

## ДВУХКАНАЛЬНАЯ ОПТОВОЛОКОННАЯ РЕФЛЕКТОМЕТРИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СРЕД

<sup>1</sup>М. В. Авдеев, <sup>1</sup>В. Н. Баграташвили, <sup>1</sup>А. Н. Коновалов,  
<sup>1</sup>В. К. Попов, <sup>1</sup>С. И. Цыпина, <sup>2</sup>М. В. Соколова, <sup>2</sup>Дж. Ке,  
<sup>2</sup>М. Полиакофф, <sup>3</sup>В. З. Ву, <sup>3</sup>Б. Ванг, <sup>3</sup>Б. Х. Хан

<sup>1</sup>Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, г. Троицк  
Московской обл., Россия

<sup>2</sup>University of Nottingham, Nottingham, UK

<sup>3</sup>Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China

Поступила в редакцию 12.02.2007 г.

Разработан двухканальный оптоволоконный рефлектометр (ОВР), позволяющий путем измерения коэффициента отражения от границы торца оптического волокна и среды изучать фазовое поведение многокомпонентных сверхкритических сред в разных точках реактора. В стационарной кювете с изменяющимся объемом исследовано фазовое поведение смесей CO<sub>2</sub> + н-пентан ( $x_{C_5H_{12}} = 0,101$ ), и CO<sub>2</sub> + метанол ( $x_{C_2H_5OH} = 0,103$ ). Проведено сравнение найденных экспериментальных значений коэффициента преломления с теоретическими, вычисленными по уравнению Лорентц — Лоренца. Изучено фазовое поведение смеси CO<sub>2</sub> + ацетофенон в условиях проточного капиллярного реактора для разных концентраций ацетофенона (7,5, 21,2, 34,1 %). На примере смеси CO<sub>2</sub> + метанол показана возможность исследования фазового поведения многокомпонентных смесей непосредственно в толще катализатора в условиях проточного сверхкритического реактора.

Ключевые слова: фазовое поведение, критическая точка, многокомпонентные среды, оптоволоконная денситометрия, проточный реактор.

### ВВЕДЕНИЕ

Знание закономерностей фазового поведения многокомпонентных сверхкритических сред (СКС) необходимо при реализации большого числа химико-технологических процессов, основанных на использовании СКС [1—8]. Ранее нами был разработан и создан оптоволоконный рефлектометр (ОВР), позволяющий по отраженному излучению от торца волокна проводить *in situ* изменения показателя преломления и плотности СКС [9, 10]. ОВР зарекомендовал себя как точный (точность измерения абсолютного значения показателя преломления составляет 0,001), компактный, недорогой и несложный в обращении прибор. Малый размер оптоволоконного зонда, используемого в ОВР, позволяет наблюдать строго локальные области исследуемых сред, а также делает возможным интегрировать прибор с микрореакторами, что повышает надежность экспериментальных установок и экономичность процессов. К очевидным преимуществам ОВР относится и то, что он может быть использован не только для мониторинга процессов в стационарных системах, но также и в условиях проточных реакторов.

В дальнейшем нами был разработан двухканальный ОВР, позволяющий получать показания одновременно с двух оптоволоконных зондов, что представля-

ет интерес для исследования и мониторинга процессов в многофазных системах. В данной работе, являющейся развитием наших исследований СКС с применением ОВР, приведены результаты исследования с помощью двухканального ОВР фазового поведения бинарных смесей ( $\text{CO}_2$  с полярной (метанол) и неполярной (н-пентан) органическими жидкостями), а также фазового поведения многокомпонентных систем в различного рода реакторах: проточные реакторы; микро-реактор (стальной капилляр); стандартный сверхкритический реактор с катализатором.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

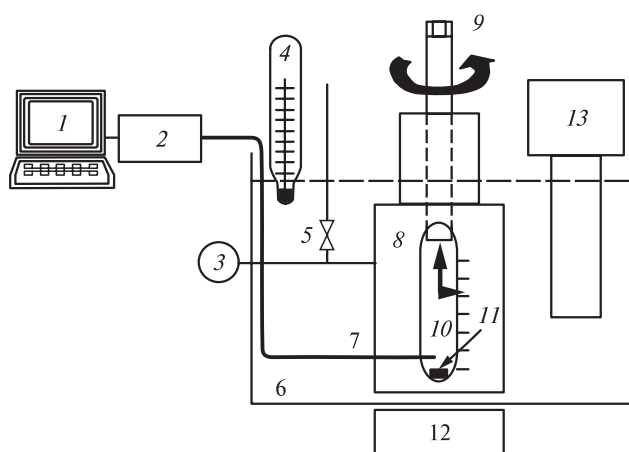
### Материалы, оборудование и методика эксперимента

Исследования проводились с использованием разработанного нами ОВР, который позволяет по отраженному от торца волокна световому излучению определять плотность и фазовое состояние среды. Подробно схема прибора и метод измерения описаны в [9, 10]. Отличие от описанного ранее устройства состоит в том, что в новом приборе имеются два волоконных выхода, что позволяет одновременно проводить измерения из двух различных мест СКС реакторов.

Эксперименты проводились в сверхкритических смесях  $\text{CO}_2$  с органическими веществами. Чистота  $\text{CO}_2$  составляла 99,995 %.

Работа проводилась на установках двух типов: *N1* — установка на основе кюветы высокого давления с изменяемым объемом для исследования коэффициента преломления в смесях; *N2* — установка для исследования фазового поведения сверхкритических смесей в проточных реакторах.

Экспериментальная установка *N1* состояла из оптической кюветы высокого давления с изменяемым объемом [11], водяной ванны, поддерживающей постоянную температуру, блока наблюдения давления, блока контроля температуры, ртутного термометра, магнитной мешалки и ОВР (рис. 1). Показания ОВР



**Рис. 1.** Принципиальная схема экспериментальной установки для измерения коэффициента преломления:

1 — персональный компьютер; 2 — ОВР; 3 — блок наблюдения давления; 4 — ртутный термометр; 5 — кран; 6 — водяная ванна; 7 — оптическое волокно; 8 — оптическая кювета; 9 — поршень; 10 — окно; 11 — якорь магнитной мешалки; 12 — магнитная мешалка; 13 — блок контроля температуры

обрабатывались при помощи персонального компьютера согласно схеме, описанной в [10].

Оптическая кювета высокого давления с изменяемым объемом была выполнена из нержавеющей стали и снабжена двумя боросиликатными окнами. Температура водяной ванны поддерживалась блоком контроля температуры HAAKE D8. Колебания температуры водяной ванны не превышали  $\pm 0,03$  К. Точность измерения температуры оптической кюветы составила  $\pm 0,05$  К. Блок наблюдения давления состоял из датчика давления (FOXBORO/ICT, Model 93) и индикатора. Точность измерения давления в диапазоне  $0 \div 20$  МПа составила  $\pm 0,025$  МПа. Органические жидкости вводились в кювету с помощью шприца. Калибровка оптической кюветы по объему была произведена с использованием многопараметрического уравнения состояния [11]. С помощью данного уравнения по давлению, создаваемому навеской  $\text{CO}_2$  при  $50^\circ\text{C}$ , вычислялась плотность  $\text{CO}_2$ . Объем кюветы при заданном положении поршня находился как отношение вычисленной плотности навески  $\text{CO}_2$  к ее массе. Изменение объема кюветы находилось как произведение площади поперечного сечения поршня к разности его хода. Разность хода поршня определялась по измерениям длины внешней его части, не погруженной внутрь кюветы, при помощи штангенциркуля. Точность измерения  $\pm 0,005$  см. Для определения объема кюветы была построена калибровочная зависимость объема кюветы от длины внешней части поршня. Плотность компонентов смеси находилась как отношение массы компонента к объему кюветы при заданном положении поршня. Одномодовый оптоволоконный зонд с коэффициентом преломления 1,445 помещался внутрь оптической кюветы. Длина световой волны, при которой производились измерения коэффициента преломления, равнялась 1300 нм. Точность измерения коэффициента преломления составляла  $\pm 0,001$ . Коэффициент преломления среды, измеряемый ОВР, находился по уравнению Френеля для нормального отражения (1):

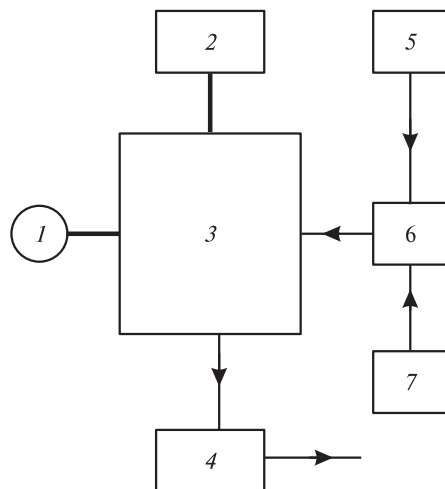
$$U = k \frac{I_r}{I_0} = k \left( \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2, \quad (1)$$

где  $U$  — величина сигнала ОВР;  $k$  — приборная константа;  $I_0$  — интенсивность света, падающего на границу раздела фаз стекло—изучаемая среда;  $I_r$  — интенсивность света, отраженного от границы раздела фаз стекло—изучаемая среда;  $n_1$  — коэффициент преломления стекла световода;  $n_2$  — коэффициент преломления изучаемой среды. Процедура нахождения коэффициента преломления с помощью ОВР подробно описана в наших предыдущих статьях [9, 10].

В экспериментах мольная доля метанола в смеси  $\text{CO}_2$  + метанол составила 0,103; мольная доля н-пентана в смеси  $\text{CO}_2$  + н-пентан составила 0,101.

Экспериментальная установка N2 показана на рис. 2.

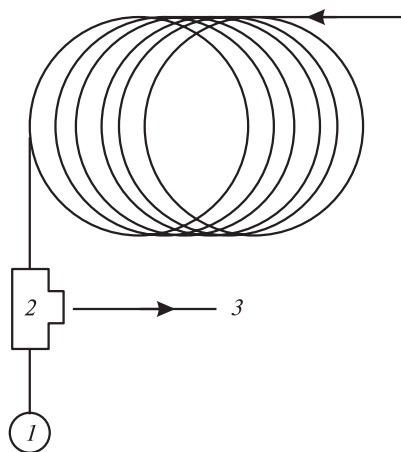
Жидкий  $\text{CO}_2$  подавался в систему при помощи насоса 306 GILSON HPLC, органические жидкости — при помощи насоса 308 GILSON. Перед тем, как смесь подавалась в реактор, она проходила через динамический смеситель (GILSON 811-1), снабженный мешалкой. Скорость потока смеси составляла 1 мл/мин для смеси  $\text{CO}_2$  + ацетофенон. Для смеси  $\text{CO}_2$  + метанол скорость потока жидкого  $\text{CO}_2$  была равна 1 мл/мин, скорость подачи метанола 0,1 или 0,2 мл/мин. Подача смеси в реактор осуществлялась сверху вниз. Нагрев реактора производился с помощью термостата PYE UNICAM. Давление в системе



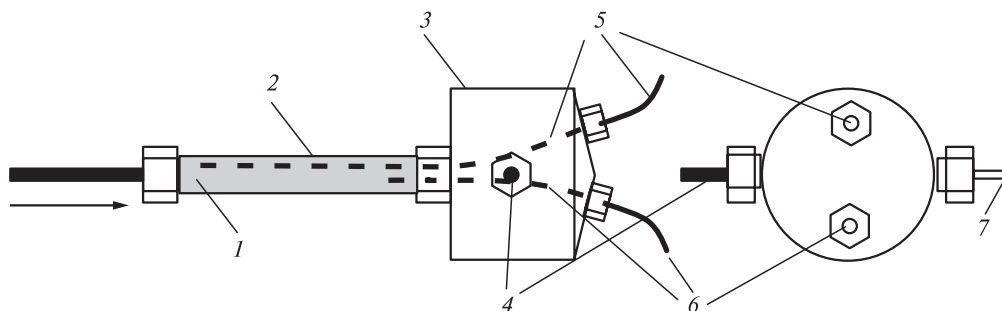
**Рис. 2.** Схема проточной установки высокого давления:  
1 — термопара; 2 — оптоволоконный рефлектометр; 3 — термостат с помещенным в него реактором; 4 — регулятор обратного давления; 5 — насос для жидкого CO<sub>2</sub>; 6 — динамический смеситель; 7 — насос для органической жидкости

поддерживалось при помощи регулятора обратного давления (РОД) Jasco880-81. Схема установки высокого давления с проточными реакторами двух типов представлена на рис. 2 и 3.

Исследование смеси CO<sub>2</sub> + ацетофенон проводилось в капиллярном реакторе (см. рис. 3). Реактор представлял собой стандартный капилляр из нержавеющей стали диаметром 1/16 дюйма и длиной 2 м, помещенный внутрь термостата. Капилляр был снабжен Т-образным разветвителем, соединяющим реактор с выходом на РОД и оптоволоконным зондом. Скол оптического волокна был поме-



**Рис. 3.** Капиллярный реактор (стандартный стальной капилляр диаметром 1/16 дюйма и длиной 2 м) для исследования фазового поведения смеси CO<sub>2</sub> с ацетофеноном:  
1 — оптическое волокно; 2 — Т-образный разветвитель; 3 — выход на РОД



**Рис. 4.** Реактор, приспособленный для двухволоконного ОВР при исследовании фазового поведения смеси  $\text{CO}_2$  с метанолом в толще катализатора (горизонтальное представление):

1 — слой катализатора; 2 — проточный реактор; 3 — коннектор-разветвитель; 4 — термопара; 5, 6 — оптическое волокно 2 и 1 соответственно; 7 — выход на РОД

щен непосредственно внутрь капилляра. Поместить конец термопары внутрь капилляра не представлялось возможным, и поскольку термопара находилась вне реактора, то для установления термического равновесия в смеси капилляр был взят длиной 2 м. Оптоволоконный зонд был помещен вблизи выхода капиллярного реактора, где, по оценкам, достигалось температурное равновесие.

Для исследования фазового поведения смеси  $\text{CO}_2$ +метанол в толще катализатора (amberlist-15) при помощи двухволоконного ОВР использовался специально разработанный для этого реактор. Схема реактора представлена на рис. 4. Реактор, заполненный катализатором, сочленен с пятиканальным коннектором-разветвителем, герметично соединяющим реактор с выходом на РОД, термопарой и двумя оптоволоконными зондами. Концы термопары и обоих оптоволоконных зондов погружены в толщу катализатора, причем конец одного оптоволоконного зонда находится в верхней части реактора, а конец второго — в нижней части реактора, что позволяет одновременно наблюдать картину фазового равновесия в разных частях реактора. Для того чтобы катализатор не высыпался из реактора, его нижняя часть была уплотнена куском стекляннной ваты.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

### Измерение зависимости коэффициента преломления от плотности в бинарных смесях $\text{CO}_2$

Для чистых  $\text{CO}_2$ , метанола и н-пентана были найдены значения коэффициента  $A$  в уравнении Лорентц — Лоренца, связывающем плотность среды  $\rho$  с ее коэффициентом преломления  $n$  (2):

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} = A \cdot \rho. \quad (2)$$

Для  $\text{CO}_2$  коэффициент  $A$  определялся при  $35,8^\circ\text{C}$  в диапазоне давлений  $2 \div 12$  МПа для соответствующих этим давлениям значений плотности  $\text{CO}_2$  от  $0,10$  г/см<sup>3</sup> до  $0,77$  г/см<sup>3</sup> (см. рис. 5). Давление  $\text{CO}_2$ , а соответственно и его плотность, изменялись путем поворота поршня и увеличения объема кюветы. При

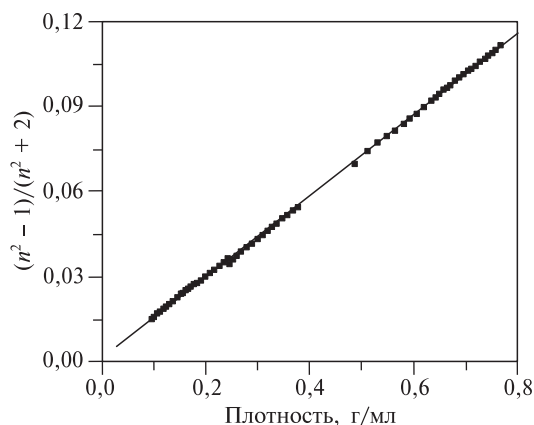


Рис. 5. Определение коэффициента  $A$  в уравнении Лорентц—Лоренца для  $\text{CO}_2$  при  $35,8^\circ\text{C}$

каждом изменении плотности исследуемого  $\text{CO}_2$  по достижении равновесия в кювете измерялся коэффициент преломления. Когда поршень достигал своего критического верхнего положения, соответствующего максимальному объему кюветы, для продолжения уменьшения плотности исследуемого  $\text{CO}_2$  часть газа стравливалась в пустую бомбу, предварительно взвешенную. Автоклав, наполненный выпущенным  $\text{CO}_2$ , снова взвешивался, и по разнице масс устанавливалась масса  $\text{CO}_2$ , оставшегося в оптической кювете. Затем поршень кюветы возвращался назад до установления величины давления, равной давлению до стравливания, и эксперимент продолжался. Данная процедура выпуска  $\text{CO}_2$  в автоклав повторялась несколько раз. Средняя величина  $A$  для  $\text{CO}_2$  была найдена по методу наименьших квадратов как тангенс угла наклона прямой зависимости величины  $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$  от плотности  $\rho$ .

Величина  $A$  составила  $0,143 \text{ см}^3/\text{г}$ , что находится в отличном согласии с предыдущими данными [9, 10]. Метод нахождения  $A$  для чистого  $\text{CO}_2$ , представленный в этой статье, отличается от метода, представленного в [9, 10] тем, что в отличие от последнего, где значения плотности были найдены теоретически при помощи многопараметрического уравнения состояния, в этой работе значения плотности  $\text{CO}_2$  определялись экспериментально.

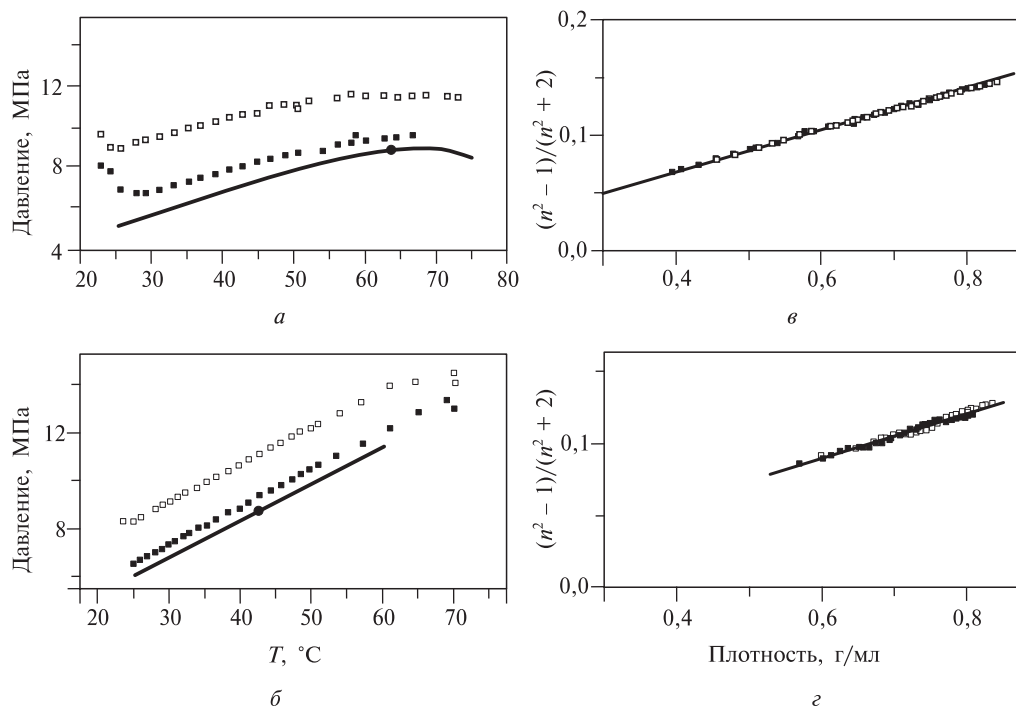
Для органических жидкостей метанола и *n*-пентана значения  $A$  были найдены при температуре  $22,5^\circ\text{C}$  в соответствии со значениями плотностей этих жидкостей при данной температуре. Величина  $A$  определялась как среднее значение из десяти последовательных измерений.

Значения коэффициентов  $A$  при  $\lambda = 1300 \text{ нм}$  для всех исследованных веществ приведены в таблице.

Таблица

Значения коэффициентов  $A$  в уравнении (2) для индивидуальных веществ, измеренные при  $\lambda = 1300 \text{ нм}$

Вещество	$A, \text{ см}^3/\text{г}$
$\text{CO}_2$ ( $35,8^\circ\text{C}$ ; $0,10 \div 0,77 \text{ г}/\text{см}^3$ )	0,143
<i>n</i> -пентан ( $22,5^\circ\text{C}$ ; $0,63 \text{ г}/\text{см}^3$ )	0,342
метанол ( $22,5^\circ\text{C}$ ; $0,79 \text{ г}/\text{см}^3$ )	0,253



**Рис. 6.** Измерения коэффициента преломления бинарных смесей  $\text{CO}_2 + \text{n-пентан}$  ( $x = 0,101$ ) — (а), (в) и  $\text{CO}_2 + \text{метанол}$  ( $x = 0,103$ ) — (б), (г) в зависимости от изменения плотности:

а, б — диаграмма фазового состояния для бинарных смесей (—); ● — критическая точка смеси; □, ■ — экспериментальные точки, для которых измерялся коэффициент преломления (■ — вблизи критической точки, □ — вдали от критической точки); в, г — зависимость величины  $(n^2-1)/(n^2+2)$  от плотности. Сравнение теоретических данных, полученных по уравнению Лорентц — Лоренца (—), с экспериментальными (■ — вблизи критической точки, □ — вдали от критической точки)

Бинарные смеси органических соединений с  $\text{CO}_2$  исследовались в диапазонах температур  $20 \div 75$  °С и давлений  $6,5 \div 14,5$  МПа, при тех значениях давления и температуры, когда бинарная смесь представляет собой одну фазу. С помощью температурного контроллера задавалась требуемая температура. После установления температуры уменьшалась плотность исследуемой смеси путем изменения положения поршня оптической кюветы с учетом того, что изменяющееся при этом давление не должно опускаться ниже давления фазового разделения. По установлении равновесия в системе измерялась величина коэффициента преломления смеси для данных температуры, давления и плотности. Затем температура поднималась на некоторое значение, и данная процедура повторялась снова. По достижении поршнем предельного верхнего значения для смеси  $\text{CO}_2 + \text{пентан}$  избыток смеси также стравливался в пустой автоклав известной массы. Процедура стравливания проводилась по тому же способу, как это проделывалось с чистым  $\text{CO}_2$ , за тем только исключением, что при этом уделялось особое внимание тому, чтобы при стравливании давление смеси не опускалось ниже давления фазового разделения. Для этого вначале опускался поршень для увеличения давления в системе, а только потом производился выпуск избытка смеси в автоклав.



На рис. 6а сплошной линией изображены диаграммы фазового состояния для смесей  $\text{CO}_2$  + пентан и  $\text{CO}_2$  + метанол, точкой на диаграммах фазового состояния обозначены критические точки для данных смесей [11, 12]. Выше диаграммы фазового состояния на рис. 6а в однофазной области точками отмечены значения давления и температуры, в которых проводились измерения коэффициента преломления, причем в одном случае измерения проводились вблизи критической точки смеси, а в другом — вдали от критической точки.

Экспериментальные значения для выражения  $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$  были сравнены с теоретическими, вычисленными при помощи уравнения Лорентц — Лоренца для бинарных смесей (3):

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} = A_1 \cdot \rho_1 + A_2 \cdot \rho_2, \quad (3)$$

где  $n$  — коэффициент преломления смеси,  $A_1$  — коэффициент  $A$  для первого компонента,  $A_2$  — коэффициент  $A$  для второго компонента,  $\rho_1$  — плотность первого компонента,  $\rho_2$  — плотность второго компонента. Зависимости экспериментальных и теоретических значений  $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$  для бинарных смесей от величины плотности представлены на рис. 6б.

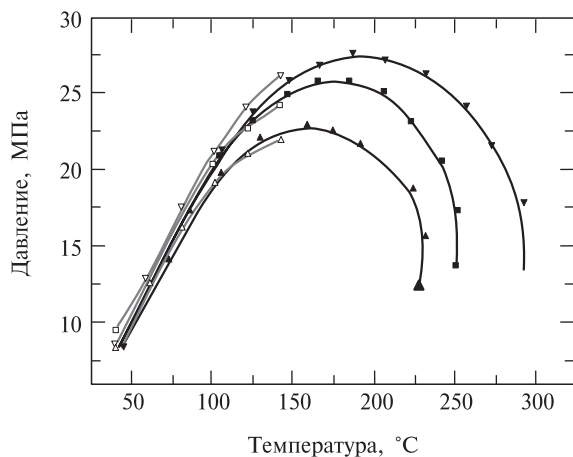
Для обеих смесей как вблизи критической точки, так и вдали от критической точки наблюдается удовлетворительная корреляция теоретических значений коэффициента преломления с экспериментальными, измеренными в широком интервале температур и давлений как вблизи, так и вдали от критической точки. Факт того, что значения измеряемого коэффициента преломления подчиняются закону Лорентц — Лоренца, показывает, что метод ОВР может использоваться для количественного определения органического вещества в бинарных смесях с  $\text{CO}_2$  применительно к методу сверхкритической хроматографии.

### **Исследование фазового поведения многокомпонентных сред в проточных реакторах**

**Капиллярный реактор. Смесь  $\text{CO}_2$  + ацетофенон.** При помощи метода ОВР в условиях капиллярного проточного реактора были получены кривые сосуществования для смеси  $\text{CO}_2$  + ацетофенон с разными весовыми долями органического компонента (7,5, 21,2, 34,1 % ацетофенона). Результаты, полученные с помощью ОВР, были сравнены с результатами, полученными для тех же концентраций ацетофенона с использованием оптической кюветы (ОК) (см. рис. 7).

Результаты исследования фазового поведения смесей методами ОВР и ОК дают удовлетворительное согласие друг с другом. Отметим, что при использовании ОК не удавалось поднять температуру системы выше  $150^\circ\text{C}$ , поскольку при этих условиях смесь  $\text{CO}_2$  + ацетофенон является агрессивной средой и разрушает уплотняющие кольца, используемые для герметизации ОК. Использование капиллярного реактора позволяет значительно увеличить диапазон давлений и температур (как минимум до 30 МПа и до  $300^\circ\text{C}$  соответственно). Более того, метод ОВР позволяет найти полную кривую сосуществования смеси за очень короткое время. Для нахождения полной кривой для определенной смеси требуется не больше одного рабочего дня, в то время как при использовании ОК за один день можно измерить не больше 2 или 3 точек на кривой, поскольку ОК требует





**Рис. 7.** Фазовые диаграммы для смеси  $\text{CO}_2$  + ацетофенон ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ ):

—, ▲, ■, ▼ — данные, полученные при помощи ОВР для долей ацетофенона в смеси 7,5 %, 21,2 %, 34,1 % соответственно; (—), △, □, ▽ — данные, полученные с использованием оптической кюветы для долей ацетофенона в смеси 7,5 %, 21,2 %, 34,1 % соответственно

слоя катализатора сверху вниз. Этот факт прекрасно фиксирует ОВР: первый скачок регистрирует верхний световод, а второй скачок — нижний. После образования жидкого  $\text{CO}_2$  давление в системе продолжает подниматься до постоянного значения 20 МПа. При этом жидкий  $\text{CO}_2$  продолжает сжиматься, пока не достигает постоянного значения плотности при комнатной температуре и заданном давлении.

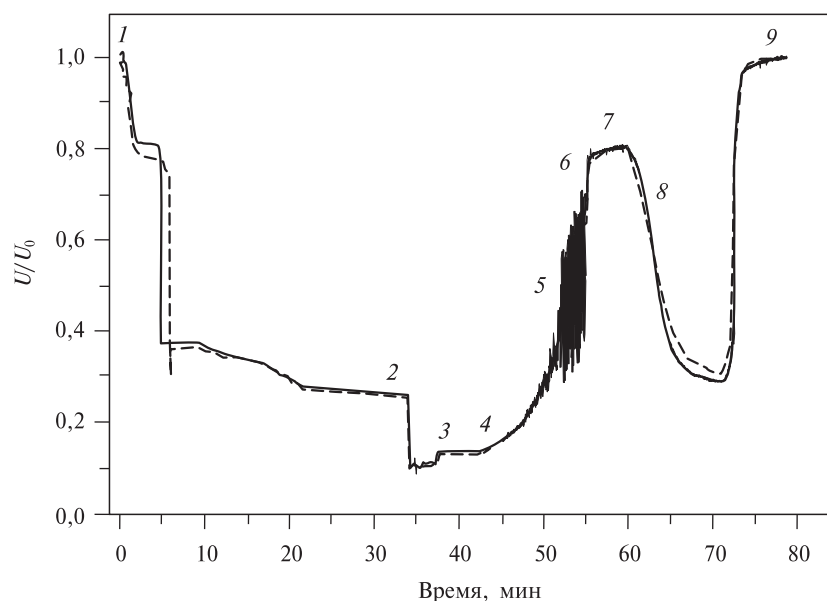
После этого в систему была включена подача метанола со скоростью 0,2 мл/мин. Этому соответствует скачок сигналов обоих оптоволоконных зондов (2). Затем скорость подачи метанола была изменена на 0,1 мл/мин, что соответствует увеличению сигнала ОВР (3). После того, как величина сигнала стабилизировалась, был включен нагрев реактора. Смесь  $\text{CO}_2$  + метанол в условиях изобарного нагревания расширяется, и ее плотность уменьшается. Этому соответствует рост сигнала датчиков ОВР (4). По достижении некой температуры ( $\sim 80^\circ\text{C}$ ) происходит разделение смеси  $\text{CO}_2$  + метанол на жидкую и газовую фазы в точке образования пузырьков — этому соответствует область на рис. 5, где наблюдается осцилляция сигнала (5). Осцилляция сигнала ОВР является типичной при наблюдении двухфазной системы. Когда скол оптического волокна оказывается погруженным в жидкость, наблюдается падение интенсивности сигнала, а когда скол волокна оказывается в газовой фазе, наблюдается резкое увеличение интенсивности сигнала. Если этот процесс повторяется многократно, то при наличии двухфазной системы мы видим осцилляцию сигнала ОВР. Дальнейшее увеличение температуры приводит к исчезновению осцилляции (6). Это свидетельствует о том, что при данном давлении и для заданного состава смеси была пройдена температура, соответствующая точке образования росы, и смесь перешла в одну газовую фазу. Температура реактора была доведена до  $200^\circ\text{C}$ , после этого была выключена подача метанола (7).

После того, как весь метанол из системы был вытеснен чистым  $\text{CO}_2$ , было произведено охлаждение реактора до комнатной температуры (8). При этом по-

относительно долгого времени для установления равновесия. Таким образом, для данной конкретной системы полную картину для диаграмм состояния возможно было получить только используя наш метод ОВР.

**Смесь CO<sub>2</sub> + метанол.** Смесь CO<sub>2</sub> + метанол была выбрана как модельная для проведения исследования фазового поведения многокомпонентных сверхкритических систем в толще катализатора в условиях проточного реактора с использованием двухволоконного ОВР. Результаты показывают, что метод позволяет исследовать фазовое поведение смеси непосредственно из толщи катализатора, что невозможно, используя традиционные методы.

На рис. 8 приведены изменения интенсивности света, отраженного от торца световода, в зависимости от изменения условий исследуемого флюида. Начало измерений соответствует комнатной температуре и атмосферному давлению. Концы обоих оптоволоконных зондов помещены в толщу катализатора (amberlist-15), причем зонд 1 находится в верхней части реактора, а зонд 2 — в нижней. Флюид подается в реактор сверху вниз. Цифре 1 на рис. 8 соответствует начало подачи в реактор CO<sub>2</sub> со скоростью потока 1 мл/мин. При этом видно, что по мере возрастания давления CO<sub>2</sub> в системе интенсивность света, отраженного от обоих световодов, плавно падает, пока не достигает резкого скачка, что соответствует образованию жидкости на торце волокна. Поскольку смесь подается в реактор сверху вниз, то и образовавшийся жидкий CO<sub>2</sub> также движется вдоль



**Рис. 8.** Показания датчиков двухволоконного ОВР в толще катализатора (amberlist-15) в присутствии смеси CO<sub>2</sub> + метанол. Величина сигнала ОВР ( $U/U_0$ ) в зависимости от изменения условий:

1 — закачивание CO<sub>2</sub> в систему до давления 200 бар при комнатной температуре, скорость потока 1 мл/мин; 2 — добавление в систему метанола, скорость потока метанола 0,2 мл/мин; 3 — изменение скорости потока метанола до 0,1 мл/мин; 4 — начало нагрева системы; 5 — фазовое разделение смеси CO<sub>2</sub> + метанол при температуре ~80 °С; 6 — нагрев системы до 200 °С, исчезновение жидкой фазы; 7 — отключение тока метанола; 8 — охлаждение системы до комнатной температуры; 9 — понижение давления в системе до атмосферного; — — — зонд 1; - - - - зонд 2

казания зонда 1 и зонда 2 немного различаются. Происходит это потому, что зонд 2, находящийся в нижней части реактора, расположен вблизи массивного стального разветвителя, который охлаждается медленнее, чем реактор. Соответственно, температура в верхней и нижней частях реактора не одинакова, а следовательно, и плотность  $\text{CO}_2$  в разных частях реактора разная, что и регистрирует ОВР. После охлаждения реактора до комнатной температуры давление в системе было понижено до атмосферного (9), а сигналы обоих датчиков вернулись к своим исходным значениям.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами разработан и реализован двухканальный оптоволоконный рефлектометр (ОВР), позволяющий исследовать фазовое поведение многокомпонентных СКС в реакторах различного типа. Для смесей  $\text{CO}_2$  с метанолом и н-пентаном в стационарных условиях показано подчинение экспериментальной величины коэффициента преломления закону Лорентц — Лоренца как вдали от критической точки, так и вблизи нее, что позволяет использовать ОВР как детектор для количественного определения органического компонента в бинарных смесях с  $\text{CO}_2$ .

Проведено исследование фазового поведения смеси  $\text{CO}_2$  + ацетофенон в капиллярном реакторе. Найденные при помощи ОВР кривые сосуществования хорошо совпадают с данными, полученными визуальными наблюдениями с применением оптической кюветы. Использование капиллярного реактора значительно увеличивает, по сравнению с визуальными наблюдениями, диапазон используемых давлений и температур, в которых возможны измерения.

Метод двухканальной ОВР применен для мониторинга фазового поведения многокомпонентных смесей с  $\text{CO}_2$  непосредственно в толще катализатора, в условиях проточного сверхкритического реактора.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 06-08-01629-а.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Anastas P. T., Williamson T. C. et al.* Green Chemistry: Frontiers in Benign Chemical Synthesis. Oxford University Press: Oxford, 1998.
2. *Zosel K.* *Angew. Chem. Int. Ed.* 1978. Vol. 17. P. 702.
3. *Martin F. D., Taber J. J.* *J. Pet. Technol.* 1992. P. 396.
4. *Eckert C. A., Knutson B. L., Debenedetti P. G.* *Nature.* 1996. Vol. 383. P. 313.
5. *Grunwaldt J.-D., Wandeler R., Baiker A.* *Catal. Rev. Sci. Eng.* 2003. Vol. 45. P. 1.
6. *Hitzler M. G., Smail F. R., Ross S. K., Poliakov M.* *Org. Process Res. Dev.* 1998. Vol. 2. P. 137.
7. *Licence P., Ke J., Sokolova M., Ross S. K., Poliakov M.* *Green Chemistry.* 2003. Vol. 5. P. 99.
8. *Licence P., Gray W. K., Sokolova M., Poliakov M.* *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127. P. 293.
9. *Avdeev M. V., Konovalov A. N., Bagratashvili V. N., Popov V. K., Tsygina S. I., Sokolova M., Ke J., Poliakov M.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004. Vol. 6. P. 1258.
10. *Авдеев М. В., Баграташвили В. Н., Ке Дж., Коновалов А. Н., Полиаккофф М., Попов В. К., Соколова М., Цыпина С. И.* Исследовано в России. 2003. Т. 6. С. 2369.
11. *Zhang H. F., Liu Z. M., Han B. X.* *J. Supercrit. Fluids.* 2000. Vol. 18. P. 185.
12. National Institute of Standards and Technology, <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
13. *Yeo S. D., Park S. J., Kim J. W. and Kim J. C.* *J. Chem. Eng. Data.* 2000. Vol. 45. P. 932.
14. *Cheng H., de Fernandez M. E. P., Zollweg J. A., Streett W. B.* *J. Chem. Eng. Data.* 1989. Vol. 34. P. 319.

## **TWO-CHANNEL FIBEROPTIC REFLECTOMETRY OF SUPERCRITICAL MEDIA**

**<sup>1</sup>M. V. Avdeev, <sup>1</sup>V. N. Bagratashvili, <sup>1</sup>A. N. Konovalov, <sup>1</sup>V. K. Popov,  
<sup>1</sup>S. I. Tsykina, <sup>2</sup>M. V. Sokolova, <sup>2</sup>J. Ke, <sup>2</sup>M. Poliakoff, <sup>3</sup>W. Z. Wu,  
<sup>3</sup>B. Wang, <sup>3</sup>B. X. Han**

*<sup>1</sup>Institute of Laser and Information Technologies, Russian Academy of Sciences, Troitsk, Moscow  
Region, Russia*

*<sup>2</sup>University of Nottingham, Nottingham, UK*

*<sup>3</sup>Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China*

High precision two-channel fiberoptic reflectometer (OPR) has been developed for investigation of phase behavior of multi-component supercritical fluids in different areas of reactor. Phase behavior of binary mixtures CO<sub>2</sub>+acetone, CO<sub>2</sub>+methanol has been measured in a batch reactor in wide ranges of temperatures (20 ÷ 700 °C) and pressures (50 ÷ 200 bar). The experimental data were compared with that calculated by Lorentz — Lorenz equation. Phase behavior of CO<sub>2</sub>+acetophenone mixture in a flow capillary reactor has been investigated for different concentrations of acetophenone (7.5, 21.2, 34.1 %). Our experiments with CO<sub>2</sub>+methanol mixtures show the possibility to study phase behavior of multicomponent fluids in a flow supercritical fluid reactor filled with catalyst.

**Key words:** phase behavior, critical point, multi-component phases, fiberoptic reflectometry, flow reactor.

---

---