DEJAN SKALA[1]
JELENA KESIĆ[1,2]

[1]Tehnološko–metalurški fakultet, Beograd

[2]NIS-Jugopetrol, Beograd

PREGLEDNI RAD

661.7:542.9:66.094.3:53.092

REAKCIJE U NATKRITIČNIM USLOVIMA – ANALIZA PROCESA KOJI UKLJUČUJU ORGANSKU SINTEZU I OKSIDACIJU ORGANSKIH JEDINJENJA

U radu se analiziraju dosadašnji rezultati ispitivanja hemijskih reakcija u uslovima kada se reakciona smeša, bilo da se radi o reaktantima ili glavnim komponentama koje ulaze u njen sastav, nalazi u natkritičnom stanju. Pored uticaja pritiska na konstantu brzine hemijske reakcije u oblasti kritičnih uslova, posebno su analizirani procesi koji uključuju korišćenje natkritičnih fluida u cilju izdvajanja nekih jedinjenja iz složenih smeša (ekstrakcije) ali i onih sinteza kod kojih se odvija katalitički proces (homogena, odnosno heterogena kataliza), katalitičkih procesa pri kojima dolazi do promene faza, procesa pri kojima se regeneriše heterogeni katalizator, reakcija oksidacije pomoću vodene pare koja se nalazi u ugušćenom (natkritičnom) stanju, procesa koji uključuju jonske, enantioselektivne, biokatalizovane ili reakcije polimerizacije.

Čiste materije mogu da se nalaze u čvrstom, tečnom ili gasovitom stanju. U grafiku zavisnosti temperatura–pritisak, koji označava uslove pod kojima se nalazi neka materija, oblasti koje odgovaraju stanjima čvrste, tečne ili gasovite faze razdvojene su krivama promene stanja koje se seku u tzv. trojnoj tački. Kriva isparavanja (kriva razdvajanja oblasti tečnog i gasovitog stanja) se završava (Slika 1) u kritičnoj tački kada se materija nalazi na uslovima kritične temperature i kritičnog pritiska (Tc, Pc). Ovo stanje se može dosta lako postići za većinu jedinjenja. Na uslovima temperature koja je viša od kritične (T > Tc) i pod pritiskom koji je veći od kritičnog (P > Pc) materija se nalazi u natkritičnom stanju ili stanju tzv. ugušćenog fluida.

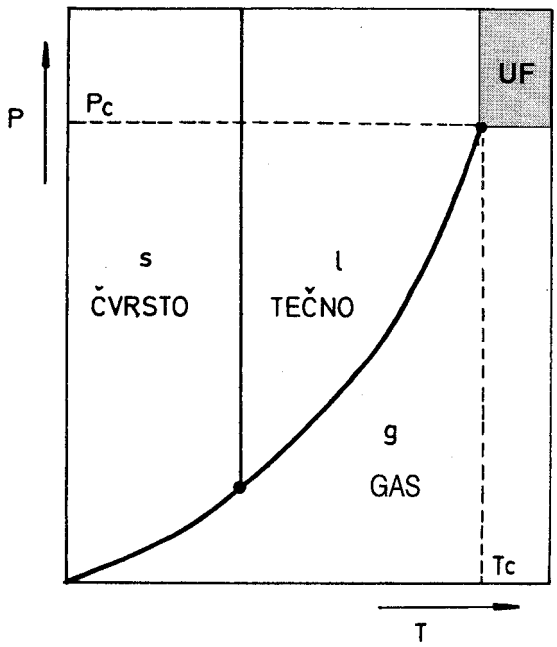
Za fluid koji se nalazi na temperaturi višoj od njegove kritične temperature se kaže da je u natkritičnom stanju kada ga više nije moguće vratiti u tečno stanje bez obzira koliko se povećava pritisak. Nasuprot tome fluid koji je na temperaturi nižoj od njegove kritične temperature biće u gasovitom ili tečnom stanju u zavisnosti od pritiska (Slika 1).

U tabeli 1 se navode podaci o kritičnim temperaturama i pritiscima za neka jedinjenja.

Tabela 1. Kritični uslovi za neka jedinjenja
Table 1. Critical conditions for some compounds

Fluid	Tc (K)	Pc (bar)
Voda	647.3	217.6
Ugljen dioksid	304.2	72.8
Etan	305.4	48.2
Etilen	282.4	49.7
Amonijak	405.6	111.3

Kada se fluid nalazi u ugušćenom stanju (natkritični fluid) ima neke osobine koje poseduju tečnosti i neke koje su karakteristične za gasove. Tako natkritični fluid ima relativno veliku gustinu koja je slična gustini tečnosti, a difuzivnost i viskoznost koja je reda veličine kao kod gasova. Takođe, ugušćeni fluid je karakterističan i po veoma malom površinskom naponu, što omogućava njegovo lako prodiranje u mikropore poroznih čvrstih materija. Viskoznost natkritičnog fluida može se u oblasti njegovog kritičnog stanja jednostavno menjati malim promenama pritiska i temperature. Stoga se može reći da natkritični fluidi pokazuju svojstva rastvarača sa promenljivim osobinama – odlični su rastvarači u natkritičnim uslovima, a loši u stanju komprimovanih gasova.



Slika 1. Grafik zavisnosti P–T za neku supstancu (UF - ugušćeni fluid)
Figure 1. P–T diagram for some substance (UF - supercritical fluid)

U okolini kritične tačke, sve osobine fluida koje zavise od gustine (dipolni momenat, dielektrična konstanta, indeks refrakcije, koeficijent fugaciteta, rastvorljivost)

Adresa autora: D. Skala, Tehnološko–metalurški fakultet, Karnegijeva 4, P. fah 494, YU–11001 Beograd
Rad primljen: Januar 30, 2000.
Rad prihvaćen: April 24, 2000.

postaju izrazite funkcije temperature i pritiska. Tako se dielektrična konstanta natkritičnih fluida kontinualno menja sa promenom gustine (povećanjem pritiska), a bez promene molekulske strukture rastvarača.

UTICAJ PRITISKA NA KONSTANTU BRZINE

Uticaj pritiska na konstantu brzine posebno je izražen u blizini natkritične tačke. U zavisnosti od toga kako se analizira brzina hemijske reakcije, odnosno njena zavisnost od koncentracije reagujućih komponenata ili njena zavisnost od molskih udela, mogu se uočiti određene razlike u analizi promene konstante brzine sa pritiskom.

Promena brzine sa pritiskom se može objasniti na osnovu *teorije prelaznog stanja*.

Tako se za reakciju između dva reaktanta A i B, ukoliko se pretpostavi da dolazi do stvaranja u prvoj fazi do ravnotežnog kompleksa M*, odnosno prelaznog stanja:

$$A + B \Leftrightarrow M^* \rightarrow P \text{ (proizvod)}$$

može definisati brzina reakcije kao brzina nastajanja proizvoda iz prelaznog stanja sledećom jednačinom:

$$r = dC_P/dt = -dC_A/dt = k\,(k_BT/h)C_{M^*} = \\ = k\,(k_BT/h)\,K_cC_AC_B$$

gde su:

k_B – Boltzman–ova konstanta;

h – Planck–ova konstanta;

K_c – konstanta ravnoteže izražena na osnovu koncentracija jedinjenja koja su u ravnoteži

$$K_c = C_{M^*}/C_AC_B = 1/\rho(Ka/K\gamma)$$

Ka – ravnotežna konstanta izražena pomoću aktivnosti

$K\gamma$ – ravnotežna konstanta definisana kao odnos koeficijenata fugaciteta komponenata koje su u ravnoteži

ρ – gustina reakcione smeše;

T – temperatura

Konstanta brzine reakcije k_c je definisana kao:

$$k_c = k \cdot (1/\rho) \cdot (k_BT/h) \cdot (Ka/K\gamma)$$

Kada se brzina reakcije izražava u funkciji koncentracije reaktanata, sledi da je:

$$r = k_c \cdot C_A \cdot C_B = k \cdot (1/\rho) \cdot (k_BT/h) \cdot (Ka/K\gamma) \cdot C_A \cdot C_B$$

Ako se brzina reakcije izrazi u funkciji molskih udela reaktanata:

$$r_x = r/\rho = -dx_A/dt = k \cdot (k_BT/h) \cdot (Ka/K\gamma) \cdot x_A \cdot x_B = \\ = k_x \cdot x_A \cdot x_B$$

Zavisnost konstante brzine k_x od pritiska je data jednačinom:

$$(\delta \ln k_x/\delta P)_T = -\Delta V^*/RT = -(V_{M^*} - V_A - V_B)/RT$$

gde su V_A, V_B, V_{M^*} parcijalne molske zapremine reaktanata (A i B) i kompleksa M*, a ΔV^* promena parcijalnih molskih zapremina ulsed hemijske reakcije nastajanja aktivnog kompleksa ili aktivaciona zapremina.

U blizini kritične tačke parcijalne molske zapremine komponenata dobijaju veliku negativnu vrednost pa aktivaciona zapremina može biti pozitivna ili negativna, u zavisnosti od veličine parcijalnih molskih zapremina svih komponenata (A, B i M*) u reakcionoj smeši. Ako je vrednost aktivacione zapremine pozitivna, reakcija će biti usporena sa povećanjem pritiska, tj. konstanta brzine reakcije opada sa povećanjem pritiska, i obrnuto, kada aktivaciona zapremina ima negativnu vrednost, konstanta brzine reakcije raste sa povećanjem pritiska.

Teorijom prelaznog stanja se može objasniti i uticaj pritiska na selektivnost reakcije. U slučaju kada se istovremeno u reakcionoj smeši odigravaju dve reakcije, na primer reakcije u kojima nstaju dva izomera, para– i meta–substituirani izomer, selektivnost je definisana jednačinom:

$$-RT(\delta \ln(k_{para}/k_{meta})/\delta P)_T = \\ = -RT(\delta \ln S/\delta P)_T = V_{M^*,para} - V_{M^*,meta}$$

V_{M^*} – parcijalna molska zapremina prelaznog stanja

Ove parcijalne molske zapremine prelaznog stanja su vrlo bliske parcijalnim molskim zapreminama samih izomera. Iz ovoga sledi da će pritisak uticati na selektivnost reakcije ako je, i samo ako je, značajna razlika parcijalnih molskih zapremina izomera.

PODELA REAKCIJA

Natkritični fluid može da bude:

– reaktant koji učestvuje u reakciji;

– medijum–rastvarač u kome su rastvoreni reaktanti, proizvod(i) i katalizator, kako bi se reakcija izvodila u homogenoj fazi;

– medijum u kome se jedan ili više proizvoda hemijske reakcije slabo rastvara, što omogućava njihovo potpuno ili selektivno izdvajanje iz reakcione smeše postepenim promenama pritiska i temperature.

Tokom 80–tih godina u nekoliko preglednih radova izučavani su efekti uticaja pritiska i ugušćenog stanja fluida na brzinu hemijskih reakcija. Tako su Williams (*Chem. Eng. Sci.* 36 (1981) 1769), Subramaniam i McHugh (*Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 25 (1986) 1), McHugh i Krukonis ("*Supercritical Fluid Extraction – Principles and Practice*", Buterworth, Stoneham, MA, 1986) i Skala (*Hem. Ind.* 43 (1989) 423) reakcije u natkritičnim uslovima sistematizovali u pet osnovnih kategorija:

(I) Reakcije pirolize u natkritičnim uslovima koje, za razliku od klasičnih načina pirolize, imaju svoje prednosti:

– niža temperatura na kojim se može realizovati proces pirolize;

– sprečeno koksovanje čime se povećava prinos i selektivnost;

– uprošćeno izdvajanje proizvoda.

(II) Heterogene katalizovane reakcije, sa omogućenom regeneracijom katalizatora u natkritičnim uslovima,

a samim tim i smanjenom brzinom deaktivacije katalizatora.

(III) Reakcije u natkritičnim fluidima koje zavise od viskoznosti reakcione smeše.

(IV) Reakcije u natkritičnim fluidima gde je omogućen jednostavan i efikasan način separacije proizvoda iz reakcione smeše.

(V) Reakcije sa čistim reaktantom u natkritičnom stanju čime se utiče na povećanje brzine procesa i ostvarenje željene selektivnosti (polimerizacija etilena, propilena).

Međutim, danas su mogućnosti primene natkritičnih fluida toliko velike da se nameće potreba za proširivanje pa čak i prevazilaženje ovakve sistematizacije. Istraživačke aktivnosti u oblasti natkritičnih fluida su stimulisane velikim brojem mogućnosti komercijalne primene natkritičnih fluida. Ipak, za razliku od primene natkritičnih fluida u procesu separacije složenih smeša (natkritične ekstrakcije u industrijskim razmerama), posebno za izdvajanje pojedinih komponenata iz sirovina biljnog porekla (ekstrakcija kofeina iz kafe i čaja, aromatičnih i začinskih komponenti iz bibera, peršuna, žalfije, kamilice itd.), primena u ostalim oblastima hemije i katalize je i dalje na nivou laboratorijskih i/ili poluindustrijskih istraživanja.

Izvođenjem hemijskih reakcija u natkritičnim uslovima moguće je:

– poboljšati rastvorljivost komponenata i katalizatora (moguće je reakciju koja je na normalnim uslovima heterogena prevesti u reakciju u homogenoj sredini odnosno sredini ugušćenog–natkritičnog stanja fluida);

– uticati na brzinu reakcije preko efekata temperature i pritiska;

– uticati na promenu ravnotežnog sastava u cilju favorizovanja nastajanja željenog proizvoda;

– povećati selektivnost i prinos;

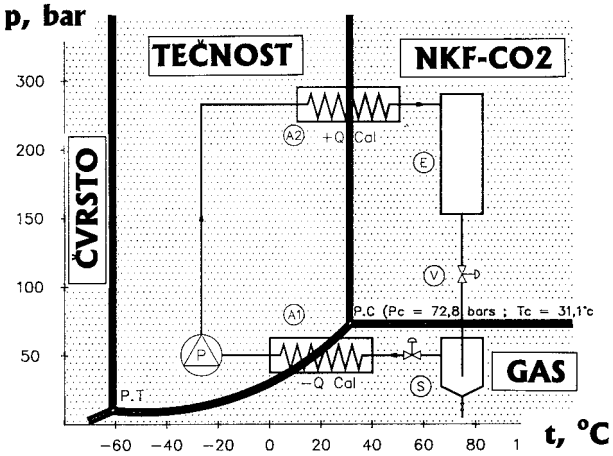
– smanjiti uticaj brzine prenosa mase u reakcijama koje su praćene sa odgovarajućim difuzionim ograničenjima;

– umanjiti brzinu deaktivacije heterogenih katalizatora (npr. smanjenjem brzine sporednih reakcija koksovanja i ekstrakcijom kontaminanata i prljavština koji bi blokirali aktivne centre katalizatora);

– poboljšati separaciju proizvoda koji nastaje tokom reakcije.

KORIŠĆENJE NATKRITIČNIH FLUIDA

U prvoj fazi razvoja procesa koji uključuju natkritične fluide i njihove primene u industrijskim uslovima sva pažnja je bila usmerena na procese ekstrakcije u cilju izdvajanja vrednih i veoma skupih prirodnih jedinjenja. Osnovna prednost natkritične ekstrakcije je u tome što je u mnogim slučajevima klasičan rastvarač (npr. različiti niži i viši alkani, alkoholi, hlorovani ugljovodnici), koji je vrlo često otrovan, zapaljiv i štetan za čovečiji organizam i životnu sredinu, zamenjen sa benignim–netoksičnim, nezapaljivim, relativno jeftinim ekstragensom kao što je ugušćen ugljen dioksid ili ugušćena vodena para. Ova oblast primene natkritičnih fluida je posebno značajna



Slika 2. Operativni uslovi rada ekstrakcije sa ugušćenim CO_2
Figure 2. Extraction conditions (extraction and separation) in the case of SFE - CO_2

za prehrambenu i farmaceutsku industriju gde je strogo regulisana i često zabranjena upotreba i najmanjih količina toksičnih rastvarača.

Velika prednost ekstrakcije u natkritičnim uslovima (Supercritical Fluid Extraction, SFE) je mogućnost da se rastvorak veoma lako izdvoji iz natkritične faze jednostavnim promenama pritiska ili temperature (Slika 2). Naime, duž kritične izoterme za ugušćen fluid (rastvarač), samo malo smanjenje pritiska dovodi do velikog smanjenja gustine, a kako je sposobnost rastvaranja (ekstrakcije) povezana sa gustinom rastvarača, postupak može da se izvodi tako da se rastvorak ekstrahuje kada fluid u natkritičnom stanju ima veću gustinu, a da se odvoji od rastvarača promenom pritiska i temperature, odnosno pri uslovima njegove male gustine (Slika 2).

Još jedna od interesantnih oblasti primene je korišćenje natkritične ekstrakcije umesto destilacije kod prerade teških nafti ili pojedinih frakcija nafti (npr. kod obrade korišćenih motornih ulja). U poređenju sa destilatima, pri istom prinosu, ekstrakti imaju manju aromatičnost, indeks prelamanja, sadržaj sumpora i viskoznost, a istovremeno širi interval temperature ključanja.

Tako se destilacija i ekstrakcija sa ugušćenim fluidima u kombinaciji mogu uspešno primeniti imajući u vidu da se:

– destilacijom složena smeša razdvaja prema fizičkom parametru "temperaturi ključanja" i da dobijene frakcije sadrže proizvode različite hemijske strukture;

– ekstrakcijom izdvajaju jedinjenja prema hemijskim karakteristikama pojedinih jedinjenja kao što su polarnost, aromatičnost itd., pri čemu izdvojene frakcije imaju relativno širok interval ključanja.

Kada se kao ugušćeni medijum koristi vodena para (u sub– i natkritičnom stanju), često pored procesa ekstrakcije (fizičke separacije) dolazi i do drugih reakcija. Tako se, u slučaju da je vodena para istovremeno reaktant ili medijum, menja reakcioni mehanizam od heterolitičkog (jonskog) do homolitičkog (slobodni radikali) sa promenom gustine vodene pare od vrednosti ka-

rakteristične za tečnost (subkritična oblast) do vrednosti koje odgovaraju gasovitom stanju (natkritična oblast). Promena dielektrične konstante vodene pare sa promenom pritiska u natkritičnoj oblasti kao i jačine vodoničnih veza u blizini kritične tačke rezultuje specifičnim osobinama kao što je potpuna mešljivost većine organskih supstanci sa ugušćenom vodenom parom i slabo rastvaranje elektrolita (soli) u ugušćenoj vodenoj pari.

Dosadašnja ispitivanja su pokazala, da se uvećava brzina mnogih hemijskih reakcija u kojima učestvuju organska jedinjenja u sub– i natkritičnoj oblasti stanja vodene pare, tako što na nižim temperaturama dominira jonska reakcija u odnosu na termolitičku, kao i da se na temperaturama koje su karakteristične za ugušćeno stanje vodene pare mnoge reakcije odigravaju prema mehanizmu koji uključuje postojanje slobodnih radikala. Takođe, vodena para u svom ugušćenom stanju, može da bude efikasan kiseli ili bazni katalizator.

HOMOGENA KATALIZA (ORGANOMETALNE REAKCIJE)

Natkritični fluid je veoma efikasan medijum za organometalne reakcije. Rathke [1] je ukazao na prednost korišćenja natkritičnog CO2 u katalizovanoj reakciji konverzije alkena u aldehide koja se zasniva na uvođenju radikala HCO u prisustvu dikobalt–oktakarbonil katalizatora, alkena, CO i vodonika. Naime, pokazalo se da je rastvaranje vodonika znatno bolje u natkritičnom ugljen–dioksidu, nego u do tada korišćenom heptanu ili vodi, što poveđćava efikasnost (prinos) i brzinu procesa. Natkritični CO_2 kao medijum ne zahteva "pobuđivanje", a kontrolisanom dekompresijom se lako odvaja katalizator od proizvoda.

Drugi istraživači su svoju pažnju usmerili na ispitivanju moguućnosti da se natkritični CO_2 koristi kao reaktant koji će efikasno reagovati sa vodonikom ili odgovarajućim organskim jedinjenjem. Jessop i saranici [2] su pokazali da se pod natkritičnim uslovima može dobiti mravlja kiselina (HCOOH) hidrogenovanjem CO_2 u prisustvu rutenijum(II)–fosfin katalizatora (Ru(II)–R_3P). Pokazano je da je početna brzina ove reakcije znatno veća nego kada se koriste konvencionalni tečni organski rastvarači, a oko pet puta je veća nego slična sinteza u vodi.

Razmatrana je i primena natkritičnog CO_2 u fotohemijskoj aktivaciji C–H veza korišćenjem organskog kompleksa sa iridijumom. Pokazalo se da je veoma teško naći odgovarajući rastvarač za ovaj tip reakcije pošto većina konvencionalnih rastvarača sadrže C–H vezu. Jobling i sar. [3] su ukazali da natkritični ugljen–dioksid, inače potpuno inertan u reakcionim uslovima, omogućava aktiviranje etana.

Feng i saradnici [4] su koristili homogene katalizatore sa prelaznim metalima za selektivnu oksidaciju olefina.

Reetz i sar. [5] su uspeli da izvedu sintezu tetrasupstituiranog pirona u reakciji ciklizacije alkena, uvođenjem ugljen–dioksida u prisustvu Ni–kompleksa.

Hitzler i Poliakoff [6] su fundamentalnim izučavanjima najviše doprineli razvoju procesa hidrogenovanja organskih jedinjenja. Ovi radovi su od velikog značaja jer proces hidrogenovanja ima veliki industrijski značaj. Gasoviti H_2 ima relativno malu rastvorljivost u konvencionalnim organskim rastvaračima, što predstavlja značajna ograničenja u reakcijama adicije H_2 na substratu. Međutim, u natkritičnim fluidima, kao što su natkritični CO_2 ili natkritični propan, vodonik je potpuno mešljiv. Prednosti hidrogenovanja u natkritičnim fluidima su sledeće:

– reakcija nije ograničena efektima prenosa mase;

– fluid ima dobre termičke osobine;

– natkritični fluid omogućava bolju kontrolu nego kad se radi konvencionalno hidrogenovanje;

– reakcije se izvode sa visokim prinosima.

Većina reakcionih parametara (temperatura, pritisak, protok, koncentracija vodonika) mogu se nezavisno jedan od drugog kontrolisati. Ovo obezbeđuje optimizaciju operativnih uslova u cilju dobijanja visoke selektivnosti za određene proizvode u reakcijama gde je moguće dobiti nekoliko različitih proizvoda. U natkritičnim uslovima se može hidrogenovati veliki broj organskih funkcionalnih grupa i to uz visoku selektivnost i prinose.

Devetta i sar. [34] su ispitivali kinetiku višefazne reakcije katalitičkog hidrogenovanja nezasićenih ketona u natkritičnom CO_2. Kao katalizator je korišćen Pd/Al_2O_3. Reakcija hidrogenovanja se izvodi u dva koraka, gde je međuproizvod delimično hidrogenovan izomer (sa jednom hidrogenovanom vezom). Prvi stupanj reakcije se dobro opisuje Lengmuir–Hinshelwood–ovom kinetikom i izuzetno je brz. Drugi stupanj se najbolje opisuje Eley–Rideal–ovim mehanizmom, koji uključuje disocijativnu, temperaturno zavisnu adsorpciju vodonika. Zanemarljiv je otpor prenosu mase, a konstanta brzine ne zavisi od pritiska.

HETEROGENA KATALIZA

Tiltscher i sar. [7] su ispitivali katalitičku izomerizaciju 1–heksana i disproporcionisanje 1,4–diizopropilbenzena u tečnoj i gasovitoj ali i u fazi ugušćenog–natkritičnog fluida. Značajan je uticaj pritiska i temperature na katalitičku aktivnost u natkritičnoj oblasti.

Collins i sar. [8] su uočili pojačanu selektivnost p–ksilena u blizini kritične tačke pri disproporcionisanju toluena u prisustvu zeolitnog katalizatora.

Fan i sar. [9] su proučavali Fischer–Tropsch sintezu za dobijanje tečnih ugljovodonika iz sintetskog gasa (CO i H_2) sa kobalt, gvožđem ili rutenijumom kao katalizatorom uz korišćenje natkritičnog fluida kao rastvarača. Uočili su značajno uvećanje brzine prenosa toplote i efikasno uklanjanje proizvoda iz pora katalizatora, čime se značajno kontroliše hidrogenovanje primarnih olefinskih proizvoda.

Heterogena kataliza sa faznom promenom

Dillow i sar. [10] su pokazali da je moguće izvesti katalitičku reakciju sa faznom promenom u natkritičnom fluidu (CO_2), i da je moguće kvantitativno opisati jednu takvu reakciju. Uočeno je nukleofilno pomeranje na benzil hloridu izazvano bromidnim jonom iz tetraheptil–amonijum–bromida kao katalizatora i acetona kao kosolventa. Kosolvent je korišćen da bi se poboljšala rastvorljivost katalizator/anjon kompleksa u natkritičnom CO_2. Eksperiment je pokazao da sa smanjenjem pritiska raste konstanta brzine reakcije, što je objašnjeno velikom vrednošću parcijalne molske zapremine rastvora kada se radi sa natkritičnim fluidom (nekoliko litara po molu). Uticaj pritiska na brzinu reakcije je opisan teorijom prelaznog stanja. Pokazano je da u odsustvu katalizatora ne dolazi do reakcije sa faznom promenom. Utvrđeno je da na brzinu ove reakcije utiču: otpor za prenos mase, vrsta i sastav katalizatora, temperatura i pritisak.

REGENERACIJA HETEROGENIH KATALIZATORA

Tiltscher i Hofmann [11] su ukazali na mogućnost korišćenja natkritičnog fluida da bi se sprečila ili umanjila deaktivacija katalizatora koja nastaje usled reakcija koksovanja, ili prisustva nekih nečistoća odnosno otrova za katalizator. Primećeno je da se sva jedinjenja ili primese koje izazivaju uvećanu brzinu deaktivacije katalizatora rastvaraju u natkritičnom fluidu i da se uvećava prenos mase u porama katalizatora (u odnosu na do tada korišćene tečne rastvore), što omogućava da se uveća katalitička aktivnost katalizatora, a takođe i da se ubrza regeneracija *in situ* deaktiviranog katalizatora.

U preglednom radu Savage i sar. [12] ukazuje se na mogućnost efikasnog uklanjanja prekursora stvaranja koksa na katalizatoru, pre nego što isti izreaguju i nagrade stabilnija jedinjenja ugljenika većih molskih masa.

Ginosar i Subramaniam [13] su uočili da postoje optimalni uslovi sinteze u natkritičnoj oblasti pri kojima se minimizira brzina deaktivacije u poroznim katalizatorima.

REAKCIJE OKSIDACIJE

Ove reakcije su od posebnog značaja za primenu u industrijskim uslovima. One se najčešće izvode u prisustvu heterogenih katalizatora u gasovitoj ili tečnoj fazi. Pri tome su često veoma značajna difuziona ograničenja, što je praćeno malim konverzijama rektanta i slabe selektivnosti. Korišćenjem natkritičnog fluida znatno se poboljšavaju uslovi za izvođenje ovih reakcija: smanjuje se difuziono ograničenje naročito u uslovima kada se oksidacija izvodi u tečnoj fazi, a postoji i mogućnost da se reakcija oksidacije realizuje u homogenoj sredini ako se za oksidaciju upotrebe organometalni katalizatori koji se dobro rastvaraju u natkritičnom fluidu.

Veliki broj reakcija oksidacije se izvodi u uslovima natkritične vodene pare (SCWO), zbog prednosti koje nudi ovakav postupak, a koje potiču od osobina natkritične vodene pare.

Osobine vodene pare u natkritičnim uslovima

Vrednosti kritičnog pritiska i temperature za vodu su Pc = 22.1 MPa, Tc = 374°C. Sa povišenjem temperature tečnost ima sve manju gustinu, usled efekta termičkog širenja. Iznad 380°C pa sve do 410°C, pod odgovarajućim pritiskom, gustina vode se vrlo brzo smanjuje. Na temperaturi iznad 410°C smanjuje se brzina promene gustine vode. Sa smanjenjem gustine vodene faze smanjuju se i njene dielektrične osobine. Natkritična vodena para ili tzv. ugušćeno stanje vodene pare ima osobine slične fluidima u kojima se rastvaraju nepolarna jedinjenja. U natkritičnoj vodi se dobro rastvaraju organska jedinjenja, a slabo neorganska. Jaki elektroliti se ponašaju kao slabi. Kiseonik se rastvara u natkritičnoj vodenoj pari u skoro svim proporcijama. U natkritičnoj vodi (odnosno pari) znatno je smanjen broj vodoničnih veza, što utiče na moć rastvaranja ovakvog fluida. Što je gustina natkritične vodene pare manja vodonične veze su slabije.

Većina eksperimenata oksidacije u oblasti natkritičnog stanja vodene pare ispitivana je na temperaturama 400–650°C i pod pritiskom većim od 22.1 MPa. Ono što je mnoge istraživače posebno interesovalo i izučavano je:

– kinetika i mehanizam procesa oksidacije;

– uticaj različitih primenjenih katalizatora;

– korozija u uređajima za SCWO;

– način rukovanja čvrstim materijama koje nastaju obradom opasnog otpada u natkritičnim uslovima.

U natkritičnoj vodenoj oksidaciji koriste se umerene temperature tako da ne dolazi do nastajanja korozivnih gasova (npr. oksida sumpora i azota). Povećanom gustinom vodene pare može se u nekim slučajevima umanjiti stepen konverzije supstance koja se razlaže oksidativnim putem te je proizvode oksidacije neophodno detaljno ispitati pre nego što se isti odlože kao otpad. Dobrim balansiranjem organskog sadržaja u polaznoj reakcionoj smeši i oslobođene toplote u procesu oksidacije, moguće je koristiti toplotu nastalu u reakciji oksidacije za predgrevanje napojne smeše, što obezbeđuje samo–održavajući režim rada sistema i smanjenje utroška energije. Ono što se javlja kao glavni nedostatak procesa SCWO je veoma izražena korozija uređaja, prljanje reaktora i ograničenja u pogledu njegovih dimenzija.

Tester i sar. [14] su u preglednom radu naveli listu 78 organskih materija i 24 vrsta složenog otpada, koji se mogu uspešno razgraditi korišćenjem MODAR SCWO procesa.

Skala [15] je u tabelarnom pregledu nekih procesa SCWO i koristeći se ovakvim pristupom u ovom radu se, na sličan način u Tabeli 2 analiziraju različiti procesi SCWO.

Tabela 2. Pregled SCWO procesa

Autor/godina	Ispitivana materija	Efekat SCWO	Uslovi	Napomena
Thomason et al. (1990)	NH_3 (različiti otpadni materijal kao polaz)	100%	610°C	Ispitivan uticaj drugih prisutnih materija na oksidaciju NH_3.
Webley et al. (1990)	otpadne materije čovečijeg organizma			
Thornton & Savage (1990,1992) Thornton (1991)	fenol		300–420°C 19–28 MPa	Reakcija zavisi od pritiska. Reakcija je prvog reda u odnosu na fenol, a 0.5 reda u odnosu na kiseonik. Neki proizvodi su toksični i veoma štetni.
Lee & Gloyna (1990b)	sirćetna kiselina 2,4–dihlorfenol		400–500°C	Korišćenjem H_2O_2 kao oksidacionog sredstva znatno se povećava brzina oksidacije u odnosu na oksidaciju samo sa kiseonikom.
Jin et al. (1990, 1992)	1,4–dihlorbenzen			
Lee et al. (1991)	piridin i druge otpadne materije			
Webley & Tester (1991)	CH_4, MeOH			
Shanableh & Gloyna (1991)	fenol, nitrofenol, 2,4dimetil-fenol, 2,4–nitrobenzen, sirćetna kiselina			
Martino & Savage (1991)	Substituirani fenoli (hidroksi–, metoksi–, nitro–)		460°C 25.3 MPa	Substituirani fenoli se brže oksiduju od fenola
Dixon & Abraham (1992)	CH_4		kat. Cr_2O_3	Prisustvo H_2O_2 uvećava prinos proizvoda (MeOH) ali smanjuje konverziju; Negativan red reakcije u odnosu na kiseonik.
Killilea et al. (1992)	NH_3 (urea kao polaz)	99.9%	690°C	
Lee & Gloyna (1992)	acetamid			
Tsao et al. (1992)	benzaldehid, benziliden, benzilamin, benzoil alkohol, benzoeva kiselina			Red reakcije u odnosu na organska jedinjenja je 1, a u odnosu na kiseonik je nula.
Suzuki et al. (1992)	urea i hlor–organska jedinjenja			
Li et al. (1992, 1993)	organska jed. (fenol, o–hlorofenol)			Ispitivanje kinetike formiranja CO_2
Houser et al. (1993)	benzaldehid			Ispitivanje načina uklanjanja heteroatoma iz organskih jedinjenja.
Crain et al. (1993)	piridin i druge opasne materije			
Chang et al. (1993)	sirćetna kiselina sa natrijum–permanganatom			
Gopalan & Savage (1995)	fenol		420–480°C 250 atm. 10 sec	Glavni proizvodi su CO i CO_2; Oksidacija ide preko nastajanja i razgradnje dimera, mehanizmom slobodnih radikala.
Downey et al. (1995)	bojni i nervni otrovi		450–550°C 16–29 sec 15–71 min	Tečni produkti: fluoridi, fosfati, aceton; Gasoviti produkti: CH_4; H_2 i CO_2 nije moguće detektovati.
	GB	>99.99%		
	VX			Tečni produkti: acetati, fosfati, sulfati, aceton, NH_3; Gasoviti produkti: N_2O i malo NO_x i SO_x; H_2 i CO_2 nije moguće detektovati.
	iperit	>99.99%		Tečni produkti: acetati, formijati, sulfati; Gasoviti produkti: SO_x i CO, a ispod 450°C nastaju H_2 i etilen.
Swallow et al. (1995)	metilenhlorid (CH_2Cl_2)	26±9 % ÷ 99.9±0.1 %	450–600°C 246 bara 4–9 sec	Koncentracija O_2 ne utiče na brzinu razgradnje molekula metilenhlorida; Glavni proizvodi razgradnje: CO, CO_2, HCHO, CH_3OH, HCl, H_2
Ding et al. (1995)	aromatski ugljovodonici (fenol, benzen, 1,3–dihlorbenzen)		390–460°C 238 atm.	Ispitivanje uticaja katalizatora (MnO_2/CeO_2, V_2O_5/Al_2O_3, Cr_2O_3/Al_2O_3); Korišćenjem katalizatora se povećava selektivnost nastajanja glavnog proizvoda; MnO_2/CeO_2 je najstabilniji i sa najznačajnijom konverzijom; 1,3–dihlorbenzen se najteže oksidiše.

Autor/godina	Ispitivana materija	Efekat SCWO	Uslovi	Napomena
Abraham et al. (1996)	čvrste čestice (celuloza)		340–400°C > 22 MPa	Procena uticaja veličine čvrstih čestica na reakcionu kinetiku; Višak kiseonika i visok pritisak ne utiču značajno na brzinu reakcije.
Rice et al. (1996)	metanol (međuproizvod je formaldehid) izopropil–alkohol (međuproizvod je aceton)		440–500°C 24.1 MPa 400–480°C ~24.4 MPa	in–situ Ramanova spektroskopija omogućava simultano merenje apsolutnih koncentracija reaktanata, međuprodukata i produkata; Zahvaljujući optičkom pristupu moguće je pratiti reakciju duž celog reaktora;
Antal et al. (1996)	glicerol, glukoza različiti org. otpadi	~100%	600°C 34.5 MPa	Ispitivana je katalizovana gasifikacija organskih jedinjenja u nadkritičnoj vodi; Katalizator: drveni ugalj i aktivni ugljenik.
Dubois et al. (1996)	radioaktivni otpadi (polistirenski (IER) ostatak)		380°C 25.5 MPa	Razgradnja polimera se dešava u dva koraka: hidroliza pa oksidacija; Proizvodi razgradnje su aromatska jedinjenja (benzoeva kiselina, acetofenon, benzaldehid), sirćetna kiselina, CO i CO_2.
Gloyna et al. (1996)	organska jedinjenja			Pregledni rad o katalizovanoj oksidaciji u nadkritičnoj vodi; Katalizovani procesi imaju veću brzinu oksidacije organskih jedinjenja i razgradnje sporednih proizvoda, niže temperature, manje vreme zadržavanja i optimizovane reakcione mehanizme u odnosu na nekatalizovane reakcije.
Krajnc & Levec (1997)	fenol	34–93%	400–440°C 230–250 bar 0.33–1.82 s	7.4mas% CuO, 9.0mas% CoO, 3.2mas% ZnO na poroznom cementnom nosaču; Lengmuir–Hinshelwood–ov kinetički model: ravnotežna adsorpcija fenola i disosovanog kiseonika na različitim aktivnim mestima, a potom bimolekulska površinska reakcija (limitirajući korak) između vrsta adsorbovanih na susednim aktivnim mestima; Međuproizvodi, adsorbovani na površini, koji se brzo oksiduju u kiseline male mol. težine, ukazuju na homogeno–heterogeni mehanizam slobodnih radikala.
Martino & Savage (1997)	CH_3– i CHO– substituirani fenoli		460°C 250 atm	Ispitivan je uticaj vremena zadržavanja i koncentracije fenolnih jedinjenja i kiseonika na brzinu reakcije
Gloyna et al. (1998)	NH_3		410–470°C 27.6 MPa < 1 sec	NH_3 je relativno stabilan u nadkritičnim uslovima i bez katalizatora se jako teško razgrađuje, sa katalizatorom je konverzija povećana za dva reda veličine; Data je kinetika i mehanizmi reakcije pri ispitivanju MnO_2/CeO_2 katalizatora; MnO_2/CeO_2 u nadkritičnim uslovima podleže fizičkim i hemijskim promenama
Rice & Croiset (1998)	alkoholi (metanol, etanol, 1–propanol)		24.5 MPa 430°C 480°C	Koncentracija međuproizvoda H_2O_2 je funkcija reakcionog vremena; Korišćenjem Ramanove spektroskopije moguće je izmeriti koncentraciju H_2O_2; Koncentracija H_2O_2 je veća pri oksidaciji etanola i 1–propanola nego pri oksidaciji metanola.
Zhang & Savage (1998)	fenol		380–430°C 250 atm	Katalizator je CARULITE 150, vrlo je stabilan i vrlo aktivan; Katalizovana oksidacija daje veću konverziju fenola i veću selektivnost nego nekatalizovana; Kinetika je prvog reda; Spoljašnji otpor prenosu mase ne utiče na kinetiku, a unutrašnji otpor prenosu mase utiče na reakcionu kinetiku.
Koda et al. (1998)	hidrohinon $C_6H_4(OH)_2$		683 K 24.5 MPa	Mali prinos CO_2 ukazuje na inhibitorsko ponašanje hidrohinona i/ili njegovih derivata, uprkos jako brzoj početnoj reakciji; Inhibitorsko dejstvo hidrohinona ukazuje da su SCWO procesi uglavnom lančane reakcije radikalskog tipa;
Tavlarides et al. (1999)	metanol		673–773 K 253 bar 3–50 sec	Oksidans je H_2O_2; a glavni proizvodi su CO i CO_2; Sveukupna reakcija ide kroz stupnjeve: $CH_3OH \rightarrow CO \rightarrow CO_2$, pri čemu je limitirajući korak nastajanje CO_2;
Goto et al. (1999)	otpadne vode		673–773 K 30 MPa	Ispitivanje reakcione kinetike; Korišćeni oksidans je H_2O_2;
Aki & Abraham (1999)	piridin		>370°C >24 MPa	Katalizatori: Pt/γ–Al_2O_3, MnO_2/γ–Al_2O_3, MnO_2/CeO_2; Mehanizam oksidacije piridina i red reakcije zavisi od vrste katalizatora; Pt–katalizatori su najefektivniji i favorizuju nastanak N_2O i nitratnih jona, dok MnO katalizatori favorizuju nastanak azota i nitratnih jona; Red reakcije za MnO katalizatore je 1, a za Pt–katalizatore je 2.
Tagaya et al. (1999)	fenolne smole	78–90%	523–703 K Ar atmosf.	Razgradnja fenolnih smola u atmosferi Argona ide do monomera; Voda je odličan rastvarač metilenskih mostova kojima su vezani aromatski prstenovi i zbog kojih smole imaju veliku termičku stabilnost.
Martino & Savage (1999)	etilenfenol hidroksiacetofenon		460°C 25.3 MPa	Substituirani fenoli se lakše oksiduju od fenola; Brzina oksidacije i selektivnost je funkcija vrste substituenta i mesta substitucije; Reaktivnost substituenta opada u nizu: orto > para > meta.

Autor/godina	Ispitivana materija	Efekat SCWO	Uslovi	Napomena
Martino &Savage (1999)	OCH_3–, NO_2–, CHO–substituirani fenoli, rezorcin ($C_6H_4(OH)_2$)		460°C 25.3 MPa	Na brzinu razgradnje utiču vrsta i lokacija substituenta; NO_2 substituirani fenoli reaguju znatno brže od CHO– i OCH_3–substituiranih fenola; o–izomer je uvek najreaktivniji; Ukupna brzina razgradnje: brzina=brzina$_{termoliza}$ + brzina$_{oksidacija}$; Red reakcije: 0.5–1
Bianchetta et al. (1999)	komponenta bojnih otrova metilfosfinska kiselina (MPA)		400–594°C 27.6 MPa 3–83 sec	Gasoviti proizvodi: CO_2, CO, CH_4; jedini tečni proizvod CH_3OH; Prisustvo NaOH dovodi do stvaranja soli u zoni predgrevanja ali to ne usporava oksidaciju MPA, i ne utiče na ukupnu efikasnost SCWO procesa pri uništavanju MPA.
Yu & Savage (1999)	fenol		380–420°C 219–300atm	Lengmuir–Hinshelwood–ov reakcioni model (Krajnc & Levec); MnO_2 ubrzava razgradnju fenola i nastajanje CO_2, ali ne utiče na selektivnost u odnosu na CO_2 ili fenolne dimere; Uloga katalizatora je povećanje brzine nastajanja fenoksi radikala koji potom reaguju u tečnoj fazi po istom mehanizmu kao i pri nekatalizovanoj oksidaciji fenola u nadkritičnim uslovima.
Oshima et al. (1999)	fenol		425°C 22.7–27.2MPa	Ispitivan je uticaj prenosa mase na brzinu reakcije; MnO_2 je katalizator koji ubrzava reakciju oksidacije fenola, iako na sveukupnu brzinu reakcije znatno utiče unutrašnji otpor prenosu mase; Negativan red reakcije u odnosu na vodu se objašnjava Legmuir–ovim reakcionim modelom, po kome voda inhibira adsorpciju fenola i kiseonika.
Goto et al. (1999)	otpadne vode (lipidi 10%, proteini 40%, ugljeni hidrati, lignini 17%, pepeo)		723–823 K oks. H_2O_2	Oksidacija NH_3 je najsporija reakcija u totalnom uništavanju organskih otpada; Koncentracija NH_3 je merena kao funkcija reakcionog vremena; Razgradnja NH_3 je od značaja za dizajn SCWO procesa; Na brzinu razgradnje NH_3 ne utiče brzina nastajanja NH_3.

Ostali procesi u subkritičnoj i nadkritičnoj vodi

Autor/godina	Ispitivana materija	Uslovi	Napomena
Holliday et al. (1997)	Biljna ulja	260–280°C 15–20 min.	Subkritična voda se može koristiti kao rastvarač i kao reaktant za hidrolizu triglicerida. Ako se reakcija izvodi na većim pritiscima i temperaturama dešava se razgradnja, piroliza i polimerizacija ulja i rezultujućih masnih kiselina. Nadkritični uslovi imaju tendenciju termičke razgradnja reaktanata i proizvoda.
Adschiri et al. (1998)	dibenzotiofen (DBT)	673 K 30 MPa $NiMo/Al_2O_3$	Uporedno izučavanje katalitičke hidrodesulfurizacije dibenzotiofena u različitim atmosferama; Pri parcijalnoj oksidaciji smeše DBT–heksilbenzen, čak i pri značajnoj količini O_2, dešava se hidrogenovanje DBT. Parcijalnom oksidacijom heksilbenzena dolazi do formiranja CO koji se potom konvertuje u hidrogenovane vrste u dvofaznoj reakciji pomeranja.
Arai et al. (1998)	celobioza	300–400°C 25–40 MPa 0.04–2 sec	Ispitivanje uticaja pritiska na selektivnost celobioznih proizvoda u nadkritičnim uslovima; Razgradnja celobioze ide preko hidrolize i pirolize međuproizvoda; Brzina pirolize celobioze opada sa pritiskom u nadkritičnim uslovima čime se povećava selektivnost u odnosu na hidrolizu. Uzrok je najverovatnije u rešetkastoj strukturi rastvarača oko tranzitnih vrsta.
Kabyemela et al. (1997,1999)	šećeri	573–673 K 25–40 MPa	Ispitivana je kinetika i mehanizam razgradnje glukoze, fruktoze, gliceraldehida u subkritičnim i nadkritičnim uslovima.
Dobrynkin et al. (1998)	azotna organska jedinjenja	433–523 K 0.5–5.0 MPa	WAO proces; Ispitivani katalizatori: $Co_3O_4/\gamma–Al_2O_3$, $Fe_2O_3/\gamma–Al_2O_3$, $Mn_2O_3/\gamma–Al_2O_3$, Zn–Fe–Mn–Al–O, $Pt/\gamma–Al_2O_3$, Ru/CeO_2, Ru/C; Najbolje karakteristike pokazao je Ru/C (visoku aktivnost i stabilnost); Nisu detektovani NOx i NH_3.
Đonlagić & Levec (1998)	razblaženi vodeni rastvori azotnih boja	190–230°C	WO proces; Korišćenjem katalizatora se dobijaju isti međuproizvodi kao i kod nekatalizovanog procesa, ali je prinos međuprodukata znatno manji što utiče na veću biorazgradivost konačnih proizvoda oksidacije; Sastav katalizatora: 42% CuO, 47% ZnO i 10% Al_2O_3.

Autor/godina	Ispitivana materija	Uslovi	Napomena
Font et al. (1998)	fenol	140°C 4.7 MPa	WO proces; Aktivni ugljenik koji je korišćen kao katalizator obezbeđuje znatnu početnu konverziju fenola (100%) koja nakon nekog vremena opada (48%); Aktivni ugljenik ipak pokazuje znatno bolje karakteristike od komercijalnog kat. (Cu0803); Kinetika oksidacije fenola je prvog reda.
Zhang & Chuang (1998)	crna alkalija (otpad drvne ind.)	433–463 K 1.5–2.2 MPa	WAO proces; Korišćeni katalizator: Pt–Pd–Ce/Al_2O_3; Katalizovana reakcija oksidacije počinje brzom reakcijom a zatim sledi sporii reakcioni stupanj; Bez katalizatora WAO jakih alkalija je spora i zahteva umerene reakcione uslove.
Abraham et al. (1998)	sirćetna kiselina	125–320°C 0.5–20 MPa	WAO proces; Korišćeni katalizator: Pt/ Al_2O_3 ; Brzina reakcije zavisi od protoka tečne faze; Korišćenjem WAO procesa se postiže znatna ušteda energije, s obzirom da su za reakciju potrebne znatno niže temperature.

REAKCIJE ADICIJE NA PRSTENU

Jedan veliki broj radova odnosi se na izučavanje Diels–Alder–ove reakcije cikloadicije u natkritičnoj oblasti. Diels–Alder–ova reakcija je bimolekulska reakcija koja se izvodi u jednom koraku preko pseudo–aromatskog prelaznog stanja. Ovaj tip reakcije se koristio za istraživanje uticaja pritiska na

– brzinu reakcije [16];

– stereoselektivnosti [17] i

– izomerizacije [18].

Thompson i sar. [19] su ispitivali Diels–Alder–ovu reakciju između antracena i 4–fenil–1,2,4–triazolin–3,5–diona u natkritičnom CO_2 na 40°C i pod pritiscima 75–216 bar. Utvrđeno je da konstanta brzine reakcije raste sa padom pritiska i u blizini kritičnog pritiska (73.8 bar) je 5–7 puta veća nego kad je pritisak iznad 120 bara. U blizini kritičnog pritiska za CO_2, konstanta brzine je veća nego što je izmereno kod tečnih rastvarača na istoj temperaturi čak i kad se radi o polarnim rastvaračima sa vodoničnim vezama (hloroform). Ovakvo ponašanje je uočeno i u radovima koje su Brennecke i sar. [20, 21] objavili tokom 1992 i 1994 godine, a objašnjeno je velikim negativnim vrednostima parcijalne molske zapremine reaktanata i prelaznog stanja u natkritičnim fluidima.

Knutson i sar. [22] su ispitivali Diels–Alder–ovu reakciju između anhidrida maleinske kiseline (MA) i 2,3–dimetil–1,3–butadiena (DMB) u natkritičnom propanu (Tc = 96.7°C, Pc = 42.5 bar) i to sa reaktivnim (višak DMB) i nereaktivnim (2,2,2–trifluoroetanol – TFE) kosolventima. Reakcija MA sa smešom reaktivni kosolvent DMB/natkritični propan ispitivana je na 100, 120 i 140°C. Tek na 140°C dolazi do uvećanja konstante brzine sa povećanjem pritiska. Na temperaturama 100 i 120°C nije bilo značajnijeg uticaja pritiska. Eksperimentalni rezultati se nisu slagali sa vrednostima aktivacione zapremine predviđene kubnom jednačinom stanja. Dodatak nereaktivnog kosolventa TFE nije značajno uticao na brzinu reakcije. Ove uočene anomalije mogu biti posledica uticaja specifične sredine (reaktivni kosolvent/pojačani rastvarač) ili mogu biti posledica pojačanih sekundarnih interakcija u prelaznom stanju.

Ikushima i sar. [18] su u reakciji između izoprena i metil–akrilata u natkritičnom CO_2 zapazili povećanje brzine reakcije u okolini kritične tačke. Uočeno je i da na brzinu reakcije utiče grupisanje molekula rastvarača oko reaktanata.

Ganapathy i sar. [23] su utvrdili postojanje lokalnih oblasti u rastvaraču, skoncentrisani oko molekula reaktanata, koje uvećavaju brzinu reakcije. Uočene kratkotrajne lokalne oblasti imaju veliku gustinu čak i kad je gustina celog rastvarača znatno ispod kritične gustine.

Renslo [24] je sa grupom saradnika tvrdio da je Ikushima svoja opažanja dobio u dvofaznoj oblasti. Potvrdu ovakve tvrdnje dali su Lin i Akgermen [25], koji su pri tom pokazali da ni Renslo u svom eksperimentu nije radio u blizini natkritične oblasti već u homogenoj tečnoj fazi. Zavisnost konstante brzine od pritiska je znatno veća u natkritičnoj oblasti nego u tečnoj (subkritičnoj) homogenoj fazi. Diels–Alder–ova reakcija između izoprena i metilakrilata ima pozitivnu vrednost aktivacione zapremine, pošto konstanta brzine reakcije raste sa padom pritiska. Takođe je uočeno da povećanjem količine CO_2 u reaktoru konstantne zapremine utiče na: povećanje gustine reakcione smeše i na snižavanje kritične temperature reakcione smeše (ukoliko se koncentracije reaktanata drže konstantnim).

Rezultati mnogih ispitivanja ukazuju da je neophodno tačno odrediti fazni sastav (ponašanje) reakcione smeše da bi se mogao precizno pratiti uticaj pritiska na konstantu brzine reakcije. Konstanta brzine reakcije je najveća u natkritičnoj oblasti, pa u dvofaznoj smeši, a najmanju vrednost ima u homogenoj tečnoj fazi. Lin i Akgermaen nisu uočili promenu selektivnosti sa promenom pritiska [25].

Kim i Jonhston [17] su, izučavajući reakciju između ciklopentadiena i metil–akrilata, uočili vezu između odnosa endo/egzo prelazno stanje i pritiska natkritičnog CO_2. Uočeno je da je endo pralazno stanje polarnije od egzo prelaznog stanja. U njihovom eksperimentu se selektivnost jako malo menjala sa pritiskom, što ukazuje na veliku verovatnoću da su eksperimenti izvedeni u homogenoj tečnoj fazi, umesto u natkritičnoj oblasti.

JONSKE REAKCIJE

Zhang i sar. [26] su proučavali uticaj rastvarača na interakcije unutar molekula i na reaktivnost kod jonskih reakcija. Oni su merili brzinu reakcije između benzhidril katjona i tetrametiletilena i trietilamina u natkritičnom fluoroformu (CHF_3). Eksperimentom je potvrđeno da se konstanta brzine smanjuje sa povećanjem pritiska, što je odlično slaganje sa predviđanjima koja se mogu uraditi primenom različitih aproksimativnih metoda. Uočeno je da se bolje razdvajanje katjonskih vrsta može odvijati pri nižem pritisku za manju vrednost izoterme.

ENANTIOSELEKTIVNE REAKCIJE

U farmaceutskoj industriji je od posebnog značaja asimetrična selektivnost kod hemijske sinteze. Ovim se otvaraju nove mogućnosti, posebno kod biološki–aktivnih proizvoda.

BIOKATALIZOVANE REAKCIJE

Iako se biokatalizovane reakcije izvode pretežno u vodi, upotreba drugih sistema, a posebno natkritičnih fluida ima značajne prednosti:

– hidrofobna priroda natkritičnih fluida favorizuje rastvaranje organskih reaktanata i proizvoda;

– ne postoji mikrobsko zagađenje jer se mikroorganizmi ne razmnožavaju u nevodenim sredinama;

– usled niske aktivnosti vode, razdvaja se hidrolitička termodinamička ravnoteža od sinteze;

– kritične vrednosti pritiska i temperature za većinu jedinjenja su 35–50°C i ispod 20 MPa, a pod ovim uslovima su enzimi stabilni i to za duži vremenski period. Anhidrovani enzimi su pokazali veću termičku stabilnost u natkritičnim fluidima nego u vodenim sredinama (za temperature iznad 100°C). Sa druge strane, aktivnost enzima u vodenim rastvorima ostaje nepromenjena za pritiske ispod 100 MPa;

– enzimi se nerastvaraju u natkritičnim fluidima pa se samim tim lakše uklanjaju posle reakcije, tj. ne moraju se koristiti polimeri za njihovo izdvajanje;

– gasoviti reaktanti kao što su kiseonik i vodonik su mešljivi sa natkritičnim fluidima i favorizuju reakcije sa gasovitim substratima;

– lako izdvajanje proizvoda separacije postepenim smanjenjem pritiska.

U svim radovima je uočeno da enzimi zadržavaju svoju aktivnost kada su izloženi natkritičnom CO_2. Od značaja je i uočena hemoselektivnost, regioselektivnost i stereoselektivnost, posebno za industrijski važna jedinjenja. Pregled literature iz ove oblasti su dali Randolph i sar. [27], Clifford [28] i Savage [12], a generalni stav u odnosu na ovu problematiku dat je u radovima Aaltonen i Rantakyla [29], Russell i sar. [30], Nakamura[31].

REAKCIJE POLIMERIZACIJE

Još od 1930. je poznato za reakciju polimerizacije natkritičnog etilena male gustine i pri visokim pritiscima. Tek od nedavno je počelo istraživanje novih natkritičnih fluida za rastvaranje monomera i polimera. Natkritični fluidi imaju specifičnu osobinu da na povećanim pritiscima rastvaraju polimere dok ovi nedostignu određenu molsku masu.

Russell [30] je sa saradnicima izučavao lipazno katalizovano dobijanje poliestera. Uočeno je da, kad se koristi heterogeni katalizator u reakcijama polimerizacije, reakcija se završava kad su i polimer i katalizator u čvrstom stanju.

Pregledne radove iz ove oblasti su dali Scholsky [32] i Kiran [33].

ZAKLJUČAK

Buduća istraživanja će doprineti potpunijem razumevanju prenosa mase, kinetike i mehanizma reakcije u natkritičim fluidima.

Svaki, do sada, objavljeni rad otvara nove mogućnosti za buduća naučna ali i primenjena istraživanja. Reakcije homogene katalize, reakcije koje uključuju gasovit reaktant na površini katalizatora, trovanje katalizatora pri razgradnji otpada, katalizovana oksidacija u natkritičnoj vodi samo su neke od oblasti budućih ispitivanja ali i konkretne primene u industrijskim uslovima.

Sasvim je sigurno da je, već u trenutku pisanja ovog rada i njegovog objavljivanja, znatno uvećan broj novih podataka iz oblasti hemijskih reakcija pod natkritičnim uslovima, s obzirom na ukupan broj radova koji se objave u vodećim časopisima u svetu u jednom mesecu. Za sada su to u mnogim slučajevima novi, vredni i korisni podaci sa relativno malo novih teorijskih objašnjenja. Ali sasvim je jasno da su sva istraživanja usmerena u mnogim slučajevima na traganju novih puteva kompleksnih sinteza koje će biti uskoro realizovane i u industrijskim uslovima sa tačno ciljanim ishodom (katalizator, brzina, prinos, selektivnost). U traganju za idealnim reakcionim uslovima i za definisanjem optimalnog puta neke sinteze izgleda da u mnogim slučajevima ne može biti zaobiđeno ugušćeno stanje fluida, bilo da se radi o reaktantu ili samo rastvaraču–medijumu u kome se izvodi sinteza.

LITERATURA

[1] Rathke, J.W., Klinger, R.J., Krause, T.R, Organometallics **10** (1991) 1350, Organometallics **11** (1992) 585.

[2] Jessop, P.G., Ikariya, T., Noyori, R., Nature, **368** (1994) 231.

[3] Jobling, M., Howdle, S.M., Healy, M.A., Poliakoff, M., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1990, 1287 i 1762.

[4] Feng, S., Le Lacheur, R.M., Morgenstern, D.A., Buelow, S., Mitchell, M., Burns, C.J., Tumas, W., Annual AIChE Meeting, San Francisco, November 1994, paper 120c.

[5] Reetz, M.T., Konen, W., Strack, T., Chimia **47** (1993) 493.

[6] Hitzler, M.G., Poliakoff, M., Chem. Commun. 1997, 1667–8.

[7] Tiltscher, H., Wolf, H., Schelchshorn, J., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **88** (1984) 897.

[8] Collins, N.A., Debenedetti, P.G., Sundaresan, S., AIChE J. **34** (1988) 1211.

[9] Fan, L., Yokota, K., Fujimoto, K., AIChE J. **38** (1992) 1639.

[10] Dillow, A.K., Yun, S.L.J., Suleiman, D., Boatright, D.L., Liotta,C.L., Eckert, C.A., Ind. Eng. Chem. Res. **35** (1996) 1801.

[11] Tiltscher, H., Hofmann, H., Chem. Eng. Sci. **47** (1987) 959.

[12] Savage, P.E., Gopalan, S., Mizan, T.I., Martino, C.J., Brock, E.E., AIChE J. **41** (1995) 1723.

[13] Ginosar, D.M., Subramaniam, B., Catalyst Deactivation 1994, Studies in Surface Science and Catalysis, B. Delmon and G.F.Froment, Eds., Elsvier: Amsterdam, 1994, Vol.88, p 327.

[14] Tester, J.W., Holgate, H.R., Armellini, F.J., Webley, P.A., Killilea, W.R., Hong, G.T., Barner, H.E., Supercritical Water Oxidation Technology Process Development and Fundamental Research, Tedder, D.W., Pohland, F.G., Eds. Emerging Technologies in Hazardous Waste Management III, American Chemical Society, Washington DC, 1991, pp 35–76.

[15] Skala, D. Hem. Ind. **50** (1996) 425.

[16] Paulaitis, M.E., Alexander, G.C., Pure&Appl. Chem. **59** (1987) 61.

[17] Kim, S., Jonhston, K.P., Chem. Eng. Commun. **63** (1988) 49.

[18] Ikushima, Y., Saito, N., Arai, M., J Phys. Chem. **96** (1992) 2293.

[19] Thompson, R.L., Glaser, R., Bush, D., Liotta, C.L., Eckert, A.C., Ind. Eng. Chem. Res. **38** (1999) 4220.

[20] Ellington, J.B., Park, K.M., Brennecke, J.F., Ind. Eng. Chem. Res. **33** (1994) 965.

[21] Roberts, C.B., Chateauneuf, J.E., Brennecke, J.F., J. Am. Chem. Soc., **114** (1992) 8455.

[22] Knutson, B.L., Dillow, A.K., Liotta, C.L., Eckert, C.A., Kinetics of a Diels–Alder Reaction in Supercritical Propane; ACS Symposium Series, Hutchenson, K.W., Foster, N.R., Eds., Innovations in supercritical fluids, 1995, vol. 608, pp 166.

[23] Ganapathy, S., Carlier, C., Randolph, W.T., OžBrien, A.J.: Ind. Eng. Chem. Res. **35** (1996) 19.

[24] Renslo, A., Weinstein, R.D., Tester, J.W., Danheiser, R.L., J. Org. Chem. **62** (1997) 4530.

[25] Lin, B., Akgerman, A., Ind. Eng. Chem. Res. **38** (1999) 4525.

[26] Zhang, J., Connery, K.A., Chateauneuf, J.E., Brennecke, J.F., Pulse Radiolysis to Study Intermolecular Interactions and Reactivity in Supercritical Fluids; ACS Symposium Series, Hutchenson, K.W., Foster, N.R., Eds., Innovations in supercritical fluids, 1995, pp 156.

[27] Randolph, T.W., Blanch, H.W., Clark, D.S., Biocatalysis in Industry, J.S. Dordick, Eds., Plenum: New York, 1991, p 219.

[28] Clifford, A.A., Supercritical Fluids: Fundamental for Application, NATO ASI Series. Series E: Applied Sciences, E. Kiran and J.M.H. Levelt Sengers, Eds., Kluwer Academic: Dordrecht, 1994, Vol. 273, pp 541.

[29] Aaltonen, O., Rantakyla, M., Chemtech **21** (1991) 240.

[30] Russell, A.J., Beckman, E.J., Chaunhary, A.K., Chemtech **24** (1994) 33.

[31] Nakamura, K., Proceedings of the 3rd International Symposium on Supercritical Fluids, G. Brunner and M. Perrut, Eds., Strasbourg, France, 1994, Vol. 3, pp 121.

[32] Scholsky, K.M., J. Supercritical Fluids **6** (1993) 103.

[33] Kiran, E., Supercritical Fluids: Fundamental for Application, NATO ASI Series.Series E: Applied Sciences, E. Kiran and J.M.H. Levelt Sengers, Eds., Kluwer Academic: Dordrecht, 1994, Vol. 273, pp 541

[34] Devetta, L., Giovanzana, A., Canu, P., Bertucco, A., Minder, B.J., Catalysis Today, **48** (1999) 337.

Literatura korišćena za pregled SCWO procesa Tabela 2

Adschiri, T., shibata, R., Sato, T., Watanable, M., Arai, K., Catalytic Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene through Partial Oxidation and a Water-Gas Shift Reaction in Supercritical Water, Ind. Eng. Chem. Res., 1998, 37, 2634-2638

Aki, S., Abraham, A.M., Catalytic Supercritical Water Oxidation of Pyridine: Comparison of Catalysts, Ind. Eng. Chem. Res., 1999, 38, 358-367

Anitescu, G., Zhang, Z., Tavlarides, L.L., A Kinetic Study of Methanol Oxidation in Supercritical Water, Ind. Eng. Chem. Res., 1999, 38, 2231-2237

Bianchetta, S., Li, L., Gloyna, E., Supercritical Water Oxidation of Methylphosphonic Acid, Ind. Eng. Chem. Res., 1999, 38, 2902-2910

Chang, K.C., Li, L., Gloyna, E.F., J. Hazard. Mater., 1993, 33, 51

Crain, N., Tebbal, S., Li, L., Gloyna, E.F., Ind. Eng. Chem. Res., 1993, 32, 2259

Croiset, E., Rice, S., Direct Observation of H2O2 during Alcohol Oxidation by O2 in Supercritical Water, Ind. Eng. Chem. Res., 1998, 37, 1755-1760

Ding, Z., Frisch, M.A., Li, L., Gloyna, E.F., Catalytic Oxidation in Supercritical Water, Ind. Eng. Chem. Res., 1996, 35, 3257-3279

Ding, Z.Y., Aki, S., Abraham, M.A., Catalytic Supercritical Water Oxidation, "Innovations in Supercritical Fluids Science and Technology", Ed. K.W. Hutchenson&N.R. Foster, ACS Symp. Ser., Vol. 608, Washington DC, 1995

Ding, Z., Li, L., Wade, D., Gloyna, E.F., Supercritical Water Oxidation of NH3 over a MnO2/CeO2 Catalyst, Ind. Eng. Chem. Res., 1998, 37, 1707-1716

Dixon, C.N., Abraham, M.A., J. Supercritical Fluids, 1992, 5, 269

Djonlagić, J., Levec, J., Does the Catalytic Wet Oxidation Yield Products More Amenable to Biodegradation, Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 17, L1-L5

Dobrynkin, N.M., Batygina, M.V., Noskov, A.S., Solid Catalysts for Wet Oxidation of Nitrogen-Containing Organic Compounds, Cataysis Today, 1998, 45, 257-260

Downey, K.W., Snow, R.H., Hazlebeck, D.A., Roberts, A.J., Ch. 21 in "Innovations in Supercritical Fluids Science and Technology", Ed. K.W. Hutchenson&N.R. Foster, ACS Symp. Ser., Vol. 608, Washington DC, 1995

Dubois, M.A., Dozol, J.F., Massiani, C., Ambrosio, M., Reactivities of Polystyrenic Polymers With Supercritical Water Under Nitrogen or Air. Identification and Formation of Degradation Compounds, Ind. Eng. Chem. Res., 1996, 35, 2743-2747

Fortuny, A., Font, J., Fabregat, A., Wet Air Oxidation of Phenol Using Active Carbon as Catalyst, Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 19, 165-173

Foster, ACS Symp. Ser., Vol. 608, Washington DC, 1995

Gopalan, S., Savage, P.E., Phenol Oxidation in Supercritical Water, "Innovations in Supercritical Fluids Science and Technology", Ed. K.W. Hutchenson&N.R. Foster, ACS Symp. Ser., Vol. 608, Washington DC, 1995

Goto, M., Nada, T., Kodama, A., Hirose, T., Kinetic Analysis for Destruction of Municipal Sawage Sludge and Alcohol Distillery Wastewater by Supercritical Water Oxidation, Ind. Eng. Chem. Res., 1999, 38, 1863-1865

Goto, M., Shiramizu, D., Kodama, A., Hirose, T., Kinetic Analysis for Ammonia Decomposition in Supercritical Water Oxidation of Sewage Sludge, Ind. Eng. Chem. Res., 1999, 38, 4500-4503

Holliday, R.L., King, J.W., List, G.R., Hydrolisis of Vegetable Oil in Sub- and supercritical Water, Ind. Eng. Chem. Res., 1997, 36, 932-935

Houser, T.J., Zhou, Y., Tsao, C.C., Liu, X., Removal of Heteroatoms from Organic Compounds by Supercritical Water, Supercritical Fluid Eng. Science, ACS Symp. Ser., 514, 1993

Jin, L., Ding, Z., Abraham, M.A., Chem. Eng. Sci., 1992, 47, 2659

Jin, L., Shah, Y.T., Abraham, M.A., The Effect of Supercritical Water on the Catalitic Oxidation of 1,4-dichlorobenzen, J. Supercritical Fluids, 1990, 3, 233

Kabyemela, B.M., Adschiri, T., Malaluan, R.M., Arai, K., Rapid and Selective Conversion of Glucose to Erythrose in Supercritical Water, Ind. Eng. Chem. Res., 1997, 36, 5063-5067

Kabyemela, B.M., Adschiri, T., Malaluan, R.M., Arai, K., Glucose and Fructose Decomposition in Subcritical and Supercritical Water: Detailed Reaction Pathway, Mechanisms and Kinetics, Ind. Eng. Chem. Res., 1999, 38, 2888-2895

Kabyemela, B.M., Adschiri, T., Malaluan, R.M., Arai, K., Kinetics of Glucose Epimerization and Decomposition in Subcritical and Supercritical Water, Ind. Eng. Chem. Res., 1997, 36, 1552-1558

Kabyemela, B.M., Adschiri, T., Malaluan, R.M., Arai, K., Degradation Kinetics of Dihydroxyacetone and Glyceraldehyde in Subcritical and Supercritical Water, Ind. Eng. Chem. Res., 1997, 36, 2025-2030

Kabyemela, B.M., Takigawa, M., Adschiri, T., Malaluan, R.M., Arai, K., Mechanism and Kinetics of Cellobiose decomposition in Sub- and Supercritical Water, Ind. Eng. Chem. Res., 1998, 37, 357-361

Killilea, W.R., Swalow, K.C., Hong, G.T., J. Supercritical Fluids, 1992, 5, 72

Klinghoffer, A.A., Cerro, R.L., Abraham, M.A., Catalytic Wet Oxidation of Acetic Acid Using Platinum on Alumina Monolith Catalyst, Catalysis Today, 1998, 40, 59-71

Krajnc, M., Levec, J., Oxidation of Phenol over a Transition-Metal Oxide Catalyst in Supercritical Water, Ind. Eng. Chem. Res., 1997, 36, 3439-3445

Lee, D.S., Li, L., Gloyna, E.F., AIChE Meeting, Orlando, March 1990a

Lee, D.S., Gloyna, E.F., Efficiency of H_2O_2 and O_2 in Supercritical Water Oxidation of 2,4-dichlorophenol and Acetic Acid, J. Supercritical Fluids, 1990b, 3, 249

Lee, D.S., Gloyna, E.F., Environ. Sci. Technol., 1992, 26, 1587

Lee, D.S., Kanthasamy, A., Gloyna, E.F., AIChE Meeting, LA, Nov. 1991

Li, R., Savage, P.E., Szmukler, D., 2-chlorophenol Oxidation in Supercritical Water: Global Kinetics and Reaction Products, AIChE J., 1993, 39(1), 178

Li, R., Thornton, T.D., Savage, P.E., Environ. Sci. Technol., 1992, 26, 3288

Marrone, P.A., Lachance, R.P., DiNaro, J.L., Phenix, B.D., Meyer, J.C., Tester, J.W., Peters, B.D., Swallow, K.C., Methylene Chloride Oxidation and Hydrolysis in Supercritical Water, "Innovations in Supercritical Fluids Science and Technology", Ed. K.W. Hutchenson&N.R.

Martino, C.J., Savage, P.E., Supercritical Water Oxidation Kinetics, Products, and Pathways for CH3- and CHO- substituted Phenols, Ind. Eng. Chem. Res., 1997, 36, 1391-1400

Martino, C.J., Savage, P.E., Supercritical Water Oxidation Kinetics and Pathways for Ethylphenols, Hydroxyacetophenons and Other Monosubstituted Phenols, Ind. Eng. Chem. Res., 1999, 38, 1775-1783

Martino, C.J., Savage, P.E., Oxidation and Thermolysis of Metoxy-, Nitro- and Hydroxy- Substituted Phenols in Supercritical Water, Ind. Eng. Chem. Res., 1999, 38, 1784-1791

Oshima, Y., Tomita, K., Koda, S., Kinetics of the Catalytic Oxidation of Phenol over Manganese Oxide in Supercritical Water, Ind. Eng. Chem. Res., 1999, 38, 4183-4188

Pisharody, A.S., Fisher, W.J., Abraham, A.M., Supercritical Water Oxidation of Solid Particulates, Ind. Eng. Chem. Res., 1996, 35, 4471-4478

Rice, F.S., Hunter, B.T., Ryden, C.A., Hanush, G.R., Raman Spectroscopic Measurement of Oxidation in Supercritical Water Conversion of Methanol to Formaldehyde, Ind. Eng. Chem. Res., 1996, 35, 2161-2171

Rice, F.S., Hunter, B.T., Ryden, C.A., Hanush, G.R., Raman Spectroscopic Measurement of Oxidation in Supercritical Water Conversion of Isopropyl Alchohol to Acetone, Ind. Eng. Chem. Res., 1996, 35, 3984-3990

Shanableh, A., Gloyna, E.F., Water Sci. Technol., 1991, 23, 389

Skala, D., Nadkritična oksidacija opasnih materija u vodi, Hem. Ind. , 1996, 50 (10), 425-440

Suzuki, A., Gakkaishi, M.K., 15 (1992) 862, Chem. Abstr., 118, 218950

Suzuki, Y., Tagaya, H., Asou, T., Kadokawa, J., Chiba, K., Decomposition of Prepolymers and Molding Materials of Phenol Resin in Subcritical and Supercritical Water Under Ar Atmosphere, Ind. Eng. Chem. Res., 1999, 38, 1391-1395

Thammanayakatip, C., Oshima, Y., Koda, S., Inhibition Effect in Supercritical Water Oxidation of Hydroquinone, Ind. Eng. Chem. Res., 1998, 37, 2061-2063

Thomason, T.B., Hong, G.T., Swalow, K.C., Killilea, W.R., "Inovatic Hazardous Waste Treatment Technology Series" Ed. Freeman, H.M., Technomic, Lancaster, PA, Vol.1, 1990

Thornton, T.D., LaDue, D.E., Savage, P.E., Environ. Sci. Technol., 1991, 25, 1507

Thornton, T.D., Savage, P.E., AIChE Meeting, Orlando, March 1990a

Thornton, T.D., Savage, P.E., J. Supercritical Fluids (1990b), 3, 240

Thornton, T.D., Savage, P.E., Kinetics of Phenol Oxidation in Supercritical Water, AIChE J., 1992a, 38, 321

Thornton, T.D., Savage, P.E., Ind. Eng. Chem. Res., 1992b, 31, 2451

Tsao, C.C., Zhou, Y., Lin, X., Houser, T.J. J. Supercritical Fluids, 1992, 5, 107

Webley, P.A., Holgate, H.R., Stevenson, D.M., Tester, J.W., SAE echnical Paper Ser.No. 901333, 1990

Webley, P.A., Tester, J.W., Energy&Fuels, 1991, 5, 411

Webley, P.A., Tester, J.W., Holgate, H.R., Ind. Eng. Chem. Res., 1991, 30, 1745

Xu, X., Matsumura, Y., Stenberg, J., Antal, M.J., Carbon-Catalysed Gasification of Organic Feedstocks in Supercritical Water, Ind. Eng. Chem. Res., 1996, 35, 2522-2530

Yu, J., Savage, P.E., Catalytic Oxidation of Phenol over MnO2 in Supercritical Water, Ind. Eng. Chem. Res., 1999, 38, 3793-3801

Zhang, X., Savage, P.E., Fast Catalytic Oxidation of Phenol in Supercritical Water, Catalysis Today, 1998, 40, 333-342

Zhang, Q., Chuang, K.T., Kinetics of Wet Oxidation of Black Liquor over a Pt-Pd-Ce/alumina Catalyst, Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 17, 321-332

SUMMARY

CHEMICAL REACTIONS IN SUPERCRITICAL FLUIDS – THE ANALYSIS OF DIFFERENT PROCESSES OF ORGANIC SYNTHESIS AND OXIDATION

(Review paper)

Dejan Skala, Jelena Kesić, Faculty of Technology and Metallurgy, Beograd

This paper analyses some recently published data on chemical reactions in supercritical fluids where the reaction mixture, i.e. reactants or a component of a complex reaction mixture is in the supercritical condition. Besides the theory which explains the influence of pressure on the reaction rate constant in supercritical conditions, other processes (extraction, reaction with homogeneous or heterogeneous catalyst) were also analysed. Furthermore, catalytic processes in which a change of phase conditions ocurs, processes of catalyst regeneration, processes of oxidation by water which is in the supercritical conditions (SCWO), ionic reactions in the supercritical condition, enantioselective or biocatalyzed reactions, as well as polymerization are also presented.

Key words: Supercritical fluids • Extraction • Chemical reaction • Homogeneous catalysis • Heterogeneous catalysis •
Ključne reči: Superktitični fluidi • Ekstrakcija • Hemijska reakcija • Homogena kataliza • Heterogena kataliza •