализе. В последнем случае воду при высоких температурах и давлениях следует рассматривать не только как среду для проведения каталитических реакций, но и как реагент для одностадийного приготовления многокомпонентных нанокристаллических гетерогенных катализаторов с заданными свойствами. Следует ожидать, что каталитические системы, полученные в неравновесных суб- и сверхкритических условиях, в отличие от традиционных систем, будут обладать необходимой стабильностью для работы в сверхкритических средах.

Литература

1. J.I.Brand. In *Supercritical Fluids: Fundamentals for Application*. NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences. Vol. 273. (Eds E.Kiran, J.M.H.Levelt Sengers). Kluwer Academic, Dordrecht, 1994. P. 707
2. M.A.McHugh, V.J.Krukons. *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*. (2nd Ed.), Butterworth-Heinemann, Amsterdam, 1994
3. S.A.Pisharody, J.W.Fisher, M.A.Abraham. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 4471 (1996)

4. R.Marra, T.Gamse. *Chem. Eng. Proc.*, **39**, 19 (2000)
5. A.Baiker. *Chem. Rev.*, **99**, 453 (1999)
6. Ph.E.Savage. *Chem. Rev.*, **99**, 603 (1999)
7. J.A.Darr, M.Poliakoff. *Chem. Rev.*, **99**, 495 (1999)
8. T.Adschiri, K.Kanazawa, K.Arai. *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1019 (1992)
9. P.G.Jessop, T.Ikariya, R.Noyori. *Chem. Rev.*, **99**, 475 (1999)
10. R. van Eldik, C.D.Hubbard. *Chemistry under Extreme or Non-Classical Conditions*. Wiley, New York, 1997
11. S.N.V.K.Aki, J.Feng, J.E.Chateaufneuf, J.F.Brennecke. *J. Phys. Chem. A*, **105**, 8046 (2001)
12. E.Schmidt. *Properties of Water and Steam in SI-Units*. Springer-Verlag, Berlin, 1969
13. E.U.Franck. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **88**, 820 (1984)
14. C.A.Eckert, K.Chandler. *J. Supercrit. Fluids*, **13**, 187 (1998)
15. H.R.Patrick, K.Griffith, C.L.Liotta, C.A.Eckert. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 6063 (2001)
16. R.Biswas, B.Bagchi. *Chem. Phys. Lett.*, **290**, 223 (1998)
17. W.Marshall, E.U.Franck. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **10**, 295 (1982)
18. M.Uematsu, E.U.Franck. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **19**, 1291 (1980)
19. H.Touba, G.A.Mansoori. *Fluid Phase Equilib.*, **150–151**, 459 (1998)
20. A.G.Kalinichev, S.V.Churakov. *Chem. Phys. Lett.*, **302**, 411 (1999)
21. C.H.Uffindell, A.I.Kolesnikov, J.-C.Li, J.Mayers. *Physica B*, **276–278**, 444 (2000)
22. Y.Marcus. *Fluid Phase Equilib.*, **164**, 131 (1999)
23. R.W.Shaw, T.B.Brill, A.A.Clifford, C.A.Eckert, E.U.Franck. *Chem. Eng. News*, **69**, 26 (1991)
24. S.L.Wallen, B.J.Palmer, J.L.Fulton. *J. Chem. Phys.*, **108**, 4039 (1998)
25. A.A.Chialvo, P.T.Cummings, J.M.Simonson, R.E.Mesmer. *Fluid Phase Equilib.*, **150–151**, 107 (1998)
26. Y.Ikushima, N.Saito, M.Arai. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3029 (1998)
27. M.Kubo, R.M.Levy, P.J.Rossky, N.Matubayasi, M.Nakahara. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 3979 (2002)
28. Y.Ikushima, K.Hatakeda, N.Saito, R.Arai. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 1763 (1998)
29. S.H.Lee, P.T.Cummings, J.M.Simonson, R.E.Mesmer. *Chem. Phys. Lett.*, **293**, 289 (1998)
30. K.Arai, T.Adschiri. *Fluid Phase Equilib.*, **158–160**, 673 (1999)
31. M.G.Rabekii, A.R.Bazaev, I.M.Abdulagatov, J.W.Magee, E.A.Bazaev. *J. Chem. Eng. Data*, **46**, 1610 (2001)
32. I.M.Abdulagatov, A.R.Bazaev, E.A.Bazaev, M.B.Saidakhmedova, A.E.Ramazanov. *Fluid Phase Equilib.*, **150–151**, 537 (1998)
33. I.M.Abdulagatova, E.A.Bazaev, A.R.Bazev, M.G.Rabekii. *J. Supercrit. Fluids*, **19**, 219 (2001)
34. M.L.Japas, E.U.Franck. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **89**, 1268 (1985)
35. I.M.Abdulagatov, V.I.Dvoryanchikov, B.A.Mursalov, A.N.Kamalov. *Fluid Phase Equilib.*, **143**, 213 (1998)
36. P.J.Smits, C.J.Peters, J.D.S.Arons. *Fluid Phase Equilib.*, **150–151**, 745 (1998)
37. I.M.Abdulagatov, V.I.Dvoryanchikov, B.A.Mursalov, A.N.Kamalov. *Fluid Phase Equilib.*, **150–151**, 525 (1998)
38. F.I.Armellini, J.W.Tester, G.T.Hong. *J. Supercrit. Fluids*, **7**, 147 (1994)
39. Z.Y.Ding, M.A.Frisch, L.X.Li, E.F.Gloyne. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 3257 (1996)
40. B.Subramaniam, A.McHugh. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **25**, 1 (1986)
41. A.A.Galkin, B.G.Kostyuk, V.V.Lunin, M.Poliakoff. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **39**, 2738 (2000)
42. A.A.Galkin, B.G.Kostyuk, N.N.Kuznetsova, V.V.Lunin, M.Poliakoff. In *Proceedings of the 7th International Meeting on Supercritical Fluids*. Antibes, 2000. P. 179
43. А.А.Галкин, Б.Г.Костюк, Н.Н.Кузнецова, А.О.Туракулова, В.В.Лунин, М.Поляков. *Кинетика и катализ*, **42**, 172 (2001)
44. А.А.Галкин, А.О.Туракулова, Н.Н.Кузнецова, В.В.Лунин. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **42**, 405 (2001)
45. A.Rabenau. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **24**, 1026 (1985)
46. V.S.Balitsky, T.M.Bublikova, L.V.Balitskaya, A.G.Kalinichev. *J. Cryst. Growth*, **162**, 142 (1996)
47. M.S.Whittingham. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **1**, 227 (1996)
48. W.A.Bassett, A.J.Anderson, R.A.Mayanovic, I.-M.Chou. *Chem. Geol.*, **167**, 3 (2000)

49. S.N.Rogak, P.Teshima. *AIChE J.*, **45**, 240 (1999)
50. L.D.Bond, C.Mills, P.Whiting, S.Koutz, D.A.Hazlebeck, K.W.Downey. *J. Cleaner Production*, **158**, 5 (1997)
51. K.Kang, A.T.Quitain, S.Urano, H.Daimon, K.Fujie. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 3717 (2001)
52. D.B.Mitton, E.H.Han, S.H.Zhang, K.E.Hautanen, R.M.Latanision. *ACS Symp. Ser.*, **670**, 242 (1997)
53. V.Casal, H. Schmidt. *J. Supercrit. Fluids*, **13**, 269 (1998)
54. D.B.Mitton, J.C.Orzalli, R.M.Latanision. *ACS Symp. Ser.*, **608**, 327 (1995)
55. P.A.Marrone, R.P.Lachance, J.L.DiNaro, B.D.Phenix, J.C.Meyer, J.W.Tester, W.A.Peters, K.C.Swallow. *ACS Symp. Ser.*, **608**, 197 (1995)
56. L.B.Kriksunov, D.D.Macdonald. *Corrosion*, **53**, 605 (1997)
57. S.N.V.K.Aki, Z.Y.Ding, M.A.Abraham. *AIChE J.*, **42**, 1995 (1996)
58. L.B.Kriksunov, D.D.Macdonald. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 4069 (1995)
59. N.Boukis, N.Claussen, K.Ebert, R.Janssen, M.Schacht. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17**, 71 (1997)
60. J.Konys, S.Fodi, J.Hausselet, H.Schmidt, V.Casal. *Corrosion*, **55**, 45 (1999)
61. P.Kritzer, N.Boukis, E.Dinjus. *J. Supercrit. Fluids*, **15**, 205 (1999)
62. C.Friedrich, P.Kritzer, N.Boukis, G.Franz, E.Dinjus. *J. Mater. Sci.*, **34**, 3137 (1999)
63. W.P.Xu, L.R.Zheng, C.L.Lin, M.Okuyama. *Philos. Mag. B*, **77**, 177 (1998)
64. G.Demazeau. *J. Mater. Chem.*, **9**, 15 (1999)
65. A.Cabanas, J.A.Darr, E.Lester, M.Poliakoff. *Chem. Commun.*, 901 (2000)
66. P.Shuk, M.Greenblatt, M.Croft. *J. Alloys Compd.*, **303–304**, 465 (2000)
67. W.Huang, P.Shuk, M.Greenblatt. *Solid State Ionics*, **113–115**, 305 (1998)
68. S.Dikmen, P.Shuk, M.Greenblatt. *Solid State Ionics*, **126**, 89 (1999)
69. P.Shuk, M.Greenblatt. *Solid State Ionics*, **116**, 217 (1999)
70. K.Yamashita, K.V.Ramanujachary, M.Greenblatt. *Solid State Ionics*, **81**, 53 (1995)
71. G.Dell'Agli, G.Mascolo. *J. Mater. Sci.*, **35**, 661 (2000)
72. G.Dell'Agli, G.Mascolo. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, 139 (2000)
73. C.-T.Xia, E.-W.Shi, W.-Z.Zhong, J.-K.Guo. *J. Cryst. Growth*, **166**, 961 (1996)
74. M.-H.Um, H.Kumazawa. *J. Mater. Sci.*, **35**, 1295 (2000)
75. D.Chen, X.Jiao, M.Zhang. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, 1261 (2000)
76. P.Blanc, A.Larbot, L.Cot. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17**, 397 (1997)
77. P.K.Sharma, M.H.Jilavi, R.Nass, H.Schmidt. *J. Mater. Sci. Lett.*, **17**, 23 (1998)
78. D.Chen, X.Jiao, G.Cheng. *Solid State Commun.*, **113**, 363 (2000)
79. K.J.Ziegler, R.C.Doty, K.P.Johnston, B.A.Korgel. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 7797 (2001)
80. D.Chen, R.Xu. *Mater. Res. Bull.*, **33**, 1015 (1998)
81. W.Chengyun, Q.Yitai, X.Yi, W.Changsui, Y.Li, Z.Guiwen. *Mater. Sci. Eng. B*, **39**, 160 (1996)
82. Y.Hakuta, S.Onai, H.Terayama, T.Adschiri, K.Arai. *J. Mater. Sci. Lett.*, **17**, 1211 (1998)
83. T.Adschiri, S.Yamane, S.Onai, K.Arai. In *Proceedings of the 3d International Symposium on Supercritical Fluids*. Strasbourg, 1994. P. 241
84. Y.Hakuta, H.Terayama, S.Onai, T.Adschiri, K.Arai. In *Proceedings of the 4th International Symposium on Supercritical Fluids*. Sendai, 1997. P. 255
85. Y.Hakuta, T.Adschiri, T.Suzuki, T.Chida, K.Seino, K.Arai. *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 2461 (1998)
86. Y.Hakuta, K.Seino, H.Ura, T.Adschiri, H.Takizawa, K.Arai. *J. Mater. Chem.*, **9**, 2671 (1999)
87. K.Sue, Y.Hakuta, R.L.Smith, T.Adschiri, K.Arai. *J. Chem. Eng. Data*, **44**, 1422 (1999)
88. T.Adschiri, K.Kanazawa, K.Arai. *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 2615 (1992)
89. T.Adschiri. In *Proceedings of the 5th International Symposium on Supercritical Fluids*. Atlanta, 2000. P. 1
90. A.Cabanas, J.A.Darr, E.Lester, M.Poliakoff. *J. Mater. Chem.*, **11**, 561 (2001)
91. P.Fornasiero, G.Balducci, R.DiMonte, J.Kaspar, V.Sergo, G.Gubitosa, A.Ferrero, M.Graziani. *J. Catal.*, **164**, 173 (1996)
92. J.M.Calderon-Moreno, M.Yoshimura. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 741 (2001)
93. D.W.Matson, J.L.Fulton, R.C.Petersen, R.D.Smith. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2298 (1987)
94. S.E.Ziemniak. *J. Solution Chem.*, **21**, 745 (1992)
95. M.Siskin, A.R.Katritzky. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **54**, 193 (2000)
96. A.R.Katritzky, D.A.Nichols, M.Siskin, R.Murugan, M.Balasubramanian. *Chem. Rev.*, **101**, 837 (2001)
97. M.Siskin, A.R.Katritzky. *Chem. Rev.*, **101**, 825 (2001)
98. M.J.Antal, A.Brittain, C.DeAlmedia, S.Ramayya, J.C.Roy. *ACS Symp. Ser.*, **329**, 77 (1987)
99. J.Yu, Ph.E.Savage. *Appl. Catal., B: Environ.*, **31**, 123 (2001)
100. E.E.Brock, Ph.E.Savage. *AIChE J.*, **41**, 1875 (1995)
101. E.E.Brock, Y.Oshima, Ph.E.Savage, J.R.Barker. *J. Phys. Chem.*, **100**, 15834 (1996)
102. E.E.Brock, Ph.E.Savage, J.R.Barker. *Chem. Eng. Sci.*, **53**, 857 (1998)
103. M.K.Alkam, V.M.Pai, P.B.Butler. *J. Combust. Flame*, **106**, 110 (1996)
104. Ph.Dagaut, M.Cathonnet, J.-C.Boetter. *J. Supercrit. Fluids*, **9**, 33 (1996)
105. A.Kruse, H.Schmieder. *Environ. Prog.*, **17**, 234 (1998)
106. Ph.E.Savage, J.Rovira, N.Stylski, C.J.Martino. *J. Supercrit. Fluids*, **17**, 155 (2000)
107. T.Hirth, E.U.Franck. *J. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **97**, 1091 (1993)
108. P.Dutournie, J.Mercadier. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 114 (2001)
109. P.A.Webley, J.W.Tester. *Energy Fuels*, **5**, 411 (1991)
110. Ph.E.Savage, J.Yu, N.Stylski, E.E.Brock. *J. Supercrit. Fluids*, **12**, 141 (1998)
111. R.R.Steeper, S.F.Rice, I.M.Kennedy, J.D.Aiken. *J. Phys. Chem.*, **100**, 184 (1996)
112. Ph.E.Savage, R.Li, J.T.Santini. *J. Supercrit. Fluids*, **7**, 135 (1994)
113. J.Lee, N.R.Foster. *J. Supercrit. Fluids*, **9**, 99 (1996)
114. K.S.Jerome, E.J.Parsons. *Organometallics*, **12**, 2991 (1993)
115. H.Borwick, O.Walter, E.Dinjus, J.Rebizant. *J. Organomet. Chem.*, **570**, 121 (1998)
116. R.L.Holliday, Y.M.Jong, J.W.Kolis. *J. Supercrit. Fluids*, **12**, 255 (1998)
117. N.Akiya, Ph.E.Savage. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 1822 (2001)
118. J.M.L.Penningera, R.J.A.Kersten, H.C.L.Baur. *J. Supercrit. Fluids*, **16**, 119 (1999)
119. P.Krammer, H.Vogela. *J. Supercrit. Fluids*, **16**, 189 (2000)
120. J.D.Taylor, J.I.Steinfeld, J.W.Tester. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 67 (2001)
121. J.D.Taylor, F.A.Pacheco, J.I.Steinfeld, J.W.Tester. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 1 (2002)
122. M.M.Elbaouch, J.R.Elliott. *J. Chem. Eng. Data*, **46**, 675 (2001)
123. T.Funazukuri, R.M.Serikawa, K.Yamaura. *Fuel*, **76**, 865 (1997)
124. J.C.Meyer, Ph.A.Marrone, J.W.Tester. *AIChE J.*, **41**, 2108 (1995)
125. D.-S.Lee, E.F.Gloyne. *J. Supercrit. Fluids*, **3**, 249 (1990)
126. K.C.Chang, L.X.Li, E.F.Gloyne. *J. Hazard. Mater.*, **33**, 51 (1993)
127. P.Dell'Orco, B.Foy, E.Wilmanns, L.Le, J.Ely, K.Patterson, S.Buelow. *ACS Symp. Ser.*, **608**, 179 (1995)
128. M.Krajc, J.Levac. *J. Appl. Catal., B: Environ.*, **13**, 93 (1997)
129. Ph.E.Savage, M.A.Smith. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 216 (1995)
130. D.S.Lee. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 3487 (1996)
131. J.Yu, Ph.E.Savage. *J. Appl. Catal., B: Environ.*, **28**, 275 (2000)
132. A.Santos, E.Barroso, F.GarciaOchoa. *Catal. Today*, **48**, 109 (1999)
133. Y.Oshima, K.Hori, M.Toda, T.Chommanad, S.Koda. *J. Supercrit. Fluids*, **13**, 241 (1998)
134. X.Zhang, Ph.E.Savage. *Catal. Today*, **40**, 333 (1998)
135. M.Koo, W.K.Lee, C.H.Lee. *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 1201 (1997)
136. M.Krajnc, J.Levac. *AIChE J.*, **42**, 1977 (1996)
137. J.R.Portela, E.Nebot, E.Martinez de la Ossa. *Chem. Eng. J.*, **81**, 287 (2001)
138. S.Gopalan, Ph.E.Savage. *J. Phys. Chem.*, **98**, 12646 (1994)
139. J.Vicente, R.Rosal, M.Diaz. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 46 (2002)
140. Ph.E.Savage, S.Gopalan. *ACS Symp. Ser.*, **608**, 217 (1995)
141. T.A.Bryson, J.M.Jennings, J.M.Gibson. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 3523 (2000)
142. M.B.Korzenski, J.W.Kolis. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 5611 (1997)
143. Y.Harano, H.Sato, F.Hirata. *J. Chem. Phys.*, **258**, 151 (2000)

144. Y.-C.Chien, H.P.Wang, K.-S.Lin, Y.W.Yang. *Water Res.*, **34**, 4279 (2000)
145. S.N.V.K.Aki, M.A.Abraham. *Environ. Prog.*, **17**, 246 (1998)
146. V.Felis, C. de Bellefon, P.Fouilloux, D.Schweich. *J. Appl. Catal., B: Environ.*, **20**, 91 (1999)
147. S.F.Rice, R.R.Steeper. *J. Hazard. Mater.*, **59**, 261 (1998)
148. J.W.Tester, P.A.Marrone, M.M.DiPippo, K.Sako, M.T.Reagan, T.Arias, W.A.Peters. *J. Supercrit. Fluids*, **13**, 225 (1998)
149. K.-S.Lin, H.P.Wang. *J. Appl. Catal., B: Environ.*, **22**, 261 (1999)
150. Y.Matsumura, T.Nunoura, T.Urase, K.Yamamoto. *J. Hazard. Mater.*, **73**, 245 (2000)
151. A.Fortuny, C.Mir, J.Font, A.Fabregat. *Catal. Today*, **48**, 323 (1999)
152. Z.Y.Ding, S.N.V.K.Aki, M.A.Abraham. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2748 (1995)
153. Z.Y.Ding, S.N.V.K.Aki, M.A.Abraham. *ACS Symp. Ser.*, **608**, 232 (1995)
154. K.S.Lin, H.P.Wang, M.C.Li. *Chemosphere*, **36**, 2075 (1998)
155. Z.Fang, J.A.Kozinski. *J. Combust. Flame*, **124**, 255 (2001)
156. J.E.Atwater, J.R.Akse, J.A.McKinnis, J.O.Thompson. *Chemosphere*, **34**, 203 (1997)
157. K.Hatakeda, Y.Ikushima, O.Sato, T.Aizawa, N.Saito. *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 3079 (1999)
158. K.-S.Lin, H.P.Wang, Y.W.Yang. *Chemosphere*, **39**, 1385 (1999)
159. M.Krajnc, J.Levic. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 3439 (1997)
160. Y.Oshima, B.Bijanto, S.Koda. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 1026 (2001)
161. G.Anitescu, L.L.Tavlarides. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 9 (2002)
162. J.Kronholm, H.Metsala, K.H.Artonen, M.L.Riekkola. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3247 (2001)
163. Z.Fang, R.L.Smith, H.Inomata, K.Arai. *J. Supercrit. Fluids*, **16**, 207 (2000)
164. M.Watanabe, H.Hirakoso, S.Sawamoto, T.Adschiri, K.Arai. *J. Supercrit. Fluids*, **13**, 247 (1998)
165. H.Tagaya, K.Katoh, J.-I.Kadokawa, K.Chiba. *Polym. Degrad. Stab.*, **64**, 289 (1999)
166. T.Moriya, H.Enomoto. *Polym. Degrad. Stab.*, **65**, 373 (1999)
167. Y.Park, J.N.Hool, C.W.Curtis, C.B.Roberts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 756 (2001)
168. M.Gotoa, T.Nada, A.Ogata, A.Kodama, T.Hirose. *J. Supercrit. Fluids*, **13**, 277 (1998)
169. F.-M.Jina, A.Kishita, T.Moriya, H.Enomoto. *J. Supercrit. Fluids*, **19**, 251 (2001)
170. A.Shanableh. *Water Res.*, **34**, 945 (2000)
171. F.J.Rivas, O.Gimeno, J.R.Portela, E.M.DelaOssa, F.J.Beltran. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 3670 (2001)
172. A.T.Quitain, N.Sato, H.Daimon, K.Fujie. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 5885 (2001)
173. T.Sako, T.Sugeta, K.Otake, M.Sato, M.Tsugumi, T.Hiaki, M.Hongo. *J. Chem. Eng. Jpn.*, **30**, 744 (1997)
174. H.Schmieder, J.Abeln, N.Boukis, E.Dinjus, A.Kruse, M.Kluth, G.Petrich, E.Sadri, M.Schacht. *J. Supercrit. Fluids*, **17**, 145 (2000)
175. Y.Matsumura, H.Nonaka, H.Yokura, A.Tsutsumi, K.Yoshida. *Fuel*, **78**, 1049 (1999)
176. I.-G.Lee, M.-S.Kim, S.-K.Ihm. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 1182 (2002)
177. L.S.Cohen, D.Jensen, G.Lee, D.W.Ordway. *Waste Management*, **18**, 539 (1998)
178. T.Minowa, F.Zhen, T.Ogi. *J. Supercrit. Fluids*, **13**, 253 (1998)
179. S.Saka, T.Ueno. *Cellulose*, **6**, 177 (1999)
180. M.Sasaki, B.Kabyemela, R.Malaluan, S.Hirose, N.Takeda, T.Adschiri, K.Arai. *J. Supercrit. Fluids*, **13**, 261 (1998)
181. B.M.Kabyemela, T.Adschiri, R.M.Malaluan, K.Arai. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1552 (1997)
182. B.M.Kabyemela, M.Takigawa, T.Adschiri, R.M.Malaluan, K.Arai. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 357 (1998)
183. L.T.Boock, C.Lamarca, M.T.Klein. *Endeavour*, **17**, 180 (1993)
184. P.C.DellOrco, E.F.Gloya, S.Buelow. *ACS Symp. Ser.*, **514**, 314 (1993)
185. Y.-J.Huang, H.P.Wang, C.-T.Li, Y.-C.Chien. *Chemosphere*, **40**, 347 (2000)
186. R.L.Smith, P.Atmaji, Y.Hakuta, M.Kawaguchi, T.Adschiri, K.Arai. *J. Supercrit. Fluids*, **11**, 103 (1997)
187. S.N.V.K.Aki, M.A.Abraham. *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 3533 (1999)
188. S.N.V.K.Aki, M.A.Abraham. *ACS Symp. Ser.*, **670**, 232 (1997)
189. S.Aki, M.A.Abraham. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 358 (1999)
190. K.S.Lin, H.P.Wang, Y.W.Yang. *Chem. Lett.*, **12**, 1203 (1998)
191. Z.Y.Ding, L.X.Li, D.Wade, E.F.Gloya. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 1707 (1998)
192. D.A.Patterson, I.S.Metcalf, F.Xiong, A.G.Livingston. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 5507 (2001)
193. T.Yoshida, Y.Matsumura. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 5469 (2001)
194. Y.Yang, B.Li. *Anal. Chem.*, **71**, 1491 (1999)
195. M.S.S.Curren, J.W.King. *Anal. Chem.*, **73**, 740 (2001)
196. V.Fernandez-Perez, M.D.L.Castro. *J. Chromatogr. A*, **902**, 357 (2000)
197. X.Chaudot, A.Tambute, M.Caude. *J. Chromatogr. A*, **866**, 231 (2000)
198. B.Li, Y.Yang, Y.Gan, C.D.Eaton, P.He, A.D.Jones. *J. Chromatogr. A*, **873**, 175 (2000)
199. H.A.Клюев, В.С.Сойфер, А.А.Шелепчиков, Б.А.Руденко. *Экологическая химия*, **8**, 246 (1999)
200. F.Salvador, C.S.Jimenez. *Carbon*, **34**, 511 (1996)
201. G.L.Bakker, D.W.Hess. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 284 (1998)
202. B.M.Vogelaar, M.Makkee, J.A.Moulijn. *Fuel Process. Technol.*, **61**, 265 (1999)
203. H.Luik, L.Luik. *Energy Sources*, **23**, 449 (2001)
204. B.S.N.Murty, Y.V.L.Ravikumar, N.V.K.Dutt. *Fuel*, **76**, 165 (1997)
205. Y.Yang, M.Belghazi, A.Lagadec, D.J.Miller, S.B.Hawthorne. *J. Chromatogr. A*, **810**, 149 (1998)
206. Y.Matsumura, X.Xu, M.J.Antal. *Carbon*, **35**, 819 (1997)
207. M.M.Jimenez-Carmona, V.Fernandez-Perez, M.J.Gualda-Bueno, J.M.Cabanas-Espejo, M.D.LuqueDeCastro. *Anal. Chim. Acta*, **395**, 113 (1999)
208. S.B.Hawthorne, C.B.Grabanski, E.Martin, D.J.Miller. *J. Chromatogr. A*, **892**, 421 (2000)

WATER IN SUB- AND SUPERCRITICAL STATES AS A UNIVERSAL MEDIUM FOR CHEMICAL REACTIONS

A.A.Galkin, V.V.Lunin

Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University
 Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)939-4575

The results of studies of water properties in subcritical and supercritical states are generalised. The possibilities of using such water as a solvent, a reagent or a catalyst in chemical reactions are considered. Primary attention is devoted to characteristic features of experimental research under hydrothermal conditions. The prospects of using sub- and supercritical water in heterogeneous catalysis for the preparation of nanocrystalline materials with predictable properties and for the solution of environmental problems are discussed.

Bibliography — 208 references.

Received 14th September 2004