

УДК 621.352.6:66.094.197.3

ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОКАНАЛЬНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

© 2011 г. **Л.Л. Макашкин,**
В.Н. Пармон

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск.
Новосибирский государственный университет, Новосибирск

Введение

Начиная примерно с 1960 г., химики обратили внимание на микроканальные системы, которые позволяли существенно увеличить эффективность теплообменных аппаратов. Однако реальные исследования и разработки в области микроканальных систем начались с появлением современных технологий в микроэлектронике лишь через 30 лет. В то время стало возможным изготовление не только теплообменников, смесителей и т.д., но и микроканальных реакторов (микрореакторов) для проведения химических реакций. Первые публикации на эту тему появились в 1990 г., а уже в 1997 г. во Франкфурте состоялась первая международная конференция, посвященная микрореакторам. К настоящему времени количество публикаций достигло более 1500, включая статьи, обзоры и монографии. Немного раньше, в 1980 г., микроканальные системы стали использовать для создания аналитических устройств, в функцию которых входили фильтрация, смешивание, разделение и анализ химических компонентов. Обычно для этих устройств использовали термин «полная микроаналитическая система (μ -TAS)» [1, 2].

Замечено, что некоторые природные объекты, такие как цеолиты, микропористые вещества, липосомы, пленки Ленгмюра-Блоджетта и т.д. прояв-

ляют определенные сходства с микроканальными системами. Однако ввиду того, что внутренние объемы упомянутых объектов измеряются нанометрами, то данные объекты следует отнести к наноразмерным реакторам (нанореакторам). Реагенты, попавшие в объем такого нанореактора, подвергаются дополнительному взаимодействию молекулярного характера. Например, возникают химические связи со стенками наноканалов, изменяется электронное состояние реагентов и т.д. Принципиально важным моментом здесь является, что химическая реакция в этих условиях может протекать по иному механизму, чем в обычных реакторах, и это может привести даже к образованию новых продуктов [3–5].

В отличие от нанореактора, реакционный объем микрореактора является макроскопическим и поэтому не может повлиять на реагенты на молекулярном уровне, как и объем традиционного химического реактора. Тем не менее, микрореакторы имеют ряд принципиальных преимуществ, которые приводят к существенной интенсификации химических процессов [6, 7]. Среди таких преимуществ — высокие скорости массо- и теплопереноса. Теоретические расчеты показывают, что в микроканалах с размерами сечений от 15 до 500 мкм можно обеспечить высокий коэффициент теплопередачи со стенкой — до 25 тыс. Вт/(м²·°C), что на порядок больше значений для обычных теплообменников [8]. При этом характерные времена смешивания газов могут составлять миллисекунды, а в некоторых случаях достигать наносекунд [9].

Макашкин Л.Л. — докт. хим. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории каталитических методов преобразования солнечной энергии.
Тел.: (383) 330-78-31, 326-94-52. E-mail: makarshin@catalysis.ru.

Пармон В.Н. — докт. хим. наук, академик РАН, директор Института катализа им. Г.К. Борескова. Тел.: (383) 330-82-69.
E-mail: parmon@catalysis.ru.

В работе [10, 11] Андерсеном был сформулирован количественный критерий, позволяющий отнести реактор к разряду «микро»:

$$\frac{|\Delta H| r_{eff} d_h E_a}{\alpha R T_r^2} < 1, \quad (1)$$

При выполнении этого критерия реакция, протекающая в микрореакторе, не лимитируется теплообменом или подводом и отводом тепла в зону реакции.

Здесь ΔH — энтальпия реакции, r_{eff} — экспериментальная скорость реакции, d_h — гидродинамический радиус канала, α — коэффициент теплопереноса, E_a — энергия активации, R — газовая постоянная, T_r — температура в зоне реакции.

Сходный критерий определения микрореакторов по параметру отсутствия лимитирования массопереноса был сформулирован в работе [12]:

$$\frac{r_{eff} d_h}{2 k_g c} < 0,15. \quad (2)$$

Здесь, кроме ранее определенных параметров d_h и r_{eff} , k_g — коэффициент массопереноса и c — концентрация ключевого реагента.

В работе [13] была проведена экспериментальная проверка эффективности массопереноса в микрореакторе. В микрореактор загружали одну, две или три микроканальные пластины длиной $L_1 = l$, $L_2 = l/2$ и $L_3 = l/4$. При этом суммарную площадь сечения микроканалов увеличивали пропорционально уменьшению длины: $S_1 = s$, $S_2 = 2s$ и $S_3 = 4s$. В этом случае при постоянной объемной скорости потока реагентов W время контакта τ_c оставалась постоянным: $\tau_c = V_i/W$, где $V_i = S_i L_i$, что должно было приводить к одинаковой конверсии исходного реагента для всех трех вариантов. Заметим, что данный эффект может проявляться, если в микроканалах происходит эффективный массообмен. Действительно, на примере каталитического процесса паровой конверсии метанола было показано, что при постоянном времени контакта $\tau_c = 125$ мс выход CO_2 в широком диапазоне температур 210–300 °C не зависит от геометрии каналов [13].

Как правило, при исследовании гетерогенных каталитических процессов в микроканалах реализуется ламинарный поток газа с параболическим профилем скоростей по сечению. При этом время контакта (время нахождения реагентов в зоне реак-

ции) не является постоянной величиной, а распределяется по сечению канала, что сильно зависит от коэффициента диффузии и размеров сечения микроканала. В работе [14] был определен оптимальный коэффициент диффузии, равный 10^{-5} см²/с, при котором в прямоугольных микроканалах сечением 300×300 мкм устанавливается «плоский» профиль концентрации реагентов, что соответствует узкому распределению по временам контакта. В этом случае микрореактор работает в режиме полного вытеснения, что можно определить путем анализа следующего выражения (3) для аксиального коэффициента диффузии [15]

$$D_{ax,eff} = D + \chi \frac{d^2 u^2}{4D}, \quad (3)$$

где D — молекулярный коэффициент диффузии молекул в неподвижной среде; χ — коэффициент, учитывающий форму канала; d — диаметр канала и u — линейная скорость потока. При больших значениях коэффициента диффузии D или малых размерах канала аксиальный коэффициент диффузии близок к молекулярному коэффициенту D . Это означает, что молекулы реагентов и продуктов реакции равномерно распределены по объему канала, причем это не зависит от профиля скоростей потока, возникающего при ламинарном движении газа. Более подробные исследования процессов массо- и теплопереноса для прямоугольных микроканалов были выполнены в теоретической работе [16]. Здесь приведено аналитическое решение исходных уравнений переноса, позволяющее на количественном уровне рассчитать коэффициенты массо- и теплопереноса, используя корреляционные соотношения между числами Нуссельта и Шервуда.

Однако, как правило, при разработке конструкций микрореакторов необходимы простые оценки эффективности массо- и теплопереноса при заданной геометрии микроканалов. Для этого в работе [17] приведено число Дамколера Da , величина которого характеризует эффективность массопереноса.

$$Da = \frac{\tau_r}{\tau_c}. \quad (4)$$

Здесь $\tau_r = 1/k_r$ — время полупревращения в химической реакции, k_r — константа скорости реакции, τ_c — время контакта. В случае $Da < 1$ реакция протекает в равновесном кинетическом режиме. В противоположной ситуации $Da > 1$, за время контакта

равновесие не достигается, а процесс протекает в квазистационарном состоянии.

Следующим важным преимуществом микроканальных реакторов перед традиционными реакторами является высокое отношение внутренней поверхности к объему реактора, или удельная поверхность микроканальных пластин. Для микрореакторов величина удельной поверхности лежит в диапазоне от 10 до 50 тыс. $\text{м}^2/\text{м}^3$. Для сравнения, у типичных лабораторных и промышленных реакторов эта величина составляет 1000 и $100 \text{ м}^2/\text{м}^3$, соответственно. Благодаря высокой удельной поверхности увеличивается контактная поверхность катализатора, закрепленного на стенках микроканалов и, тем самым, создаются условия для более эффективной работы микрореактора.

Детальный анализ технических и эксплуатационных преимуществ микроканальных реакторов перед традиционными химическими реакторами представлен в работе [7]. Далее будут рассмотрены конкретные примеры использования микроканальных систем.

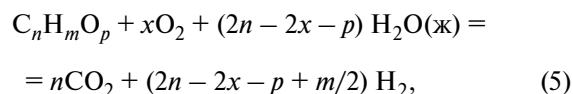
Каталитические процессы получения водорода

В настоящее время основными энергоносителями являются углеводородсодержащие соединения: природный газ, нефть и уголь. Использование природного газа и угля ограничивается, главным образом, стационарными энергоустановками. Основными энергоносителями для мобильных устройств являются бензин и дизельное топливо. В последние годы появились «альтернативные энергоносители», которые могут заменить традиционное жидкое топливо для транспортных средств. Однако они используются редко, в небольших количествах, обычно в виде добавок [18]. Это связано с рядом технических и экономических проблем, которые с развитием техногенного общества будут постепенно решены. К «альтернативному топливу» относят метанол, этанол, сжиженный природный газ, легкие нефтяные газы (пропан, бутан), водород, органические отходы промышленного производства, резиновую крошку, биомассу, органические отходы жизнедеятельности человека и т.д. Некоторые из вышеперечисленных «альтернативных топлив» уже сегодня могут после незначительной модификации быть востребованы [19].

Наиболее перспективным «альтернативным топ-

ливом» будущего является водород, который можно считать универсальным, потому что он экологически чист и пригоден для всех видов тепловых двигателей: поршневых (с воспламенением как от искры, так и от сжатия), турбопоршневых, двигателя Стирлинга (двигателя внешнего сгорания), воздушно-реактивных и ракетных двигателей. В дальнейшем водород, по-видимому, сможет заменить бензин, дизельное топливо, мазут и другие виды моторных топлив. В некоторых странах в начале 1940-х годов при недостатке природного газа водород, содержащийся в «генераторном газе», полученном при газификации угля, использовали в промышленности, а также для бытовых нужд [20].

На современном этапе наиболее перспективным способом получения водорода является каталитическая конверсия легких углеводородсодержащих соединений. Конверсию таких топлив осуществляют с помощью трех типов каталитических процессов: паровой конверсии (КПК), частичного окисления (КПО) и автотермической конверсии (КАТК). Уравнения этих процессов можно записать в общем виде:



где $\Delta_r H = (2n - 2x - p)\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O(ж)}} + \Delta_f H_{\text{топлива}} - n\Delta_f H_{\text{CO}_2}$ — энтальпия реакции, $\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\Delta_f H_{\text{CO}_2}$ — энтальпия образования воды и диоксида углерода. Характер протекания процесса зависит от величины параметра x — мольной доли кислорода в исходной смеси. При $x = 0$ уравнение (5) соответствует эндотермической реакции КПК углеводородсодержащего топлива, а при $x = n + m/4 - p/2$ проходит сильно экзотермическая реакция полного каталитического окисления (КО) органического субстрата. Промежуточные значения x отвечают КПО, сопровождающимся выделением теплоты.

Например, если в качестве исходного топлива используется метан, то:

при $x = 0$ (процесс КПК) $\Delta_r H_{298}^0 = +250,1 \text{ кДж/моль}$,

при $x = 0,44$ (процесс КАТК) $\Delta_r H^0 \approx 0$ (6)

при $2 > x > 0,44$ (процесс КПО) $\Delta_r H_{298}^0 < 0$

при $x = 2$ (процесс КО) $\Delta_r H_{298}^0 = -890 \text{ кДж/моль}$.

КПК углеводородов и иных углеводородсодержащих субстратов является общепринятым крупнотоннаж-

ным процессом производства водорода в химической промышленности. В этом процессе происходит каталитическая реакция между паром и углеродосодержащими соединениями с образованием водорода, диоксида и монооксида углерода. При этом выходная смесь содержит высокую концентрацию водорода до 75 мол.%, двуокиси углерода 25 мол.%, небольшую концентрацию монооксида углерода < 2 мол.% и непрореагировавшие исходные реагенты.

Процесс КПО углеродосодержащих соединений протекает в присутствии кислорода, концентрация которого недостаточна для полного окисления субстрата. Вследствие этого продукты реакции, кроме оксидов углерода (CO и CO_2), могут содержать более 50 % водорода. Парциальное окисление протекает как в присутствии катализатора, так и без него. В отсутствие катализатора процесс парциального окисления субстрата проходит с высокими скоростями при $t > 1000^\circ\text{C}$. Несмотря на то, что в присутствии катализатора процесс парциального окисления — экзотермическая реакция, теплоты, выделяемой в ходе реакции, может оказаться недостаточно для поддержания оптимальных скоростей процесса. В этом случае требуется дополнительное сжигание топлива для разогрева реакционной смеси. Однако каталитический процесс парциального окисления более предпочтителен, чем некаталитической процесс из-за более низких температур реакции ($\sim 700^\circ\text{C}$). Это позволяет использовать простую систему для контроля за процессом и предоставляет широкий выбор конструкционных материалов для реактора. Кроме того, низкие температуры реакции позволяют минимизировать нежелательные процессы коксообразования.

КАТК сочетает две описанные выше реакции, сопровождающиеся выделением и поглощением теплоты. Продуктами процесса являются водород, диоксид и монооксид углерода. Этот процесс происходит в присутствии катализатора с тепловыделением (энтальпией реакции) близкой к «нулю». Скорости реакций экзотермического окисления и эндотермической конверсии сильно различаются, из-за чего они протекают на разных участках реактора. Для оптимизации процесса КАТК обычно используют два катализатора, которые загружают в разные части реактора.

При высоких степенях конверсии углеродосодержащих соединений в процессе КПК концентрация водорода в продуктах реакции больше по сравнению с другими процессами КПО и КАТК. Однако

для практического использования в компактных системах процессы КПО и КАТК являются более привлекательными. Конкретный тип процесса выбирают в зависимости от конечной цели применения получаемого водорода. Например, в автомобильном транспорте при быстром запуске двигателя и низкой температуре для работы генератора водорода наиболее подходящим процессом является КАТК [21].

Последние исследования по разработке реакторов новых поколений показали, что многие химические реакции можно интенсифицировать с помощью микроканальных систем. Не остались в стороне и каталитические процессы производства водорода. В последние годы появилось большое число обзоров, посвященных конструкции микроканальных реакторов [22–24], динамике физико-химических процессов, происходящих в микроканалах, [25–27] и, в частности, применению микроканальных реакторов для получения водорода и водородосодержащих газов [28–30].

В настоящем обзоре проанализированы литературные данные по производству водорода в основных каталитических процессах. Несмотря на наличие большого числа работ, посвященных конверсии метанола и метана, исследования по применению микроканальных реакторов в этих процессах остаются актуальными. Перспективным направлением является исследование каталитической конверсии бензина, дизельного топлива и их производных. Заманчивой перспективой является производство водорода с использованием микроканальных систем из этанола и биомассы растительного происхождения.

Микрореакторы для получения водорода из метанола и метана

Метанол — самый дешевый жидкий простейший одноатомный спирт, относящийся в классу 3 умеренно опасных веществ. При определенных мерах предосторожности его можно транспортировать и хранить продолжительное время. Метанол обладает достаточно высокой, сопоставимой с жидкими углеводородами, объемной плотностью энергии, что делает его энергоносителем с надлежащими функциональными характеристиками. Сегодня метанол получают в каталитическом процессе из синтез-газа — смеси CO и H_2 . Водород из метанола производят в местах его непосредственного применения. Для этого используется каталитический процесс паровой конверсии, выбор которого связан с отно-

сительно низкими температурами реакции (250–450 °С) и низким содержанием монооксида углерода 1,5 % в продуктах реакции. Последнее особенно важно при последующем использовании продуктов конверсии в низкотемпературных топливных элементах, где требуется содержание СО менее 20 ppm. К настоящему времени опубликовано большое число статей и обзоров, посвященных использованию микрореактора для каталитической конверсии метанола и метана [31–34]. Если сравнивать получение водорода путем конверсии метанола и метана, то метанол, являющийся жидким энергоносителем, более предпочтителен, чем газообразный метан. Удельная энергоемкость метанола, рассчитанная на объем топлива, в 465 раз превосходит соответствующий параметр для метана 16,74 и 0,036 кДж/см³, соответственно [35].

В работе [36] исследовали влияние конструкции микрореактора и микроканальной пластины на кажущуюся константу скорости КПК метанола и на производительность реактора по водороду. Для анализа экспериментальных данных была использована простая кинетическая модель реакции с константой скорости k_r первого порядка. Наибольшее значение k_r наблюдали на прямоугольном микрореакторе с двумя плоскими микроканальными пластинами размером 20×30 мм, на которых был закреплен катализатор Cu/ZnO. Удельная производительность микрореактора по водороду в расчете на единицу массы катализатора составила 8,1 л/(ч·г_{кат}). Наименьшую производительность по водороду и, соответственно, константу скорости реакции наблюдали для трубчатого микрореактора диаметром 4 мм, заполненного гранулированным катализатором с размерами гранул 0,25±0,5 мм; производительность по водороду в этом случае составила 4,9 л/(ч·г_{кат}). Полагая, что наблюдаемое различие указанных параметров было обусловлено ограничениями на подвод теплоты в зону реакции в связи с недостаточной теплопроводностью гранулированного катализатора в трубчатом микрореакторе. Экспериментальные данные и расчеты показали, что при одинаковой температуре стенок микрореактора в цилиндрическом микрореакторе температура в центре слоя катализатора, т.е. в зоне реакции на 6,7 °С ниже, чем в центре прямоугольного микрореактора, а для трубчатого микрореактора — даже на 13,6 °С.

В работе [37] была исследована активность катализатора Zn/TiO₂, закрепленного на изготовленных из разных металлов микроканальных пластинах, в

процессе КПК метанола. В экспериментах использовали микрореактор ромбической формы размером 30×30×10 мм, изготовленный из нержавеющей стали с реакционным объемом, занимаемым МК-пластинами 3,6 см³ (рис. 1). В микрореактор помещали МК-пластины размером 20×30 мм. Показано, что наибольшая активность катализатора достигается при его закреплении на МК-пластинах, изготовленных из пеномеди [38]. При этом удельная производительность микрореактора по водороду при 450 °С составляет 78,6 л/(ч·г_{кат}) и конверсии метанола 80 %. Катализатор, закрепленный на МК-пластине, изготовленной из пеноникеля (на гофрированной латунной фольге), продемонстрировал меньшую активность, что связано с более низкой эффективностью подвода теплоты в зону реакции. Наблюдается корреляция между коэффициентом теплопроводности материала МК-пластины и активностью катализатора в ряду медь > латунь > никель. Производительность микрореактора по водороду с МК-пластинами из пеноникеля и гофрированной латунной фольги была ниже, чем с МК-пластиной из пеномеди в 1,6 и 2,4 раза, соответственно. С помощью модели реактора идеального вытеснения были рассчитаны кинетические параметры КПК метанола. При этом определенная экспериментально кажущаяся энергия активации, равная 132 кДж/моль, не зависела от материала МК-пластины. Сравнение теоретически рассчитанных равновесных значений концентрации продуктов реакции на выходе из микрореактора с экспериментальными данными показало, что при температуре выше 400 °С процесс КПК метанола протекает в неравновесной области.



Рис. 1. Микрореактор с МК-пластинами для получения водорода в процессе паровой конверсии метанола

В этом случае количество монооксида углерода на выходе микрореактора не превышает 1 мол.%. Это на порядок меньше равновесной концентрации и возможно связано с подавлением обратной реакции «конверсии водяного газа» на исследуемом катализаторе.

Продолжением этой работы стали исследования дезактивации катализатора Zn/TiO_2 в ходе КПК метанола в микроканальном реакторе [23]. Катализатор был закреплен на МК-пластине, изготовленной из пеномеди, пеноникеля и гофрированной латуни. Найдено, что глубина конверсии метанола, стабильность и продолжительность работы катализатора зависят от материала МК пластины. Скорость дезактивации катализатора коррелирует с теплопроводностью материала МК-пластин. Установлено, что основной причиной дезактивации катализатора является уменьшение дисперсности активного компонента — оксида цинка. Наилучшие результаты в ресурсных испытаниях были достигнуты на микроканальных пластинах, изготовленных из пеномеди. Микрореактор, содержащий 16 МК-пластин, работал непрерывно 150 ч при 400 °С. При этом конверсия метанола уменьшилась на 8 %. При дальнейшей работе микрореактора в течение 500 ч конверсия метанола снизилась еще на 20 %. Обнаружено, что потеря активности катализатора носит обратимый характер, причем активность может быть восстановлена отжигом нанесенного на МК-пластину катализатора в воздухе.

Существенное значение для эффективного протекания реакции имеет выбор катализатора. Его свойства зависят от большого числа факторов, включая элементный состав, методы синтеза, морфологию, механические свойства и т.д. В [16] исследовали влияние содержания церия на активность медь-алюмооксидного катализатора. С этой целью методом соосаждения были синтезированы оксидные катализаторы состава $\text{Cu}_{18,5}\text{Ce}_x\text{Al}_{81,5-x}\text{O}_8$, где $x = 2; 7,4; 14$. Показано, что активность катализаторов в процессе паровой конверсии метанола растет с повышением их температуры предварительного прокаливания, а наибольшую активность проявляют катализаторы с промежуточным содержанием церия ($x = 7,4$), которые имеют наибольшие значения удельной поверхности $A_{\text{БЭТ}}$ и A_{Cu} . Фазовый анализ показал, что в этих образцах почти вся медь находится в виде твердого раствора CuO—CeO_2 . Содержание монооксида углерода на выходе микрореактора уменьшается с ростом температуры прокаливания.

Для самого активного образца с промежуточным содержанием церия — 7,4 % и прокаленного при 700 °С содержание СО на выходе минимально.

Как и следовало ожидать в соответствии с «правилom» Г.К. Борескова, что способ предварительной подготовки катализаторов $\text{Cu}_x\text{Zn}_y\text{O}_z$ или $\text{Cu}_x\text{Ce}_y\text{O}_z$ оказывает влияние на селективность катализатора только в начальный период пошагового повышения температуры реакции [39]. Начальная активность катализатора при температуре 250 °С уменьшается в ряду: полностью восстановленный катализатор в водороде < частично восстановленный (69,3 % от общей массы) < прокаленный на воздухе. Всю обработку проводили при 177 °С.

В [40] продемонстрирована потеря решеточного кислорода медь-цинк-оксидным катализатором в процессе КПК метанола при температуре 200 °С в течение 5 ч. В ходе выхода реакции на стационарный режим наблюдали увеличение активности катализатора и синхронное уменьшение и увеличение селективности по выходу CO_2 и СО, соответственно. В то же время при проведении аналогичного эксперимента при 150 °С происходит лишь частичное восстановление катализатора, не сопровождающееся его заметной активацией.

В [41] изучали кинетику КПК метанола на промышленном катализаторе $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ в реакторах как с неподвижным слоем катализатора, так и с катализатором, закрепленным непосредственно на стенках микроканалов. Полученные результаты для обоих реакторов были проанализированы в рамках двухмерной модели. Для реактора с неподвижным слоем катализатора с диаметром канала от 1 до 4,1 мм были рассчитаны предельные значения коэффициентов теплопереноса и радиальные градиенты температуры в слое катализатора. Последнее значение оказалось равным 40 К/см. Показано, что для устранения радиального градиента температуры в реакторе с неподвижным слоем катализатора диаметр канала не должен превышать 0,3 мм. Очевидно, что последнее условие нереально для практического использования. С другой стороны, реактор с закрепленным на стенках микроканалов катализатором свободен от многих недостатков массо- и теплопереноса при диаметре канала от 0,2 до 4,1 мм. Эта модель показала, что производительность микрореактора с закрепленным на стенках микроканалов катализатором растет с увеличением до определенных размеров толщины нанесенного слоя катализатора. Одновременно такой микроре-

актор обеспечивает низкое аэродинамическое сопротивление и высокую эффективность работы.

Математическая модель протекания КПК метанола в микроканальном реакторе представлена в [42]. Расчеты показали, что малый объем реакционной зоны и небольшая масса катализатора, нанесенного на стенки микроканалов, позволяют существенно увеличить массо- теплоперенос в каталитический слой и обеспечить протекание реакции в кинетическом режиме. При этом МК-пластины с тонким каталитическим слоем на стенках микроканалов в процессе КПК метанола обеспечивают низкое содержание монооксида углерода в выходной смеси.

Многие проблемы теплопереноса, как для эндо-, так и для экзотермических реакций могут быть решены при использовании металлических носителей катализатора. В работе [43] исследованы три типа микрореактора — с неподвижным слоем катализатора, с МК-пластинами, изготовленными из пеноалюминия и алюминиевой фольги. В последнем случае использовали микрореактор теплообменного типа, в котором эндотермическая реакция КПК метанола была совмещена по теплоте с экзотермической полного окисления метанола. Максимальная производительность по водороду 650 л/ч была достигнута на микрореакторе теплообменного типа при температуре процесса 265 °С. При этом масса промышленного медьсодержащего катализатора, нанесенного на алюминиевую микроканальную пластину, составила 18 г. Время контакта или GHSV (gas hourly space velocity) равнялась 3600 ч⁻¹. В условиях надежного температурного контроля такой реактор с алюминиевыми микроканальными пластинами, мог работать в течение 450 ч со средней конверсией метанола более 90 %. Полученные результаты свидетельствуют, что подобного рода генератор водорода позволяет при относительно небольших размерах ~0,462 л получать ~ 2,0 кВт тепловой мощности.

Высокая эффективность работы микроканального реактора в процессе КПО метана по сравнению с традиционными реакторами с неподвижным слоем катализатора неоднократно доказывалась во многих работах. Но типичная проблема при работе МК-реактора в процессе КПО метана — высокая энергонапряженность, возникающая на передней кромке МК-пластин, и, как следствие, коррозия и разрушение передней кромки МК-пластин. Эффективным решением данной проблемы является создание конструкций МК-пластин, обеспечиваю-

щих противоточное движение реакционной среды в МК-реакторе. Испытание проводили на двух микрореакторах с МК-пластинами, изготовленными из «фехраля» с закреплением на них катализатора La_{0,2}Zr_{0,4}Ce_{0,4}/LaNiPt, допированного платиной. В первый микрореактор с прямоточным движением реагентов (МКР-П) помещали плоские МК-пластины размером 23×23 мм в количестве 16 шт. Во второй микрореактор с противоточным движением реагентов (МКР-З) помещали Z-образные МК-пластины, изготовленные с помощью сворачивания МК-пластин размером 23×75 мм в количестве 5 шт. В обоих случаях масса катализатора составила 0,48 г. На рис. 2 приводится схема продольного разреза блока МК-пластин, в которых реализуются прямо- и противоточное движения реагентов. Несмотря на то, что количество каналов в МКР-П в три раза больше, чем в МКР-З, полный объем микроканалов и, как следствие, время контакта реагентов со слоем катализатора осталось одинаковым.

Измерения температуры на входе и выходе микрореактора, а также на передней и задней кромках МК-пластин показали, что наибольшая разность температур между входным потоком и передней кромкой МК-пластин достигается при больших входных потоках реакционной среды — 135 мл/с. Для МКР-П

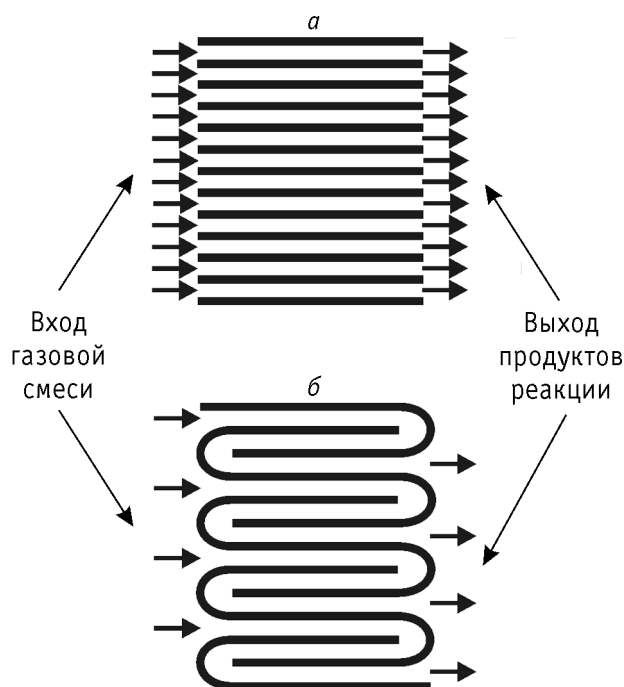


Рис. 2. Схема продольного разреза МК-пластин

а – при прямоточном потоке реагентов, б – при противоточном потоке реагентов

эта величина составляла 95 °С, в то время как для МКР-Z — 60 °С. При температуре входного потока 780 °С градиент температуры вдоль МК-пластины в МКР-П был в 3,3 раза выше, чем в МКР-Z. Следовательно, МК-пластины в МКР-Z работают в более «мягких» условиях, чем в МКР-П. Действительно, под действием высоких тепловых нагрузок наблюдалось разрушение передней кромки МК-пластин только в МКР-П, что является следствием преимущества противоточного движения реагентов в МК-реакторе.

При скорости подачи смеси в реактор GHSV $\sim 4 \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$ производительность по водороду в МКР-П составила 250 л/ч, а в МКР-Z — 220 л/ч. Небольшое уменьшение конверсии метана в МКР-Z по сравнению с МКР-П связано с разным характером гидродинамического потока реагентов в МК-реакторах. Так, линейная скорость потока реакционной среды в МКР-Z в три раза превосходит скорость потока в МКР-П. Практически важной величиной является удельная производительность микрореактора, рассчитанная на объем реакционной зоны. В нашем случае, эта величина составила 42 л/(ч·см³). Тогда тепловая мощность (теплота, получаемая в процессе сжигания водорода) микрореактора с реакционным объемом 1 л составит 117 кВт, что соответствует мощности бензинового двигателя современного автомобиля.

Микрореакторы для получения водорода из жидких углеводородных топлив

Производство водородосодержащего синтез-газа из насыщенных углеводородов представляет значительный интерес для мобильных энергоустановок, использующих топливные элементы. Большинство работ в этой области посвящено метану как источнику синтез-газа с высоким атомным отношением Н/С. Однако традиционно в большинстве случаев более удобными для практического применения являются более доступные и легко транспортируемые сжиженный газ (пропан-бутановая смесь), бензин и дизельное топливо. Поэтому в последнее время появился интерес к исследованию процессов получения водородосодержащего газа конверсией более тяжелых углеводородов. Привлекательным процессом является каталитическая конверсия дизельного топлива.

Экспериментальные исследования по получению водорода путем КПК дизельного топлива в микрока-

нальном реакторе проведены в [44]. Микрореактор содержал 14 микроканальных пластин, изготовленных из жаропрочной фольги. На каждой пластине находилось по 100 микроканалов сечением 200×200 мкм и длиной 80 мм с общей поверхностью 6360 мм², на которую наносили слой катализатора Rh/γ-Al₂O₃ толщиной 2÷3 мкм. Полное количество родия, загруженного в микрореактор, составляло 40 мг. Высокая теплопроводность МК-пластин, изготовленных из металла, обеспечивала работу микрореактора в изотермическом режиме. Конверсию дизельного топлива анализировали отдельно для изооктана и гексадекана — некоторых его компонентов. Было показано, что конверсия молекулы разветвленных углеводородов (изооктан) происходит быстрее, чем конверсия неразветвленных (н-гексадекан). Как следствие, «число оборотов» катализатора рассчитанное как отношение количества молей конвертируемого субстрата, поступающего в микрореактор, к количеству молей активного компонента катализатора, оказалось выше для изооктана. Отмечено, что «число оборотов», рассчитанное на количество атомов углерода, не зависит от числа углеродных атомов в молекуле конвертируемого углеводорода. Вследствие чего конверсия молекулы с большим числом углеродных атомов за «один оборот» приводит к образованию большого количества водорода. Данное наблюдение и образование в ходе конверсии лишь малых количеств побочных продуктов свидетельствуют о том, что разрыв С—С-связи происходит в адсорбированном состоянии на поверхности катализатора, а не в газовой фазе.

Более предпочтительным процессом для комбинированных топлив, подобных дизельному, является КАТК. В данном процессе не принципиально количество углеродных атомов, находящихся в конвертируемом углеводороде и нет необходимости в дополнительном нагреве реактора. Это позволяет уменьшить габариты и вес топливного процессора генератора водородосодержащего газа, а это существенный фактор для мобильных потребителей энергии [45].

В [46] исследовали влияние церия и лантана на активность и стабильность платина-алюмоксидных катализаторов в процессе воздушно-КАТК дизельного топлива. В этих экспериментах в качестве топлива использовали модельную смесь искусственного дизельного топлива, состоящую из н-гексадекана (н-C₁₆H₃₄), декалина (C₁₀H₁₈) и тетралина (C₁₀H₁₂) с весовыми долями 39, 45 и 16 %. Кроме того, для ими-

тации дизтоплива стандарта EURO-4 смесь содержала 50 ppm серы в виде дибензотиофена. Процесс КАТК проводили в изготовленном из нержавеющей стали изотермическом реакторе с неподвижным слоем катализатора (размер фракции катализатора 200÷450 мкм). Для уменьшения температурных градиентов катализатор разбавляли инертными частицами SiC в отношении SiC/катализатор = 6,5. Тестирование процесса конверсии искусственного дизельного топлива проводили интервалами при 800 °C с малым временем контакта, соответствующим объемной скорости потока 20 тыс. ч⁻¹. Исходная реакционная смесь имела состав с мольными долями O₂/C = 0,5; т.е. соответствующий стехиометрии КАТК и H₂O/C = 3 (превышает стехиометрическую величину в три раза). В результате эксперимента показано, что катализатор состава Pt/A и Pt/(A – L) имеет более высокую активность в начальной стадии процесса конверсия углеводородов и составляет 90 %. Однако после 8-часовой работы конверсия падает до 70 %. Лучшие результаты получены на катализаторе Pt/(A – C). Здесь A – Al₂O₃, L – La₂O₃ и C – CeO₂. Конверсия углеводородов после 8-часовой работы микрореактора осталась равной 90 %. При этом производительность по водороду составила 1,6÷1,7 моль/моль (C), а присутствие церия уменьшило образование кокса [47, 48]. Здесь C – количество моль атомов углерода, содержащегося в поступающем в реактор искусственном дизельном топливе.

В [49] исследовали КПО различных углеводородов (метана, бутана, циклогексана, н-гексана, изооктана, декана) в реакторе с неподвижным слоем катализатора, позволяющим работать в миллисекундном диапазоне времен контакта. В качестве катализатора использовали 5 вес.% родия, нанесенного на пористый монокристаллический блок γ-Al₂O₃. В зависимости от вида углеводородного топлива время контакта варьировали от 1 до 10 мс. Для всех топлив продемонстрирована возможность достижения высокой конверсии (~100 %) при соотношении C/O, близком к стехиометрии реакции парциального окисления углеводорода. Ресурсные испытания показали, что независимо от типа углеводородного топлива работа микрореактора в течение 60 ч не приводит к заметным изменениям его производительности.

Важной характеристикой при эксплуатации генератора водорода для мобильных энергоустановок является время, за которое происходит выход реак-

тора на заданный режим после подачи реакционной смеси в реактор. Для определения этого параметра в [49] были выбраны три вида топлива — метан, бутан и изооктан. Было показано, что независимо от типа используемого топлива в процессе КПО время выхода микрореактора на режим с тепловой мощностью 1 кВт составляет около 5 с.

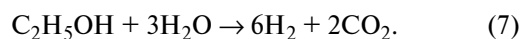
Продолжением этих исследований стала работа по КАТК типичных октаноповышающих компонентов бензина — бензола, толуола, этилбензола, кумола и стирола в аналогичном миллисекундном реакторе [50]. В качестве катализатора использовали благородные металлы Pt и Rh, нанесенные на допированный церием γ-Al₂O₃. Конверсия возрастала в ряду Rh < Rh/γ-Al₂O₃ < Rh–Ce < Rh–Ce/γ-Al₂O₃. Катализатор Rh–Ce/γ-Al₂O₃ продемонстрировал высокую конверсию всех углеводородов, и высокую селективность по водороду. Этилбензол и кумол подверглись большей конверсии чем бензол и толуол, а стирол самой низкой. Отмечено, что ароматические соединения по сравнению с парафинами более стабильны в процессах КПО и КПК. Была также исследована селективность по отношению к монооксиду углерода. При конверсии бензола и этилена селективность по СО составила 10 и 5 %, а для метана, ацетилен, толуола и этилбензола — 2,2 %.

Микроканальные реакторы для получения водорода из этанола и биотоплива

Хотя в последние годы опубликовано много работ по низкотемпературной каталитической конверсии метанола [51–55], для получения водородосодержащего газа более интересным представляется использование этанола. Этанол относится к энергоносителям, которые можно получить из возобновляемой растительной массы.

Однако до сих пор, каталитическая конверсия этанола по сравнению с метанолом не получила широкого распространения вследствие более высокой склонностью к коксованию. В [56] проводили сравнение эксплуатационных параметров обычного монокристаллического реактора с каналами квадратного сечения 0,9×0,9 мм, с микрореакторами из нержавеющей стали с каналами диаметром 0,7 мм, и кремния с каналами ~ 3÷4 мкм в процессе КПК этанола. В качестве катализатора использовали оксид кобальта Co₃O₄ [30–33], который закрепляли на стенках ка-

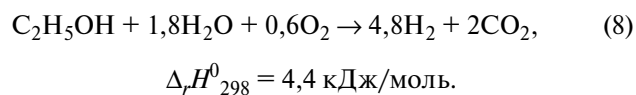
налов. В эксперименте использовали МК-пластины с удельной поверхностью от 10^3 до $10^5 \text{ м}^2/\text{м}^3$. Реакция КПК этанола соответствует брутто-схеме



Тестирование работы реакторов проводили при стехиометрическом для приведенной реакции соотношении воды к этанолу. В некоторых случаях входную смесь разбавляли азотом в объемном соотношении $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O})/\text{N}_2$ от 1/0,05 до 1/2. Найдено, что условия испытания реакторов лишь в небольшой степени влияют на конечный результат — удельную (в расчете на объем реактора) производительность реактора по водороду. Так, монолитный реактор испытывали при температуре 400°C и мольном соотношении исходных компонент $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : -\text{H}_2\text{O} : \text{N}_2 = 1 : 6 : 0$. Микрореактор из нержавеющей стали — при температуре 450°C и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O} : \text{N}_2 = 1 : 6 : 1$, а микрореактор из кремния — при 500°C , и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{H}_2\text{O} : \text{N}_2 = 1 : 6 : 4,5$. Однако зафиксированная для всех реакторов конверсия этанола была одинаковой и составляла $\sim 32\%$. Тем не менее, удельная производительность по водороду в микрореакторе из кремния была на два порядка выше, чем в монолитном реакторе и на порядок выше, чем в микрореакторе из нержавеющей стали. Максимальная конверсия этанола в монолитном реакторе и в микрореакторе из нержавеющей стали при временах контакта 2,5 и 0,5 с составила 70 и 90 %, соответственно.

Хорошую стабильную работу продемонстрировал микрореактор, изготовленный из кремния. За 80 ч непрерывной работы в процессе КПК этанола уменьшения его производительности по водороду не наблюдалось. Это связано с влиянием большой удельной поверхности каналов на эффективность работы микрореактора.

В [57] были проведены аналогичные эксперименты по КПК этанола на катализаторе Ir/CeO_2 при 650°C с близким к стехиометрическому соотношением воды к этанолу. Катализатор продемонстрировал очень высокую стабильность, проработав без заметного уменьшения активности в течение 300 ч. Продолжением этой работы стали исследования КАТК этанола на этом же катализаторе [58]. Процесс конверсии соответствующий брутто-реакции (8) проводили в более широком диапазоне температур.



В качестве реактора использовали кварцевый микрореактор с неподвижным слоем, в который загружали 300 мг катализатора с 2,1 мас.% иридия. При температуре 427°C конверсия этанола составила почти 100 %. Однако, концентрация водорода в выходной смеси была ниже теоретически ожидаемой и составила 40 об.%. Кроме этого, в выходной смеси присутствовали CO_2 — 38 %, CH_4 — 10 %, CO — 8 %, CH_3COCH_3 — 4 %. При увеличении температуры до 677°C соотношение продуктов реакции изменилось: H_2 — 65 %, CO — 20 %, и CO_2 — 15 %.

В отличие от ресурсных испытаний при 650°C стабильная работа катализатора оказалась менее продолжительной, который без заметного изменения активности, проработал в течение лишь 60 ч. Производительность по водороду исследуемого микрореактора составила 45 л/ч.

КПК этанола в микрореакторе в диапазоне от 400 до 600°C и атмосферном давлении исследовали в крупном научно-исследовательском центре известной компании «Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH» (IMM) (Германия) [59]. Реактор состоял из двух микроканальных пластин, изготовленных из нержавеющей стали методом химического травления. На каждой пластине находилось по 14 каналов длиной 25 мм, шириной 500 мкм и глубиной 250 мкм. На стенках канала закрепляли слой катализатора толщиной 20 мкм. Высокая скорость теплообмена, реализованная в микрореакторе, обеспечивала изотермичность исследуемого процесса. В ходе работы протестировано достаточно много катализаторов. Во всех катализаторах активными компонентами являлись металлы (Rh, Ru, Ni, Co), нанесенные на оксидные носители с большой удельной поверхностью (Al_2O_3 , CeO_2 , MgO). В процессе КПК этанола все вышеупомянутые металлы проявляют наибольшую активность и селективность при условии их закрепления на Al_2O_3 . При этом родий оказался более активным, чем никель, в разрыве C—C-связи в этаноле. При температуре 600°C конверсия этанола достигла 100 %. Катализатор Rh—Ni—Ce—O практически не потерял активности после 100 ч при 600°C . Оценки на основании данных, приведенных в работе [59], показывают, что производительность по водороду описанного микрореактора составила 2,5 л/ч.

Многообещающим процессом для производства газообразного топлива является каталитическая газификация биомассы растительного происхождения в сверхкритической воде ($P_{\text{кр}} = 218,4 \text{ атм}$

и $T_{кр} = 375\text{ }^{\circ}\text{C}$). В [60] приводятся результаты исследования газификации глюкозы в сверхкритической воде на микрореакторе периодического действия как в присутствии металлического катализатора, так и в его отсутствие. Микрореактор представлял собой жаропрочную нержавеющую трубку внешним диаметром 6,4 мм, внутренним 4,5 мм. Полный объем реактора составил 14 мл. В качестве катализатора использовали высокодисперсный металлический никель, кобальт и медь Ренея, а также рутений, закрепленный на углеводе или на оксиде алюминия. Процесс газификации проводили при температуре 340–380 °С и давлении 15–25 МПа следующим образом. Исходный водный раствор глюкозы смешивали с заданным количеством водной суспензии катализатора и закачивали в микрореактор. После герметизации реактора температуру поднимали до заданного значения. Газообразные продукты реакции собирали в специальную емкость объемом 300 мл. Для типичной загрузки микрореактора — 0,17 г глюкозы, 3 г водной суспензии и 0,025 г катализатора, время реакции составляло от 0,25 до 1 ч. При этом конверсия глюкозы варьировалась от 30 до 100 % и сильно зависела от состава катализатора и температуры. Наиболее активным катализатором оказался никель Ренея.

Интегрированные микроканальные системы

Каталитические устройства для производства водорода или водородосодержащей смеси обычно называют топливными процессорами (ТП). В состав топливных процессоров входит не только каталитический реактор конверсии углеводородов, но и реактор последующей очистки выходного газа от нежелательных примесей. Мобильные ТП (транспорт, переносные потребители энергии и т.д.) существенно отличаются от стационарных промышленных генераторов водорода, так как их производительность по водороду обычно на несколько порядков ниже, чем у стационарных промышленных установок. Кроме того, мобильные ТП должны:

- иметь малые габариты и небольшой вес;
- обладать возможностью работать в режиме частых пусков и остановок;
- допускать широкую регулировку производительности по водороду;
- быть достаточно дешевыми;

— иметь высокую надежность, несмотря на то, что ресурс их работы может существенно уступать другим источникам энергии.

В работе [64] описан стационарный ТП для производства синтез-газа с последующим питанием высокотемпературного топливного элемента с электрической мощностью 2 кВт. Данный процессор имел производительность до 3 нм³/ч синтез-газа и состоял из микроканального реактора-генератора синтез-газа, использующего процесс КПО метана, блоков сероочистки, компрессоров и блока электронного управления при общих габаритах 610×610×940 мм (рис. 3).

Описание интегрального микроканального ТП для производства чистого водорода из легких углеводородов дано в [65]. Схема этого ТП изображена на рис. 4. Процессор состоит из шести специализированных микроканальных реакторов, четырех микроканальных теплообменников, совмещенных со смесителями, и двух испарителей. Микрореактор полного окисления метана с 20 микроканальными пластинами (МК) и объемом 3,7 см³ при 100 % конверсии метана позволяет получить тепловую мощность 0,486 кВт и служит для нагрева ТП. Микрореактор для воздушного КПО метана (РОХ) с 30-ю МК-пластинами размером 25×25×6 мм может обеспечить при температуре реакции 820 °С 100 %-ную конверсию метана с производительностью по водороду



Рис. 3. Топливный процессор получения синтез-газа на базе микроканального реактора для питания топливного элемента электрической мощности 2 кВт

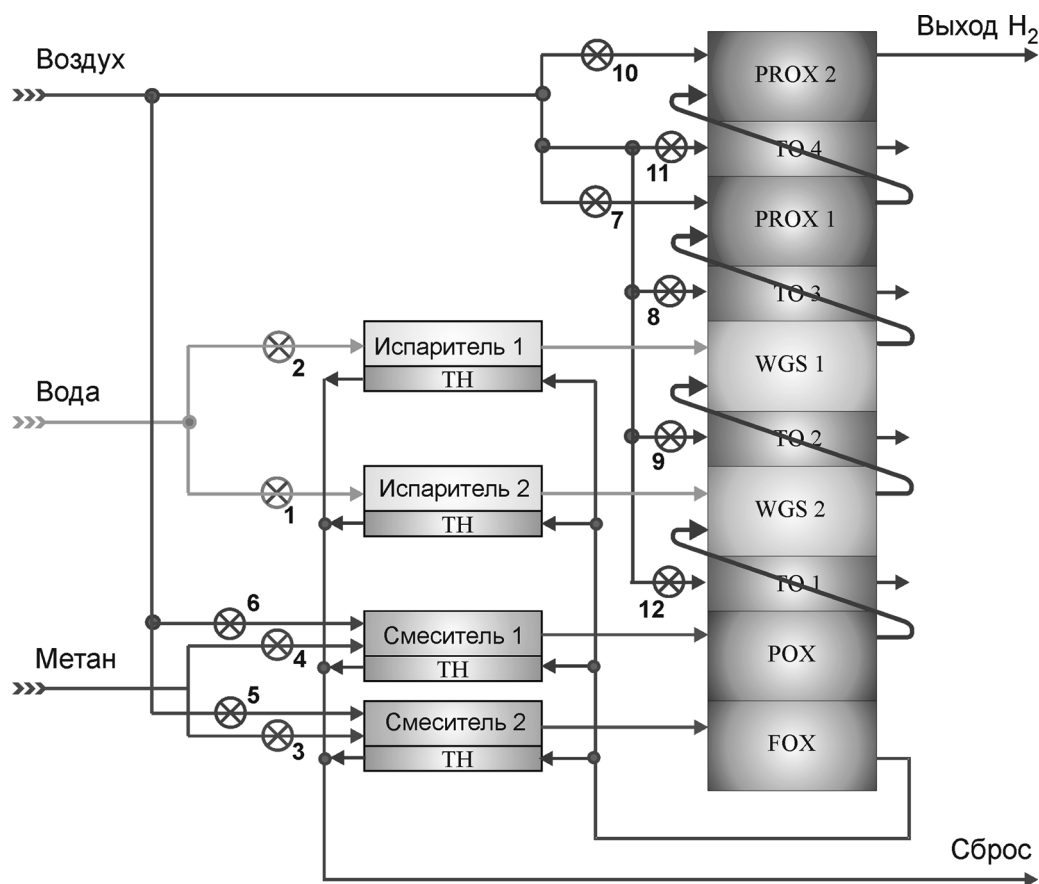


Рис. 4. Блок-схема интегрального микроканального топливного процессора для получения чистого водорода в процессе парциального окисления метана [65]. ТН – теплоноситель, Т0 – теплообменник. Остальные обозначения см. в тексте

ду 380 л/ч. Следовательно, общая максимальная тепловая мощность, генерируемая данным ТП, может составить около 1 кВт. Для предварительной очистки полученного синтез-газа от монооксида углерода используются два последовательно включенных микро-реактора реакции водяного газа (WGS), работающие в высокотемпературной (350 °С) и низкотемпературной (210 °С) области. Более глубокую очистку от монооксида углерода проводят на микрореакторах в которых осуществляли высокотемпературное (200 °С) и низкотемпературное (150 °С) селективное окисление монооксида углерода кислородом воздуха (PROX). В результате на выходе концентрация СО не должна превысить 20 ppm, что достаточно для питания низкотемпературных водородных топливных элементов с полимерной мембраной. В предварительных испытаниях описанного микроканального топливного процессора лимитирующей стадией производства водородосодержащего газ с низким содержанием СО

являются процессы очистки от монооксида углерода. Расчетная энергетическая эффективность тепловых процессов составляет 63 %, а удельная тепловая мощность (в пересчете на общий объем устройства) должна равняться 550 Вт/дм³. Общий вид и габариты описанного ТП приведены на рис. 5.

В [66] описан интегральный топливный процессор на основе КПК метана для питания низкотемпературного топливного элемента с полимерной мембраной. Микрореактор был устроен таким образом, что в одних каналах реактора осуществлялся эндотермический процесс генерации водорода за счет теплоты, выделяемой в соседних каналах, в которых шла экзотермическая реакция окисления водорода. Далее следовала очистка полученной смеси от монооксида углерода в каталитической реакции водяного газа. При 698 °С конверсия метана составила 80 %, а производительность по водороду — 20 л/ч, что позволяет питать топливный элемент мощностью 0,026 кВт.

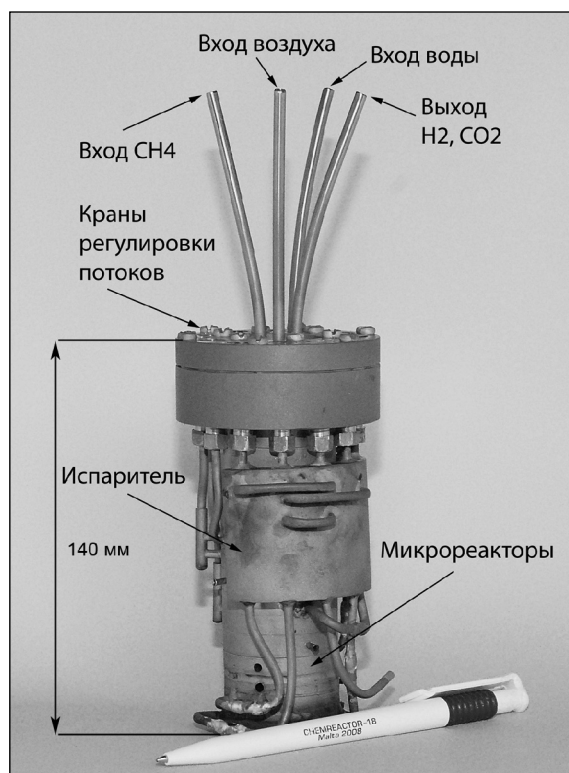


Рис. 5. Микроканальный топливный процессор для получения водорода с минимальным содержанием монооксида углерода

Перспективным направлением является использование синтез-газа без удаления СО на борту транспортных средств. В этом случае синтез-газ добавляется к основному топливу, обеспечивая работу двигателя на разбавленных топливных смесях. Это приводит к понижению токсичности выбросов и повышению топливной экономичности двигателя. В [67] описано испытание серии катализаторов для конверсии в синтез-газ достаточно широкого спектра углеводородов — природного газа, дизельного и биодизельного топлив. Основная проблема закрепления катализаторов в реакторе решалась с помощью специальных металлических сеток или пористых лент, на поверхность которых наносили оксиды алюминия и магния.

Заключение

В настоящее время много публикаций и работ посвящено проблемам получения водорода («альтернативного энергоносителя») из углеводородсодержащего сырья. В этой области наиболее изученными технологиями является каталитическая

конверсия и газификация органического субстрата. Высокий риск транспортировки и использование большого количества свободного водорода стимулирует поиск новых, относительно безопасных технологий работы с водородом. Очевидный подход — производство водорода в местах непосредственного применения (начиная от ноутбуков и заканчивая автотранспортом). Это позволяет существенно снизить риск хранения и транспортировки с возможностью несанкционированного возгорания или взрыва. Важным шагом в этом направлении является интенсификация и миниатюризация мобильных генераторов водорода с помощью микроканальных систем.

Более других исследованы системы получения водорода путем каталитической конверсии легких углеводородов и спиртов — метана, пропана, метанола, этанола и т.д. Однако, для многих сфер применения более привлекательным является получение водорода из штатных моторных топлив — бензина, дизельного топлива и их производных. На примере метанола и метана показано, что в микрореакторе действительно происходит интенсификация процесса получения водорода. В процессе паровой конверсии метанола на катализаторе Zn/TiO_2 при 450°C была достигнута высокая удельная производительность микрореактора по водороду в расчете на массу катализатора — $78,6 \text{ л}/(\text{ч} \cdot \text{г}_{\text{кат}})$. При этом количество монооксида углерода на выходе из микрореактора не превысила 1 мол.%. Парциальное окисление метана при 700°C , проведенное на катализаторе $\text{La}_{0,2}\text{Zr}_{0,4}\text{Ce}_{0,4}/\text{LaNiPt}$ массой 0,48 г в микрореакторе, продемонстрировало еще более высокую удельную производительность по водороду на массу катализатора — $521 \text{ л}/(\text{ч} \cdot \text{г}_{\text{кат}})$ и на объем реакционной зоны $42 \text{ л}/(\text{ч} \cdot \text{см}^3)$. Тогда тепловая мощность (теплота, получаемая в процессе сжигания водорода) микрореактора с реакционным объемом $1,0 \text{ дм}^3$ составляет 117 кВт, что соответствует мощности бензинового двигателя современного автомобиля.

Перспективным является производство водорода из биомассы растительного происхождения. Сегодня в этом направлении сделаны только первые шаги и работы находятся на стадии первичных исследований. Проблема конверсии биомассы в водород заключается в необходимости разработки индивидуальных процессов для конкретных составов биомассы. Кроме того, этот процесс должен быть многостадийным. Тем не менее, на при-

мере конверсии целлюлозы показано, что применение микрореактора позволяет осуществить непрерывный и достаточно энергоэкономичный процесс конверсии твердого субстрата в газообразные и жидкие промежуточные продукты, которые в дальнейшем могут быть конвертированы в водород.

Работа выполнена при поддержке ведущих научных школ грантом Президента РФ НШ-3156.2010.3

Литература

1. Ramsey J.M., Widmer E., Verpoorte E., Banard S. // Proceedings of the 2nd International Symposium on Miniaturized Total Analysis Systems, Basel. 1996. P. 24.
2. Van der Schoot B.H., Verpoorte E.M.J., Jeanneret S., Manz A., de Rooji N.F. // Proceedings of the «Micro Total Analysis Systems, μ TAS '94». Twente. Netherlands 1994. P. 181.
3. Suckling C.J. // Chem. Commun. 1982. P. 661.
4. Drzaj R. // Proceedings of the «Int. Symp. On Synthesis of Zeolites, their Structure Determination and their Technological Use». Ljubljana. 1985. P. 24.
5. Fikentscher H., Gerrns H., Schuller H. // Angew. Chem., 1960, Vol. 72. P. 856.
6. Макашкин Л.Л., Пармон В.Н. // Рос. Хим. Ж. 2006, Т. 1, № 6. С. 19.
7. Макашкин Л.Л., Пармон В.Н. // Энергия. 2009. № 10. С. 13.
8. Schubert K., Bier W., Brandner J., Fichtner M., Franz C., Linder G. // Process Miniaturization: 2nd International Conference on Microreaction Technology, IMRET 2; Topical Conference Preprints, AIChE, New Orleans, USA, 1998. P. 88.
9. Knight J.B., Vishwanath A., Brody J.P., Austin R.H. // Phys. Rev. Lett. 1998. Vol. 80. P. 3863.
10. Gunther Kolb, Volker Hessel // Chemical Engineering Journal. 2004. Vol. 98. P. 1.
11. Anderson J.B. // Chem. Eng. Sci. 1963. Vol. 18. P. 147.
12. Gorke O., Pfeifer P., Schubert K. // Proceedings of the 6th International Conference on Microreaction Technology, New York, AIChE. 2002. P. 262.
13. Pfeifer P., Fichtner M., Schubert K., Liauw M.A., Emig G. // Proceedings of the 3rd International Conference on Microreaction Technology, Springer, Berlin. 2000. P. 372.
14. Walter S., Liauw M. // Proceedings of the 4th International Conference on Microreaction Technology, New York, AIChE. 2000. P. 209.
15. An Male P., De Croon M.H.J.M., Tiggelaar R.M. et. al. // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2004. Vol. 47. P. 87.
16. Battersby S., Teixeira P., Beltramini J. et. al. // Catalysis Today. 2006. Vol. 116. P. 12.
17. Danie I van Herk, Pedro Castano, Michiel Makkee et. al. // Applied Catalysis A: General, 2009. Vol. 365. P. 199.
18. Карпов С.А., Капустин В.М., Старков А.К. // Автомобильные топлива с биоэтанолом, М. 2007.
19. Astbury G.R. // Process safety and environment protection. 2008. Vol. 86. P. 397.
20. Spiers H.M. Technical Data on Fuel (4th edition). (British National Committee World Power Conference, London). 1943.
21. Ahmed S., Krumpelt M. // Journal of Hydrogen Energy. 2001. Vol. 26. P. 291.
22. Van Swaaij W.P.M., Van der Ham A.G.J., Kronberg A.E. // Chemical Engineering Journal. 2002. Vol. 90. P. 25.
23. Wolfgang Ehrfeld, Volker Hessel, Holger Löwe // Microreactors: New Technology for Modern Chemistry. ISBN: 3-527-29590-9 Hardcover April. 2000.
24. Holladay J.D., Wang Y., Jones E. // Chem. Rev. 2004. Vol. 104, P. 4767.
25. Holladay J.D., Hu J., King D.L., Wang Y. // Catalysis Today. 2009. Vol. 139. P. 244.
26. By Jean-Claude Charpentier // Chem. Eng. Technol. 2005. Vol. 28, №3, P. 255.
27. Papautsky I., Brazzle J., Ameel T., Bruno F.A. // Sensors and Actuators. 1999. Vol. 73. P. 101.
28. Freni S., Calogero G., Cavallaro S. // Journal of Power Sources. 2000. Vol. 87. P. 28.
29. Horny C., Kiwi-Minsker L., Renken A. // Chemical Engineering Journal. 2004. Vol. 101. P. 3.
30. Peca M.A., Gymez J.P., Fierro J.L.G. // Applied Catalysis A: General. 1966. Vol. 144, P. 7.
31. Yu Hao, Chen Hongqing, Pan Minqiang et. al. // Applied Catalysis A: General, 2007. Vol. 327. P. 106.
32. Fukuhara Choji, Kamata Yoshiyuki, Igarashi Akira // Applied Catalysis A: General. 2007. Vol. 330. P. 108.
33. Schneider A., Mantzaras J., Jansohn P. // Chemical Engineering Science. 2006. Vol. 61. P. 4634.
34. Stutz M.J., Hotz N., Poulikakos D. // Chemical Engineering Science, 2006. Vol. 61. P. 4027.
35. Stefanidis Georgios D., Vlachos Dionisios G. // Chemical Engineering Science 2009. Vol. 64. P. 4856.
36. Makarshin L.L., Andreev D.V., Gribovskiy A.G., Parmon V.N. // J. Hydrogen Energy. 2007. Vol. 32. P. 3864.
37. Грибовский А.Г., Макашкин Л.Л., Андреев Д.В., Пармон В.Н. и др. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50, № 1, С. 15.
38. Макашкин Л.Л., Андреев Д.В., Грибовский А.Г., Пармон В.Н. и др. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48, № 5. С. 1.

39. *Shawn D. Lin, Ting C. Hsiao, Li-Chung Chen* // *Applied Catalysis A: General*, 2009, Vol. 360. P. 226.
40. *Hsiao T.C., Lin S.D.* // *J. Mol. Catal.* 2007. Vol. A277. P. 137.
41. *Karim Ayman, Bravo Jaime, Gorm David et. al.* // *Catalysis Today*, 2005. Vol. 110. P. 86.
42. *Xinhai Yu, Shan-Tung, Zhendong Wang, Huang Huajiang* // *International Journal of Green Energy*. 2008. [http://www.informaworld.com/smpp/title~db=all~content=t713597260~tab=issueslist~branches=5 - v55, №4](http://www.informaworld.com/smpp/title~db=all~content=t713597260~tab=issueslist~branches=5-v55, №4). P. 281.
43. *de Wild P.J., Verhaak M.J.F.M.* // *Catalysis Today*. 2000. Vol. 60. P. 3.
44. *Thormann J., Pfeifer P., Schubert K., Kunz U.* // *Chemical Engineering Journal* 2008. Vol. 135S. P. S74.
45. *Aidu Qi, Brant Peppley, Kunal Karan* // *Fuel Processing Technology*. 2007. Vol. 88. P. 3.
46. *Alvarez-Galvan M.C., Navarro R.M., Rosa F. et. al.* // *Fuel*. 2008. Vol. 87. P. 2502.
47. *Barbier Jr J, Duprez D.* // *Appl Catal A Gen.* 1992. Vol. 85. P. 89.
48. *Zhuang Q, Qin Y, Chang L.* // *Appl Catal.* 1991. Vol. 70. P. 1.
49. *Schmidt L.D., Klein E.J., Leclerc C.A., Krummenacher J.J., West K.N.* // *Chemical Engineering Science*. 2003. Vol. 58. P. 1037.
50. *Balonek C.M., Colby J.L., and L.D.* // *AIChE Journal*. 2010. Vol. 56, № 4. P. 456.
51. *Vaidya P.D., Rodrigues A.E.* // *Chem. Eng. J.* 2006. Vol. 117. P. 39.
52. *Haryanto A., Fernando S., Murali N., Adhikari S.* // *Energy Fuels*. 2005. Vol. 19. P. 2098.
53. *Ni M., Leung Y.C., Leung M.K.H.* // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2007. Vol. 32. P. 3238.
54. *Navarro R.M., Penr M.A., Fierro J.L.G.* // *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107. P. 3952.
55. *Palo D.R., Dagle R.A., Holladay J.D.* // *Chem. Rev.* 2007. Vol. 107. P. 3992.
56. *Casanovas A., Domínguez M., Ledesma C. et. al.* // *Catalysis Today*. 2009. Vol. 143. P. 32.
57. *Zhang B., Tang X., Li Y., Cai W., Xu Y., Shen W.* // *Catal. Commun.* 2006. Vol. 7. P. 367
58. *Weijie Cai, Baocai Zhang, Yong Li, Yide Xu, Wenjie Shen* // *Catalysis Communications*. 2007. Vol. 8. P. 1588.
59. *Men Y., Kolb G., Zapf R., Hessel V. and Löwe H.* // *Trans IChemE, Part B, Process Safety and Environmental Protection*. 2007. Vol. 85(B5). P. 413.
60. *Azadi P., Syed K.M., Farnood R.* // *Applied Catalysis A: General*. 2009. Vol. 358. P. 65.
61. *Antal M.J., Allen S.G., Schulman D., Xu X.D., Divilio R.J.* // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2000. Vol. 39. P. 4040.
62. *Arai K., Inomata H., Sato T., Smith Jr. R.L.* // *Japanese Patent JP*. 2006. 326420A.
63. *Ogihara Y., Richard L., Smith Jr., Inomata H., Kunio A.* // *Bioresource Technology*. 2008. Vol. 99. P. 4338.
64. *Гулевич А.В., Привезенцев В.В., Десятов А.В., Злоцовский А.М., Извольский А.М., Мамонтов Ю.Н., Макашкин Л.Л., Садыков В.А.* // *Перспективные энергетические технологии на земле и в космосе. Сб. статей/ П27* // Под ред. акад. А.С. Коротеева — М. ЗАО «Светлица». 2008.
65. *Макашкин Л.Л.* // *Химия и жизнь*. 2010. № 3. С. 14.
66. *Shin-Kun Ryi, Jong-Soo Park, Seung-Hoon Choi, Sung-Ho Cho, Sung-Hyun Kim* // *Chemical Engineering Journal*. 2005. Vol. 113. P. 47.
67. *Кириллов В.А., Кузин Н.А., Амосов Ю.И., Киреев В.В., Собянин В.А.* // *Катализ в промышленности*. 2011. №1. С. 60.