SUPERKRITIČNE TEKUĆINE

Izradila: Vlatka Knežević, 5235/BT

Mentor: Dr.sc. Marijana Jukić

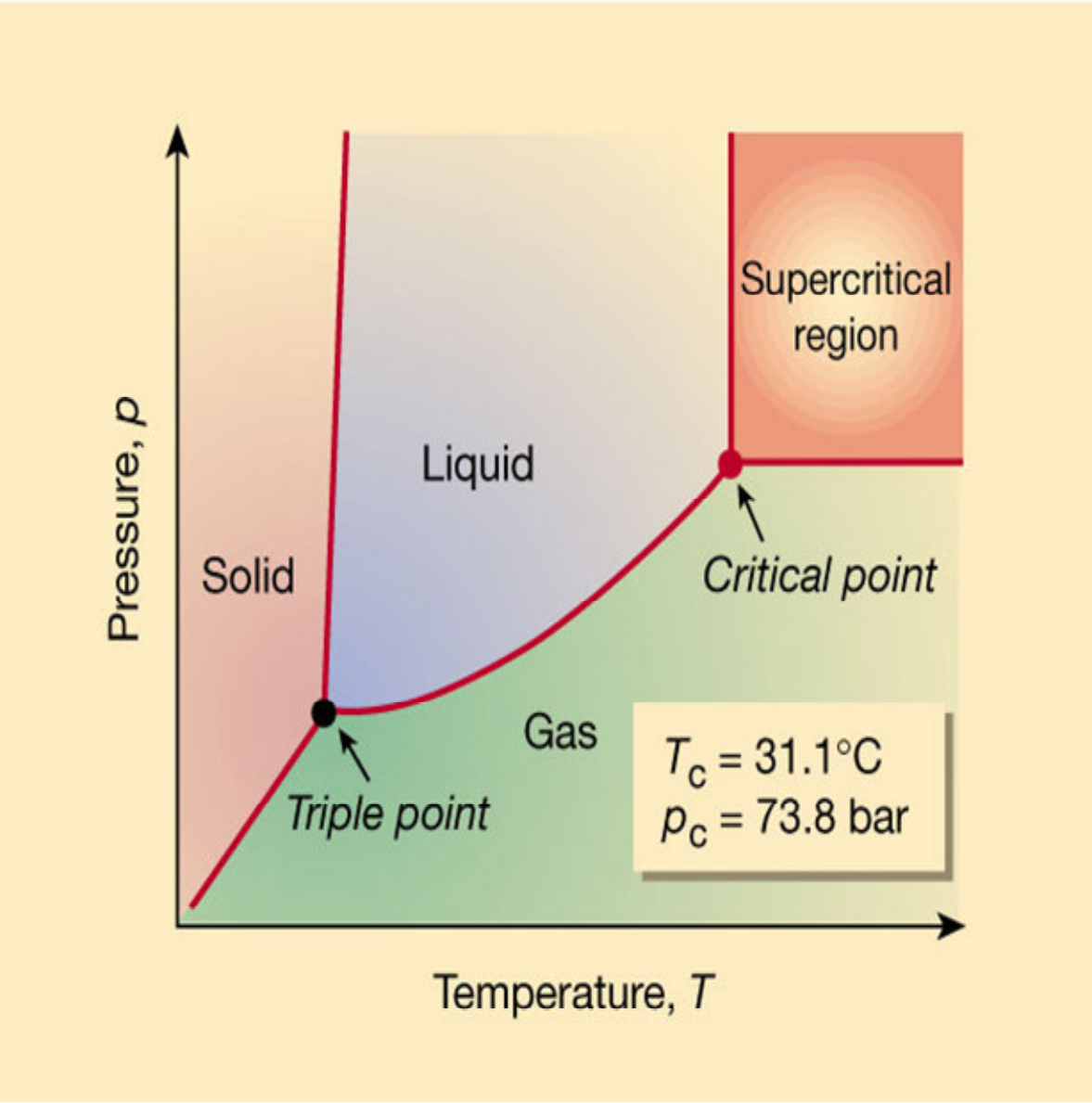
Modul: Odabrana poglavlja zelene kemije
Ak. god. 2008./2009.
Koordinator modula: dr. sc. M. Jukić, doc.

Što su superktitične tekućine?

Superkritična tekućina je tvar koja na temperaturi i tlaku iznad svoje kritične točke posjeduje gustoću tekućina i viskoznost plinova.

FAZNI DIJAGRAM

- CO_2
- Kritična točka
- Kritičan tlak
- Kritična temperatura



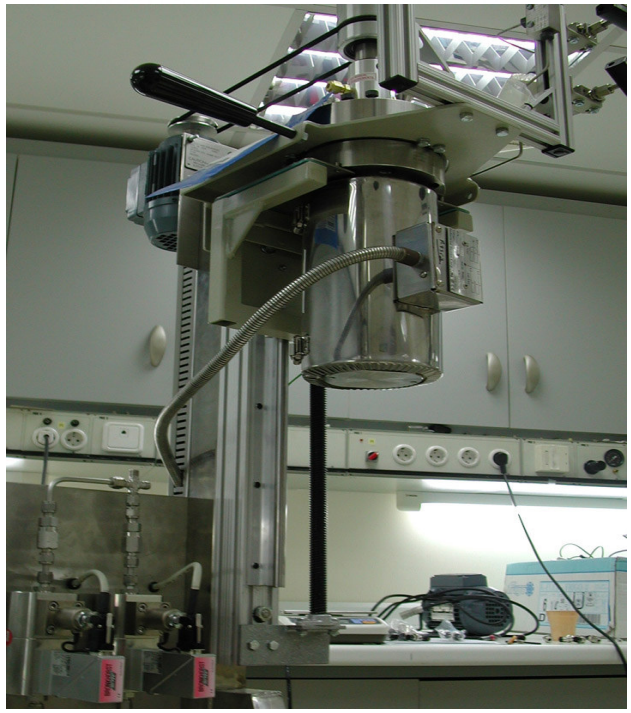
POVIJEST

- 1822. – barun Charles Cagniard de la Tour otkrio kritičnu točku tvari u svojim slavnim istraživanjima pomoću topovskih cijevi

- 1879. – prvi put otkrivene superkritične tekućine
- 1950. – prva ekstrakcija superkritičnim tekućinama
- 1980. – povećanje njihove uporabe u analitičkim metodama
- 80-ih godina počinje izdavanje puno znanstvenih članaka koji veličaju svojstva superkritičnih tekućina opisujući ih kao tvari za brzu ekstrakciju, bolju separaciju, smanjenje troškova i široku industrijsku primjenu
- Prvo postrojenje za izdvajanje kafeina iz kave i čaja, obradu hmelja, te ekstrakciju esencijalnih ulja konstruirano je u Europi, a nedugo zatim i dvije u Americi (Teksas, Nebraska)

POVIJEST

- Laboratorijski pilot - postrojenje za ekstrakciju pomoću $scCO_2$ iz 1996. i 2002.



- Postrojenja u Japanu u kojima se koriste superkritični fluidi
- Misumi

- Shinko-kobe

SVOJSTVA

- Između plinova i tekućina
- Nema površinske napetosti
- Svojstva se mogu “namjestiti” mijenjajući tlak i temperaturu
- Topljivost raste sa gustoćom (pri konstantnoj temperaturi), a kako gustoća raste sa tlakom, tako i topljivost raste sa tlakom
- Pri konstantnoj gustoći, topljivost raste sa temperaturom
- Mogu se miješati
- Najznačajniji predstavnici su superkritični ugljični dioksid ($scCO_2$), superkritična voda (scH_2O), te superkritični etanol

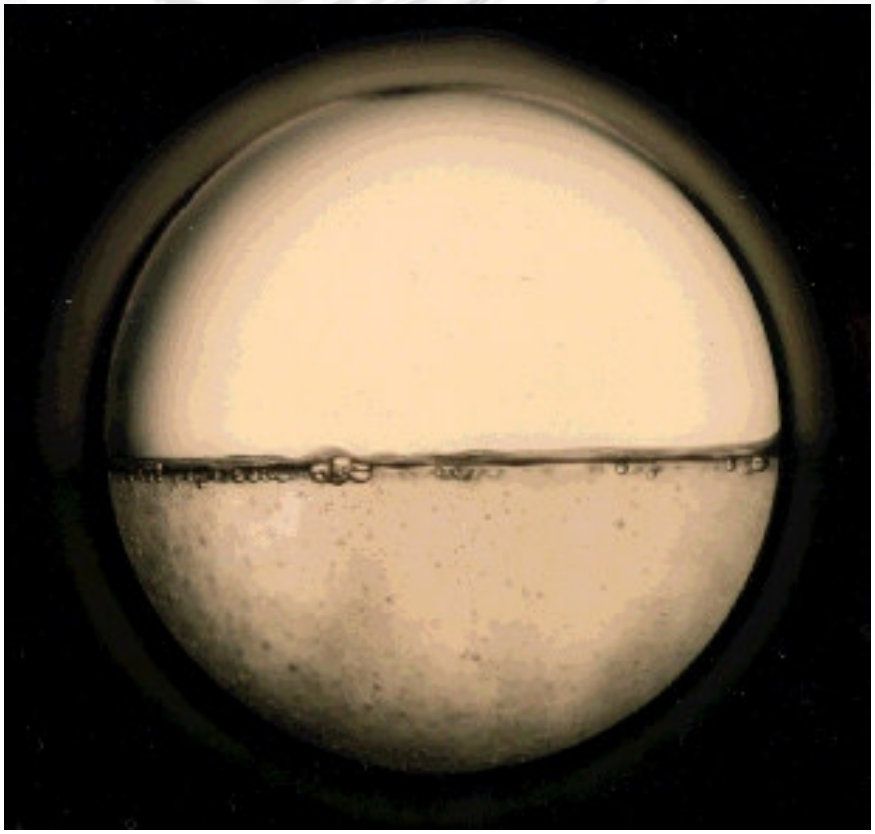
SUPERKRITIČNI CO_2 (sc CO_2)

- Ugljični dioksid se ponaša kao superkritična tekućina iznad vrijednosti svoje kritične temperature (T = 304,1 K) i kritičnog tlaka (p = 7.38 MPa)

- Superkritični CO_2 u dvije faze

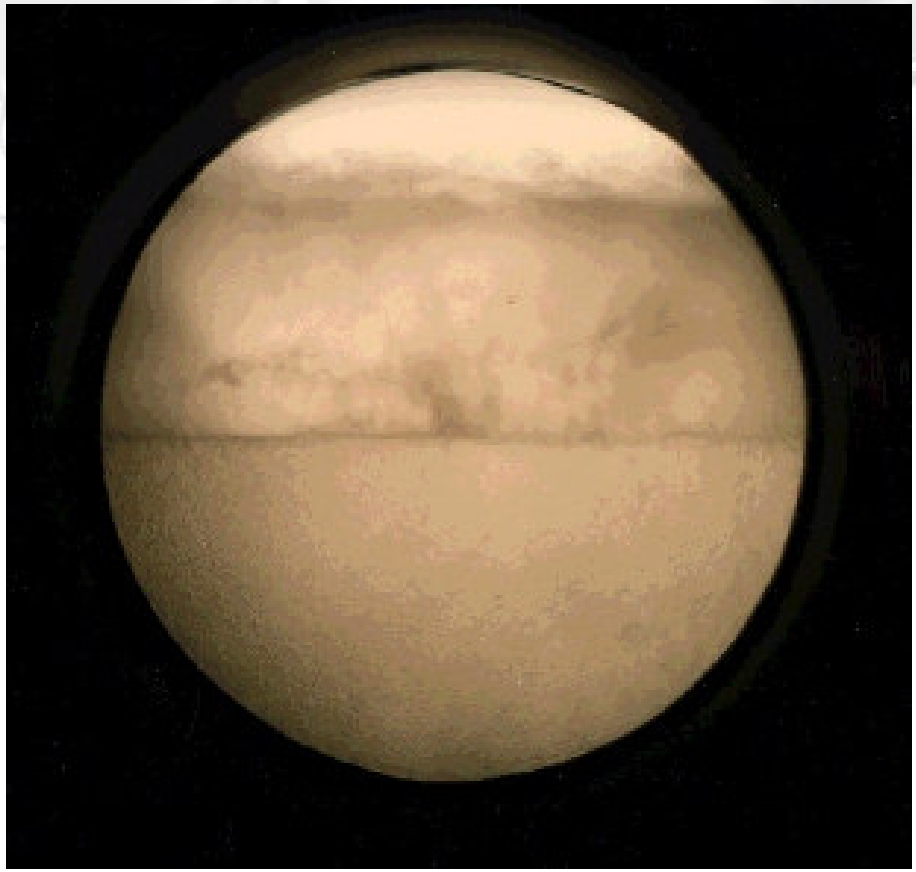
(tekućoj i plinovitoj)

- Vidljiva je granica između faza



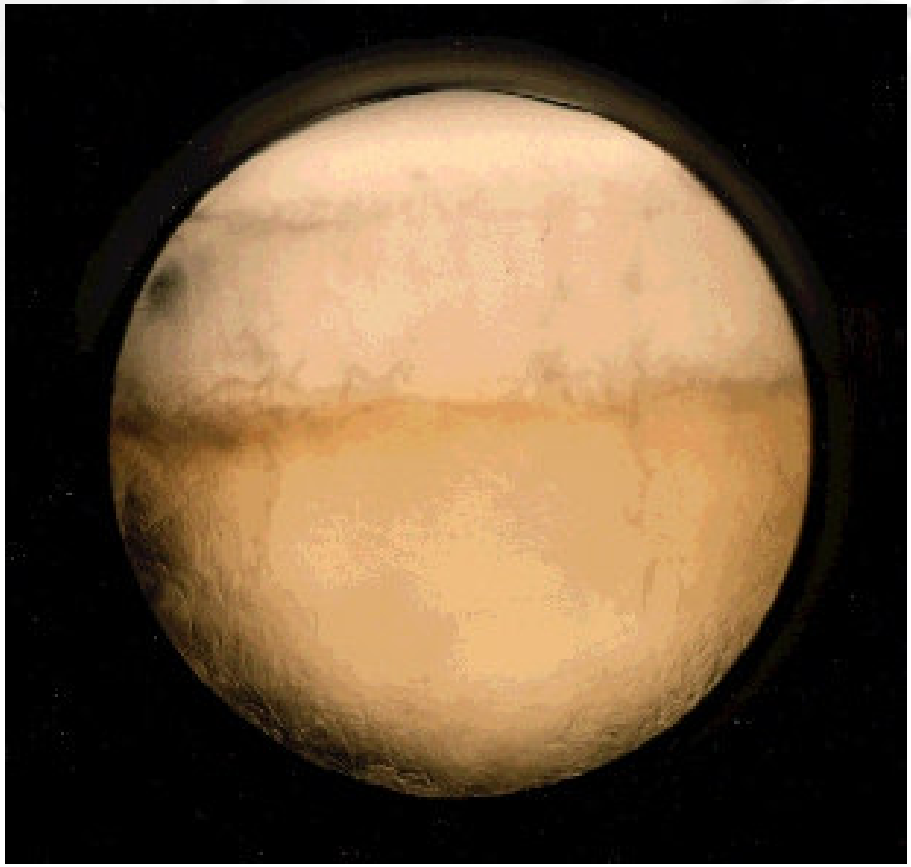
sc CO_2

- S porastom temperature, tekućina počinje kuhati te dolazi do zamučenja meniskusa
- Tekućina se širi, a plin ne može izaći iz posude



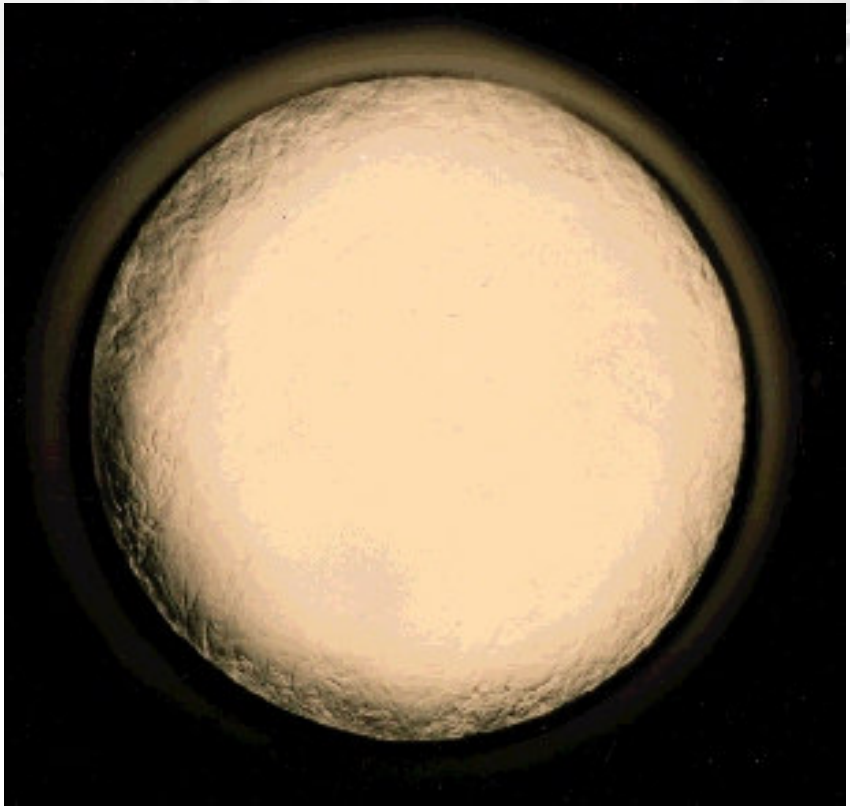
sc CO_2

- Daljnje povećanje temperature uzrokuje približavanje gustoća plina i tekućine
- Meniskus je sve slabije vidljiv



sc CO_2

- Kada je postignuta kritična temperatura i kritični tlak dvije različte faze više nisu vidljive
- Jedna homogena faza – SUPERKRITIČNA TEKUĆINA



sc CO_2

SVOJSTVA:

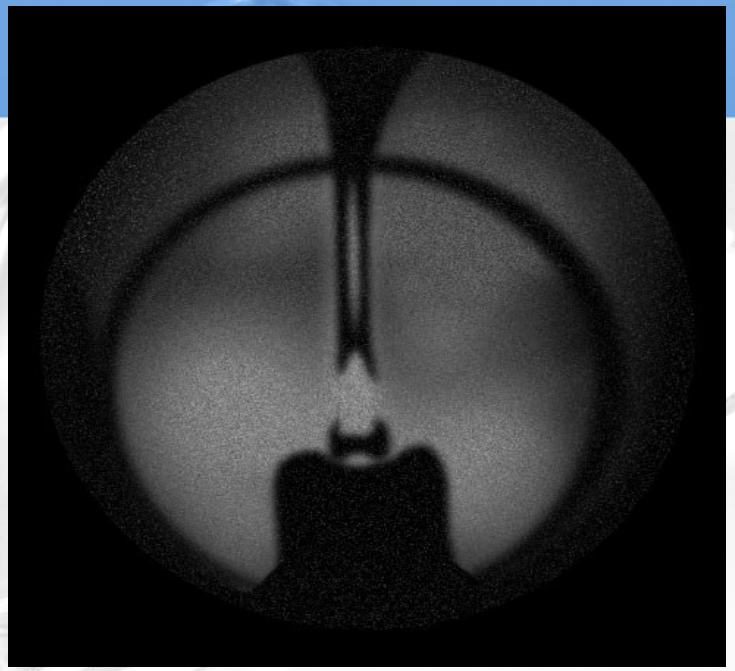
- Vrlo dobro poznata
- Prirodan je, jeftin, netoksičan i dostupan
- Lako se uklanja i reciklira
- Zamjenjuje opasna otapala
- Mali viskozitet, visoka stlačivost, ne gori i nije korozivan
- Lako odvajanje katalizatora, produkta i otapala
- Odličan medij za oksidaciju i redukciju
- Dobro otapa polarne tvari i potpuno se miješa sa H_2, CO i O_2

sc CO_2

Osim pozitivnih svojstava ima i nedostataka:

- Slabo otapalo
- Veliki je utrošak energije za komprimiranje CO_2
- Oprema mora izdržavati pritiske do nekoliko stotina amtosfera

SUPERKRITIČNA VODA (scH_2O)



- Kritična temperatura T = 647.3 K
- Kritični tlak p = 22.12 MPa

SVOJSTVA:

- Može otapati organske materijale
- Uništava poliklorirane bifenile, dioksine i ostale tvari štetne za okološ spaljivanjem, bez emisije u atmosferu
- Veliki potencijal u optimizaciji kemijskih sinteza
- Nedostatak: manjak podataka o kinetici i termodinamici, te problem korozije

PRIMJENA SUPERKRITIČNIH TEKUĆINA

Korisne su za pročišćavanje finih kemikalija, hrane, farmaceutika i ostalih specijalnih kemikalija. Posebno su zanimljivi kao otapala.

PRIMJENA SUPERKRITIČNIH TEKUĆINA

- EKSTRAKCIJA - prednost s obzirom na tekuću ekstrakciju jest ta da je relativno brza zbog manje viskoznosti i visoke difuznosti

  - superkritični CO_2 je najčešće otapalo i ima široku primjenu u izdvajanju kafeina iz zelenih zrna kave, ekstrakciji hmelja u proizvodnji piva, proizvodnji esencijalnih ulja i farmaceutskih produkata iz biljaka

  - u znanstvenim laboratorijima: ekstrakcija superkritičnim fluidima umjesto klasičnih otapala

PRIMJENA SUPERKRITIČNIH TEKUĆINA

- SUHO PRANJE – koristi superkritični CO_2 umjesto perkloroetilena (PERC) ili drugih nepoželjnih otapala

- TEKUĆINSKA KROMATOGRAFIJA – kombinira

se sa prednostima HPLC-a i GC-a, jer same nisu

dovoljne da ih zamjene

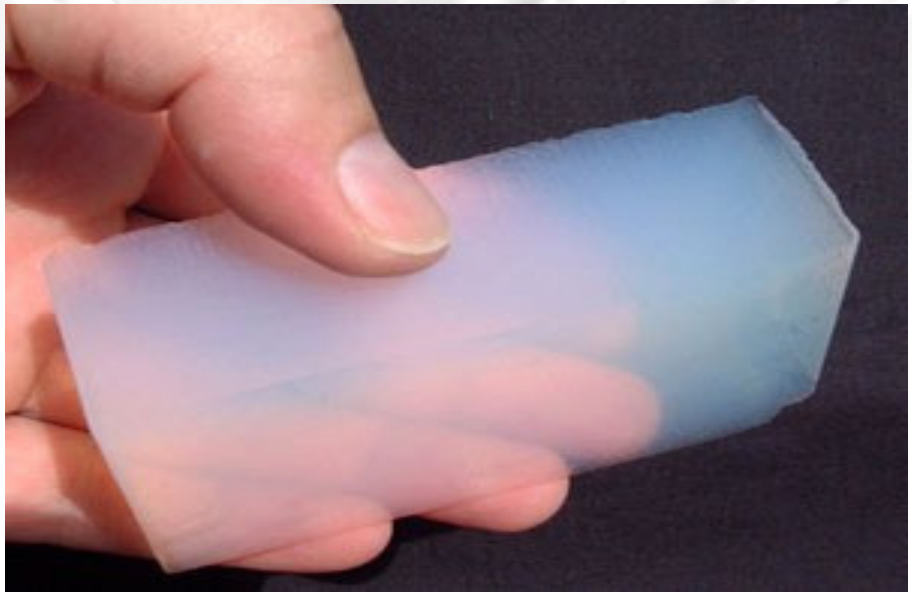
- KEMIJSKE REAKCIJE – separacija faza (pr. kiralni izomeri)
- ZASIĆIVANJE I BOJANJE – zasićivanje je u osnovi suprotno od ekstrakcije, a bojanje se koristi na polimernim vlaknima

- NANO I MIKRO ČESTICE – u farmaceutskoj i

drugoj industriji, ubrzavaju proces

PRIMJENA SUPERKRITIČNIH TEKUĆINA

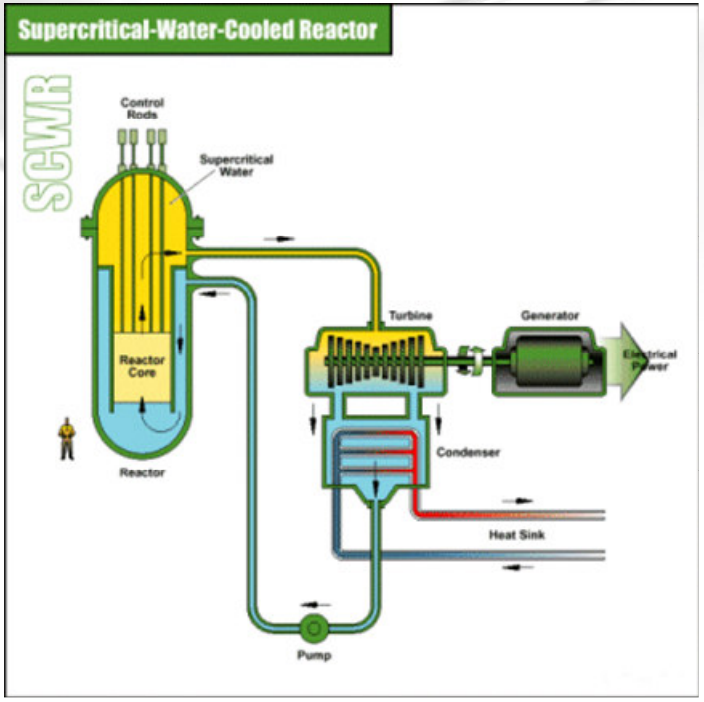
- SUPERKRITIČNO SUŠENJE – metoda uklanjanja otopine bez efekta površinske napetosti. Upotreba u proizvodnji aerogelova i sušenju delikatnih materijala kao što su arheološki uzorci i biološki uzorci za elektronsku mikroskopiju



- OKSIDACIJA SUPERKRITIČNOM VODOM – za oksidaciju opasnog otpada, eliminirajući produkte toksičnog izgaranja

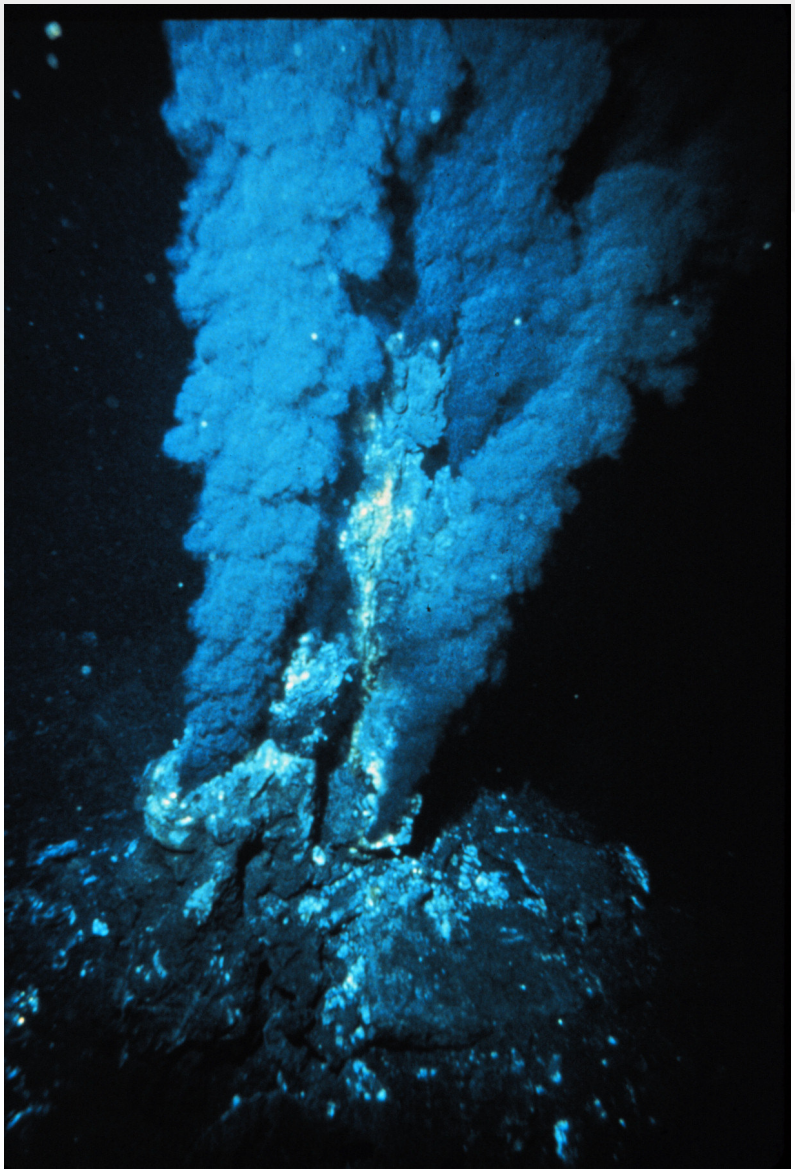
PRIMJENA SUPERKRITIČNIH TEKUĆINA

- **STVARANJE ENERGIJE – superkritična voda može povisiti učinkovitost elektrane, smanjenjem razlike u temperaturi između izvora topline i cijevi**
- **PROIZVODNJA BIODIZELA – upotrebom superkritičnog metanola ne treba katalizator**
- ***SUPRAMICS* – ekološki povoljna, jeftina zamjena za krutu termoplastiku i pečenu keramiku, koja se dobija upotrebom $scCO_2$ kao reagensa**



- ***HLAĐENJE* - $scCO_2$ se koristi za hlađenje kućnih toplinskih crpki**
- **UKLANJANJE – pristup nanoporama, uklanjanje funkcionalnih nanostruktura i nanometarskih čestica metala sa površina**

SUPERKRITIČNE TEKUĆINE U PRIRODI



PODVODNI VULKANI

Pojavljuju se na oceanskom dnu, a svoju prisutnost odaju snažnim izbacivanjem kamenih ostataka visoko iznad površine mora. Neki se nalaze na tako velikim dubinama da golemi tlak od težine vode sprječava eksplozivno oslobađanje energije i plinova.

To uzrokuje zagrijavanje iznad 375 °C, a pošto je tlak na toj dubini preko 300 atmosfera dolazi do stvaranja superkritičnih tekućina.

VENERA

Venerina atmosfera sadrži 96.5% CO_2 i 3.5% dušika. Tlak na njenoj površini iznosi 9.3 MPa, a temperatura 735K. Te vrijednosti su iznad kritičnih točki obje komponente što površinu atmosfere čini **superkritičnim fluidom.**

ZAKLJUČAK

Zadnjih godina porasla je svijest čovjeka o zaštiti okoliša, pa tako i znanstvenika. Javila se potreba za uporabom ekološki prihvatljivih supstanci, netoksičnih kemikalija pri provođenju proizvodnih i istraživačkih procesa, s ciljem očuvanja okoliša, pa i poboljšanja kvalitete naših života.

Otkrićem superkritičnih tekućina napravljen je korak naprijed u tom pogledu, te one, između ostalih, postupno zamjenjuju toksična i ekološki neprihvatljiva organska otapala. Međutim, javlja se problem ekonomičnosti takvih procesa te je na budućim naraštajima da pronađu ravnotežu između primjene prirodnih resursa, očuvanja okoliša i ekonomske prihvatljivosti.

HVALA NA PAŽNJI !!!

LITERATURA

- http://en.wikipedia.org/
- http://www.chem.leeds.ac.uk/People/CMR/criticalpics.html
- “Biotechnology and food process engineering” ; Henry G. Schwartzberg, M. A. Rao; Institute of Food Technologists, International Union of Food Science and Technology
- http://www.chem.leeds.ac.uk/People/CMR/whataresc f.html
- http://www.kobelco.co.jp/eneka/p14/sfe02.htm
- http://www.sfu.ca/~science/media/water.html
- http://www.labin.com/web/neobavezna.asp?id=4743&idkat=49