

УДК 621.352.6:66.094.197.3

Микроканальные каталитические системы для водородной энергетики

Л. Л. Макашкин, В. Н. Пармон

ЛЕВ ЛЬВОВИЧ МАКАРШИН — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории каталитических методов преобразования солнечной энергии. Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Область научных интересов: физическая химия, катализ.

ВАЛЕНТИН НИКОЛАЕВИЧ ПАРМОН — доктор химических наук, академик РАН, директор Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Область научных интересов: физическая химия, катализ.

630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5, Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, тел. (383)330-78-31, факс (383)330-80-56, E-mail makarshin@catalysis.nsk.su

Введение

Стремительное сокращение запасов нефти требует широкого освоения новых химических энергоносителей, использования альтернативных и нетрадиционных источников энергии уже в XXI веке [1]. Особое внимание привлекает водород, входящий в состав всех органических веществ и воды. Уникальные свойства водорода позволяют считать его универсальным и экологически чистым энергоносителем, пригодным для использования в любых видах тепловых двигателей и устройствах для получения электроэнергии. В настоящее время ведется активный поиск путей перевода энергоемких отраслей промышленности и транспорта на водородное топливо и электрохимические генераторы на основе «топливных элементов» (ТЭ). Особое значение при этом имеют «топливные процессоры» — компактные генераторы водорода из органических соединений: углеводов, спиртов и эфиров.

Начиная с 2001 года, во многих промышленно развитых странах стали анонсировать крупные государственные программы исследований в области водородной энергетики. Сегодня практически все крупные автомобильные и энергетические компании мира, а также сотни средних и малых инновационных предприятий активно проводят исследования в этом направлении. Крупные исследовательские программы рассчитаны на период до 2020 г. и нацелены на уменьшение зависимости развитых стран от импорта энергоресурсов [2]. В России разработки в области микрореакторной техники находятся на начальном этапе.

Превращение исходного химического соединения в водородсодержащий газ осуществляется, как правило, с помощью каталитических процессов [3]. При этом в случае использования водорода для низкотемпературных ТЭ обычно возникают жесткие дополнительные требования к чистоте водорода, особенно к содержанию в водородсодержащей смеси монооксида углерода. Так, например, для эксплуатации низкотемпературного ТЭ требуется водород, содержащий менее 10 ppm CO. Данные о путях каталитической очистки водорода, полученного каталитической конверсией метанола для использования в ТЭ для транспортных

средств, приводятся в работах [4, 5]. Разрабатываются самые различные системы получения водорода из углеводородов и спиртов для автономной энергетики [6—9]. Перспективным решением считается производство водорода «топливными процессорами» непосредственно в месте его потребления, что существенно уменьшает энергозатраты на его хранение и транспортировку, а также увеличивает безопасность эксплуатации устройств, работающих на водородном топливе. Особое внимание в последнее время уделяют «топливным процессорам» на основе микроканальных каталитических систем, что связано с их высокой эффективностью по сравнению с традиционными катализаторами.

Первые публикации об использовании технологий микроэлектроники в изготовлении химических систем появились в 1989 г. [10]. Исследовательский центр в г. Карлсруэ и Институт микротехнологий в г. Майнц (Германия) первыми начали изготавливать многоканальные реакторы, микросмесители и микротеплообменники, используя литографию, гальванотехнику, электроискровую и механическую обработку [11]. Возможные сферы применения микрохимических устройств и их преимущества перед традиционными системами детально обсуждаются в монографии [12].

Цель настоящей статьи — дать основные представления о работах, проводимых в России в области микрореакторной техники для водородной энергетики.

Получение водорода каталитической конверсией органических соединений

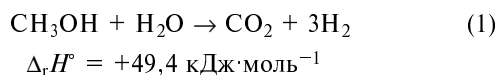
Для мобильных устройств (транспорт, подвижные энергоустановки, портативные системы электропитания и т.д.) наиболее простым и дешевым методом получения водорода является каталитическая конверсия доступных органических топлив: углеводов, спиртов и эфиров. Это обусловлено обычно неплохой управляемостью и меньшей энергозатратностью каталитических процессов получения водорода по сравнению с большинством физических методов — плазменными, электро- и фотохимическими. Существенно, что углеводороды, спирты и эфиры, используемые для получения водорода, имеют высокую энергоемкость, легко транспортируются и заправляются в энергоуста-

новки, достаточно дешевы. Полагают, что для мобильных и портативных ТЭ наиболее подходящим носителем водорода являются низшие спирты, в частности метанол, диметиловый эфир и жидкие углеводороды, в то время как для стационарных энергоустановок большой мощности — метан или природный газ.

В области использования микрореакторной техники для получения водорода наибольший опыт накоплен по конверсии метанола. Это связано с тем, что в отличие от многих других органических топлив метанол имеет сравнительно невысокую температуру (250–300 °С) каталитической конверсии до водорода и CO₂, что существенно упрощает конструкцию микрореактора.

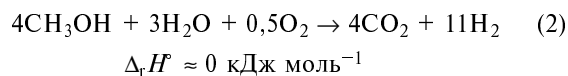
Основными методами каталитического получения водорода из органических соединений являются паровая конверсия (ПК), автотермический парокислородный риформинг (АТР) и парциальное окисление (ПО) [7]. Все эти процессы можно осуществить для практически любых доступных видов углеводородов, спиртов и эфиров. В результате получают так называемый «синтез-газ» (смесь водорода с оксидами углерода). В качестве примера рассмотрим реакции получения водорода из метанола.

Паровая конверсия метанола — эндотермическая реакция и требует подвода теплоты в зону реакции:

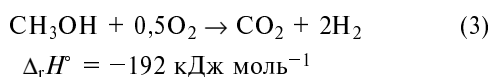


Использование медьсодержащих катализаторов позволяет осуществлять процесс паровой конверсии при температуре 200–300 °С [13–15]. При этом для 100% конверсии метанола нередко достаточен контакт реагентов со слоем катализатора длительностью не более 0,1–1 с.

При автотермическом риформинге одновременно протекают две реакции: эндотермический паровой риформинг и экзотермическое полное окисление. Результирующая энтальпия процесса близка к нулю и реакция не требует подвода теплоты извне:

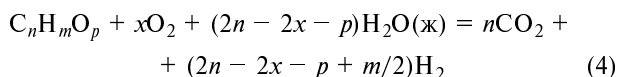


Парциальное окисление метанола кислородом протекает экзотермически и требует отвода выделяющейся теплоты из зоны реакции:



В качестве катализаторов процессов АТР и ПО обычно используют металлы восьмой группы и лантаниды [16–20]. При этом, в зависимости от природы используемого катализатора, эти процессы протекают при 600–700 °С и требуют времени контакта 0,01–0,001 с.

Уравнения типа (1)–(3) можно записать в общем виде:



$$\text{где } \Delta_r H = (2n - 2x - p)\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})} + \Delta_f H_{\text{топлива}} - n\Delta_f H_{\text{CO}_2}.$$

Характер протекания процесса и особенность его организации зависят от величины параметра x -мольной доли кислорода в исходной смеси. При $x = 0$ уравнение (4) соответствует эндотермическому процессу паровой конверсии углеродсодержащего топлива, а при $x = n + m/4 - p/2$ происходит сильно экзотермическое, полное окисление органического соединения. Промежуточные значения x отвечают парциальному окислению, обычно сопровождающемуся выделением теплоты.

Например, если в качестве исходного топлива используется метан, то: при $x = 0$ (процесс ПК) $\Delta_r H^\circ = +250,1 \text{ кДж/моль}$, при $x = 0,44$ (процесс АТР) $\Delta_r H^\circ \approx 0$, при $x = 2$ (процесс полного окисления) $\Delta_r H^\circ = -890 \text{ кДж/моль}$.

В отсутствие катализатора получение водорода из углеводородов и спиртов требует использования температур выше 1000 °С. Это увеличивает энергозатраты на проведение процесса в эндотермическом режиме и существенно повышает требования к жаростойкости материала реактора.

Несмотря на эндотермичность процесса паровой конверсии и связанные с этим осложнения конструкции реакторного устройства по сравнению с экзотермическими процессами АТР и ПО, в ситуации, когда в качестве окислителя используется воздух, а не чистый кислород, процесс ПК обычно предпочтительней. В процессе ПК получаемый водород не разбавляется азотом воздуха и имеет высокую концентрацию на выходе из реактора; при использовании жидкого углеродсодержащего топлива повышать давление реакционной смеси в реакторе можно с помощью достаточно простого жидкостного насоса в отличие от необходимости использования энергетически неэкономичных газовых компрессоров в процессах АТР и ПО. Кроме того, для осуществления паровой конверсии в качестве внешнего источника теплоты можно использовать горячий анодный газ, выходящий из высокотемпературного ТЭ. Такие энергокомпенсирующие схемы увеличивают общую эффективность энергоустановки, включающей «топливный процессор» и «топливный элемент». Для экзотермических процессов ПО и АТР энергокомпенсирующие схемы пока отсутствуют.

Каталитические микроканальные системы

Каталитическая микроканальная система (КМС) представляет собой компактный реактор, внутри которого размещены пластины с каналами субмиллиметровых размеров. Микроканальные пластины (МКП) являются носителями каталитически активного компонента и их обычно изготавливают из материалов с высокой теплопроводностью. Конструкция КМС позволяет решить ряд важных проблем, возникающих в традиционных химических реакторах. Среди таких проблем — низкая радиальная теплопроводность неподвижного слоя катализатора, затрудняющая теплообмен в зоне реакции, а также недостаточно эффективное использование катализатора. Экспериментальные исследования подтверждают, что использование каталитических микроканальных систем в процессах

получения водорода существенно увеличивает эффективность процессов по сравнению с традиционными химическими реакторами [21, 22].

К основным достоинствам КМС следует отнести следующие.

1) Отношение геометрической поверхности МКП к их полному объему может достигать величины 10000—50000 м²/м³, что многократно превосходит значение этого параметра для традиционных химических реакторов (обычно это величины порядка 100—1000 м²/м³).

2) Отсутствуют градиенты концентраций реагентов по сечению канала МКП.

3) В случае одинакового сечения каналов на МКП времена контакта реагентов со слоем катализатора малы и имеют узкое распределение.

4) Высокая скорость теплопереноса позволяет обеспечивать изотермичность процесса во всем реакторе.

Перечисленные достоинства КМС приводят к существенному увеличению удельной производительности катализатора, а в ряде случаев — и к повышению селективности процессов в микрореакторе. Наиболее ярко эти достоинства проявляются для быстрых реакций с малыми временами контакта и высокими тепловыми эффектами, например, реакций полного и частичного окисления углеводородов [23—25]. Обсуждение особенностей использования КМС для газофазных реакций приводится в недавнем обзоре [9].

В микроканальных реакторах (МР) в настоящее время используют два способа размещения катализатора. В реакторах первого типа, МР1, мелкие гранулы катализатора засыпают в каналы субмиллиметровых размеров, заполняя весь объем каналов; при этом поток реагентов движется между засыпанными гранулами [26, 27]. В реакторах второго типа, МР2, катализатор закрепляют на стенках каналов; при этом поток реагентов движется по свободной полости канала. Гидродинамическое сопротивление у реакторов типа МР1 обычно существенно больше, чем у реакторов типа МР2. В связи с этим в реакторах типа МР2 можно обеспечить существенно меньшие времена контакта реагентов со слоем катализатора.

Реакторы типа МР1 близки к традиционным химическим реакторам с неподвижным слоем катализатора, и приемы расчета различных параметров каталитических процессов для них достаточно хорошо разработаны. Это позволяет проводить надежные модельные расчеты распределения температур и концентраций реагентов по сечению реакторов типа МР1, проводить кинетические исследования, тестирование активности катализатора и оптимизацию реактора. Реакторы типа МР1 просты в изготовлении ввиду отсутствия проблем с закреплением катализатора. Изотермические условия в этих реакторах достигаются при диаметре канала не более 300 мкм. Однако в этом случае возникает значительное гидродинамическое сопротивление. Типичные размеры гранул катализатора составляют 35—75 мкм, что соответствует внешней удельной поверхности гранул катализатора — (40—86) · 10³ м²/м³.

Более перспективными конструкциями являются микрореакторы типа МР2, которые нередко содержат более 10000 каналов с сечением 50—1000 мкм и дли-

ной 20—100 мм. Такие реакторы имеют существенные преимущества перед реакторами МР1 для проведения быстрых реакций с большими тепловыми эффектами. Реакторы МР2 имеют низкое гидродинамическое сопротивление [28] и, вследствие малых времен контакта, высокую удельную производительность. Для реальных конструкций реакторов типа МР2 объемные скорости потока газообразной смеси составляют ~100 см³/с, при этом в микроканалах реализуется ламинарный поток с параболическим профилем скоростей по сечению. Профиль концентраций реагентов по сечению канала зависит от соотношения скорости передвижения частиц в аксиальном и радиальном направлении. Так, для круглой трубки эффективный коэффициент диффузии в аксиальном направлении, $D_{акс}$, определяется соотношением

$$D_{акс} = D + d^2u^2/(192D) \quad (6)$$

где D — молекулярный коэффициент диффузии, u — среднее значение линейной скорости потока в трубке, d — диаметр трубки [29].

Видно, что с уменьшением диаметра трубки второе слагаемое в выражении (6) может стать меньше первого. Вследствие этого $D_{акс}$ приближается к D , а времена смещения частиц газа в радиальном и аксиальном направлении уравниваются. Это приводит к выравниванию концентрации реагентов по сечению трубки, т.е. к увеличению эффективности массопереноса между центральной областью канала и слоем катализатора на стенке. Как показывают теоретические и экспериментальные работы [30, 31], данная ситуация реализуется для каналов с характерным сечением менее 0,5 мм.

Для эффективной работы МР необходимо оптимизировать геометрию микроканалов, которая бы соответствовала активности используемого катализатора. В работе [32], используя трехмерную модель, было рассчитано распределение частиц газа в потоке и найдена оптимальная геометрия микроканалов в реакторе типа МР2. Помимо этого, увеличение количества активного компонента, закрепляемого на стенках каналов, приводит к увеличению объемной производительности МР. Оптимальным размером для диаметра канала и толщины слоя катализатора, закрепленного на стенке, является 500 мкм и 95 мкм или 200 мкм и 35 мкм, соответственно. Разработаны разнообразные приемы создания и закрепления тонкого равномерного пористого слоя на стенках микроканалов. Среди этих приемов анодное окисление алюминия [33]; высокотемпературная обработка железо-хромового сплава (фехраль) с последующим химическим наращиванием высокопористого слоя γ -Al₂O₃ [34, 35]; приклеивание готового порошка катализатора на металлическую подложку [36, 37]; получение пористого слоя на стенках канала с помощью золь-гель метода [38, 39]; гидротермальное наращивание цеолита ZSM-5 на поверхность из нержавеющей стали [40]; химическое осаждение солей алюминия из паровой фазы с последующим получением высокопористого слоя γ -Al₂O₃ [41]; плазмохимическое нанесение металлических наночастиц [42, 43]; выращивание нанокристаллических структур [44] и т.д.

Для изготовления каналов используют разнообразные методики, многие из которых заимствованы из микроэлектроники. Среди них фото- и лазерная литографии в сочетании с химическим и электрохимическим травлением пластин, прецизионное фрезерова-

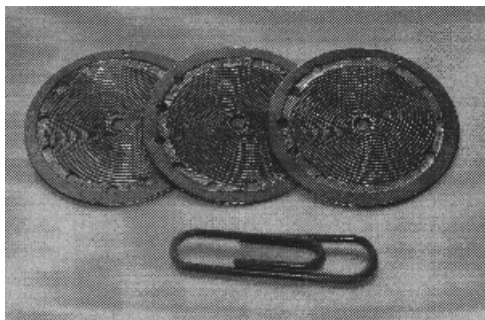


Рис. 1. Дисковые микроканальные пластины

ние и электроискровая резка, штамповка и гофрирование. Имеется сообщение о разработке микрореактора с микроканалами, изготовленными с помощью многослойных структур из соединенных диффузионной сваркой металлических пластин и прокладок между ними [45].

На рис. 1 показана фотография типичной МКП диаметром 29 мм, изготовленной из нержавеющей стали в Институте катализа СО РАН с помощью лазерной литографии и последующего электрохимического травления [46]. Двадцать каналов МКП имеют форму спиралей Архимеда с сечением 0,2×0,2 мм. Нанесение и закрепление катализатора в микроканалах такой МКП проводили двумя способами. В первом случае порошок смеси готового катализатора с размером частиц 1–5 мкм и связующего псевдобемита запрессовывали в каналы. Во втором случае на алюминиевом буферном слое, полученном детонационным распылением $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, химически наносили слой высокодисперсного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и далее активный компонент методом пропитки [19]. Хорошие результаты получаются при изготовлении МКП из пенометаллов. На рис. 2 показана МКП с прямолинейными каналами, изготовленная из пеноникеля. В исходную пластину с помощью ультразвука внедряли порошок готового катализатора [47]. Далее с помощью специальной пресс-формы наполненную катализатором пластину формовали в МКП прессованием под давлением 25 МПа до толщины 0,3–0,8 мм. После прессования МКП имела каналы с сечением 0,2×12 мм, 0,5×0,5 мм или 0,1×0,1 мм (рис. 2).

Микроканальные реакторы для получения водорода из метанола и метана

За рубежом уже накоплен опыт разработки разнообразных типов микрореакторов для осуществления целого ряда химических процессов. Эти разработки позволили существенно уменьшить размеры химических реакторов и расширить области их применения, например, для осуществления каталитических процессов с участием токсичных и взрывоопасных веществ, проведения высокоэкзотермических и высокоэндотермических реакций и т.п. [48]. Издан ряд монографий, посвященных применению микрореакторов (МР) и микротехнологий в химических процессах [12, 49, 50].

В работе [51] описан МР с внешним электрическим обогревом для паровой конверсии метанола. Реактор состоит из трех МКП, трех распределитель-



Рис. 2. МКП с прямолинейными каналами, изготовленные методом прессования из пластин пеноникеля, предварительно заполненных порошкообразным катализатором

ных пластин и двух медных пластин для выравнивания потока и температуры в каналах. Каждая МКП содержит 20 параллельных каналов шириной 0,5 мм, глубиной 0,2 мм и длиной 33 мм. В работе использовали промышленный Cu-Zn-Al катализатор, который закрепляли на стенках канала с помощью псевдобемита. Размеры устройства, включающего МР и испаритель воднометанольной смеси, составляют 70×40×30 мм. При рабочей температуре 260 °С производительность по водороду составляет 12 л/ч. На выходе из МР сухой газ имеет состав (%): 73,4 H₂, 25,0 CO₂ и 1,6 СО.

МР для паровой конверсии метанола, для которой источником теплоты являлась экзотермическая реакция глубокого окисления метанола, описан в работе [52]. Микрореактор содержит три МКП для паровой конверсии метанола и три пластины для окисления метанола размером 80×35,5 мм. В каждой пластине методом фотолитографии и последующего химического травления были изготовлены по 10 каналов шириной 1,0 мм, глубиной 0,5 мм и длиной 45 мм. На поверхности каналов закрепляли пористый слой SiO₂ или $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в который для конверсии метанола вводили каталитически активный компонент состава Cu/ZnO (по 96 мг на одну МКП), а для окисления метанола — катализатор Pt/ZrO₂ (по 66 мг на одну МКП). Эффективная производительность МР составляет 3,9 л водорода в час.

В работе [53] описан микрореактор с эффективным теплообменом для осуществления паровой конверсии метанола. Этот реактор содержит щелевидные микроканалы шириной 0,508 мм, в которые засыпан гранулированный катализатор. Нагрев обсуждаемого МР осуществляли маслом, протекающим по каналам теплообменной пластины, которая располагается между МКП с катализатором. Использованная конструкция МР позволила достаточно просто промоделировать происходящие в нем процессы, включая трехмерный профиль температур и концентраций реагентов по длине и сечению микроканала [54]. На основе полученных результатов был изготовлен небольшой демонстрационный «топливный процессор», совмещенный с ТЭ мощностью 300 мВт.

Определяющую роль в обеспечении целевых параметров функционирования МР играет активность используемого катализатора. Например, в работе [55] сопоставляли активность Cu-Al-Zr и Cu-Al катализаторов в паровой конверсии метанола в микрореакторе

в зависимости от соотношения вода/метанол в исходной реакционной смеси, температуры реакции и объемной скорости подачи метанола. Катализатор Cu-Al-Zr, содержащий 15% (масс.) ZrO_2 , при 250 °С оказался более активен, чем Cu-Al. При этом конверсия метанола составляла 95,0%, селективность по H_2 — 99,9% (об.), а концентрация CO на выходе из реактора — 0,17% (об.). После 200 часов работы МР конверсия метанола оставалась на уровне 90% (об.). Как показали исследования методом рентгеновской дифракции добавление ZrO_2 к Cu/Al $_2$ O $_3$ увеличивает дисперсность меди на поверхности катализатора и предотвращает спекание частиц с образованием конгломератов. По-видимому, именно эти факторы и приводят к увеличению эффективности работы катализатора.

В России работы по изготовлению микроканальных каталитических реакторов были начаты несколько лет тому назад и пока сконцентрированы в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Ниже дано описание нескольких МР отечественного производства. Для исследования кинетики газовых гетерогенных каталитических процессов и определения активности катализаторов разработан и успешно используется целый ряд исследовательских установок проточно-циркуляционного типа [56, 57]. Разработаны и испытаны три вида МР паровой конверсии метанола с внешним нагревом — цилиндрический (ЦМР), прямоугольный (ПМР) и МР теплообменного типа (МРТО) [46, 47, 58].

На рис. 3 приведена фотография ЦМР диаметром 30 мм и длиной 60 мм, который был изготовлен из нержавеющей стали и содержит 130 дисковых МКП. На входе МР находится изготовленный из меди блок испарителя воднометанольной смеси. Газообразная смесь воды и метанола в мольном соотношении 1:1 после испарителя поступает в центральную область дисковых микроканальных пластин. Из центральной области по спиралевидным каналам реакционная смесь проходит к периферии дисков, где соединяется в единый поток, выходящий из микрореактора. В качестве катализатора использовали медьцинковый состав с мольным соотношением Cu:Zn = 40:60, синтезированный по методике [59]. Порошкообразный катализатор с добавлением псевдобемита запрессовывали на дно микроканала. В итоге дисковая МКП содержит каналы сечением 0,2×0,15 мм. При скорости входного потока 100 мл/ч и температуре реактора 260 °С конверсия метанола в МР составила 80%, производительность по водороду 130 л/ч. Удельная произ-

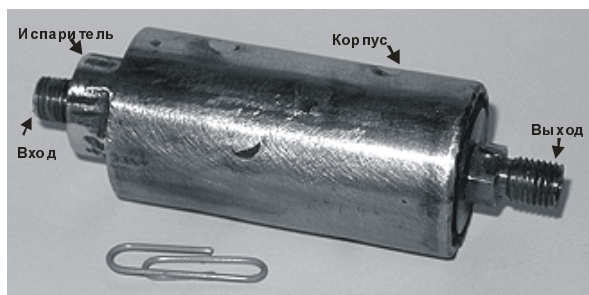


Рис. 3. Микрореактор цилиндрической формы для паровой конверсии метанола с встроенным испарителем жидкой воднометанольной смеси

водительность испытанного МР в расчете на массу катализатора и на суммарный объем МКП составляет 67 л/(г·ч) и 5,4 л/(см 3 ·ч), соответственно.

На рис. 4 приведена фотография МРП размером 65×90×85 мм, изготовленного из латуни. Реактор состоит из трех независимых разборных секций, которые нагреваются встроенными электронагревательными элементами. В микрореакторе использованы МКП с параллельными каналами субмиллиметровых размеров, которые описаны выше и показаны на рис. 2. Конструкция МР позволяет варьировать количество секций МКП в зависимости от требуемой производительности реактора. Герметизация МР осуществляется с помощью графитовых прокладок. Для удобства загрузки реактора МКП по 20—30 шт. собирают в блок размером 40×30×18 мм, который затем вставляют в секцию микрореактора. Это позволяет достаточно просто осуществлять смену микроканального блока. Испытание одной секции микрореактора проводили с использованием МКП из пеноникеля с Cu-Се-Al катализатором, который был синтезирован по методике [60]. При входном потоке жидкой смеси метанола и воды 80 мл/ч и температуре реактора 260 °С конверсия метанола составила 80 %, производительность по водороду одной секции ПМР — 106 л/ч, а удельная производительность микрореактора в пересчете на суммарный объем МКП — 4,9 л/(см 3 ·ч).

Микрореактор типа МРТО диаметром 40 мм и высотой 35 мм, изготовленный из нержавеющей стали, показан на рис. 5. В этом реакторе эндотермическая реакция паровой конверсии метанола совмещена с протекающей в изолированном объеме экзотермической реакцией глубокого окисления метанола воздухом. МКП были изготовлены из нержавеющей стали и имели по 40 параллельных каналов сечением 0,1×0,1 мм и длиной 20 мм. Герметизацию МКП и МР осуществляли с помощью графитовых прокладок. Пластины в микрореактор загружали таким образом, чтобы МКП паровой конверсии метанола чередовались с МКП глубокого окисления метанола. При этом направление каналов в соприкасающихся МКП было перпендикулярным. Катализатором паровой конверсии метанола служит состав Cu/ZnO, а глубокого окисления метанола — Pt/ZrO $_2$. При проведении испытаний МР

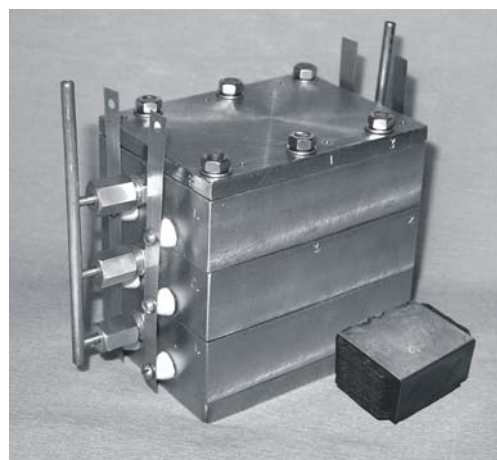


Рис. 4. Секционный микрореактор прямоугольной формы для паровой конверсии метанола с взаимозаменяемыми блоками МКП и встроенным электронагревом

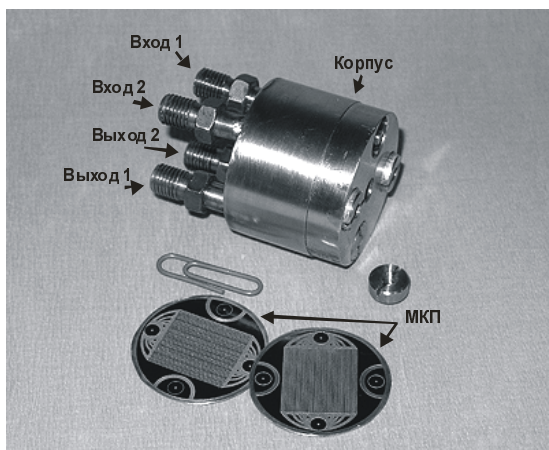


Рис. 5. Микрореактор теплообменного типа для паровой конверсии метанола

теплоизолировали и нагревали до температуры начала каталитического окисления метанола — 250 °С. После этого нагреватель выключали, и МР начинал работать в автономном режиме. При температуре реактора 270 °С зарегистрированная производительность МРТО по водороду оказалась равной 32 л/ч.

При поддержке Национальной инновационной компании «Новые энергетические проекты» Институтом катализа СО РАН разработан лабораторный микроканальный реактор парциального окисления метана [61]. На рис. 6 показана фотография реактора размером 36×24×26 мм. Полезный объем, занимаемый МКП, составляет 4,0 см³. Входная газовая смесь поступает по раструбу в верхнюю часть реактора, где газ нагревается и равномерно распределяется по сечению полости с размещенными в ней МКП. МКП размером 20×20×0,8 мм изготовлены методом гофрирования фехраля толщиной 50 мкм. На поверхность пластины методом детонационного напыления нанесли сплошную пленку α-Al₂O₃, которая служит буферным слоем для последующего закрепления высокопористого γ-Al₂O₃. Далее методом пропитки/прокалки в этот слой внедряли каталитически активный компонент La_{0,2}Zr_{0,4}Ce_{0,4}/LaNiPt в количестве по 80 мг на одну пластину. В микрореактор было загружено десять гофрированных пластин размером 20×20×0,8 мм, которые чередовались с плоскими пластинами такого же



Рис. 6. Микрореактор для каталитического парциального окисления метана

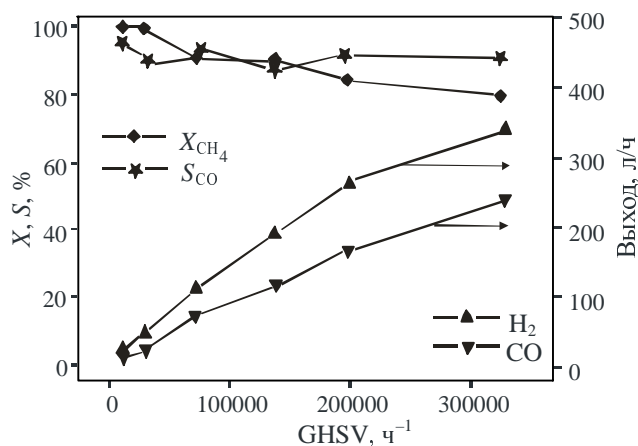


Рис. 7. Зависимости конверсии метана (X), селективности по монооксиду углерода (S) и выхода водорода и CO от обратного значения времени контакта

размера. На вход микрореактора со скоростью 316 мл/с подавали газ-воздушную смесь, содержащую 29,4% чистого метана. Эксперимент по испытанию микрореактора проводили при температуре 804 °С, измеряя степень конверсии метана, селективность и производительность по монооксиду углерода и производительность по водороду в зависимости от параметра GHSV (обратное значение времени контакта). Результаты этих экспериментов приведены на рис. 7. Видно, что при достаточно коротких временах контакта ≈11 мс производительность МР по водороду с десятью гофрированными и плоскими пластинами составляет 350 л/ч при 80% конверсии метана. Это соответствует удельной производительности при пересчете на объем МКП — 87,5 л/(см³·ч). При этом селективность по выходу монооксида углерода составила 90%, а газовая смесь (сухая) на выходе из реактора имела состав: 31,6 H₂, 4,6 CH₄, 44,5 N₂, 17,1 CO и 1,9 CO₂ %(об.). Это соответствует равновесному соотношению концентраций продуктов окисления метана воздухом для адиабатического реактора с температурой 804 °С.

Выводы

Создание микроканальных каталитических реакторов является новой и быстро развивающейся областью водородной энергетики, активно использующей достижения микроэлектроники. Нет сомнения, что разработки в этой области позволят химической промышленности перейти на новый качественный уровень. Уникальные свойства микроканальных реакторов — малые размеры каналов, малые времена контакта реакционной смеси с катализатором и высокие скорости тепломассопереноса позволяют изготавливать компактные устройства как для высокоэкзотермических, так и высокоэндотермических каталитических процессов, в том числе с участием токсичных и взрывоопасных веществ. Объединение микрореактора с «топливным элементом» позволит создать компактные электрогенерирующие устройства, превышающие по своей удельной энергопроизводительности многие известные источники электроэнергии.

Среди зарубежных организаций, наиболее активно ведущих разработку микроканальных реакторов и производящих опытные образцы МР, можно отметить Исследовательский центр в г. Карлсруэ и Институт микротехнологий в г. Майнц (Германия), Тихоокеанскую северо-западную национальную лабораторию США. В России разработки в этой области ведутся пока на уровне создания лабораторных образцов микроканальных реакторов. Наиболее интенсивно это направление развивается в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

Работа поддержана грантом программы Роснаука 2005—2006 г., Национальной инновационной компании «Новые энергетические проекты» и грантом «Ведущие научные школы» НШ-6526.2006.3.

ЛИТЕРАТУРА

- Chemistry for the Energy Future. Eds. V.N. Parmon, A. Bridgewater, H. Tributsch. Blackwell: London, 1999.
- Мальшиенко С.П. Энергия: Экон., техн., экол., 2003, № 7, с. 33—39.
- Крылов О.В. Катализ в пром-сти, 2004, № 3, с. 57—61.
- Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Березина Л.А., Любушкин Р.А. Безопасность жизнедеятельности, 2004, № 11, с. 27—31.
- Мищенко А.И. Применение водорода для автомобильных двигателей. Киев: Наукова думка, 1984.
- Dicks A.L. J. Power Sources, 1996, v. 61, p. 113—124.
- Peña M.A., Gómez J.P., Fierro J.L.G. Appl. Catal. A: General, 1996, v. 144, p. 7—57.
- Ogden J.M., Steinbugler M.M., Kreutz T.G. J. Power Sources, 1999, v. 79, p. 143—168.
- Kiwi-Minsker L., Renken A. Catal. Today, 2005, v. 110, p. 2—14.
- Schubert K., Bier W., Linder G., Seidel D. Chem. Ing. Tech., 1989, v. 61, p. 172—173.
- Ondrey G. Chem. Eng., 1995, v. 102, p. 52—58.
- Ehrfeld W., Hessel V., Löwe H. Microreactors: New technology for modern chemistry. Weinheim: Wiley-VCH, 2000.
- Agrell J., Boutonnet M., Fierro J.L.G. Appl. Catal. A: General, 2003, v. 253, p. 213—223.
- Fukahori S., Kitaoka T., Tomoda A., Suzuki R., Wariishi H. Ibid., 2006, v. 300, p. 155—161.
- Zhang X.R., Shi P., Zhao J., Zhao M., Liu C. Fuel Processing Technology, 2003, v. 83, p. 183—192.
- Freni S., Calogero G., Cavallaro S. J. Power Sources, 2000, v. 87, p. 28—38.
- Matsumura Y., Nakamori T. Appl. Catal. A: General, 2004, v. 258, p. 107—114.
- Патент РФ № 2244589.
- Патент РФ № 2248932.
- Liu S., Xiong G., Sheng Sh., Yang W. Appl. Catal. A: General, 2000, v. 198, p. 261—266.
- Coronas J., Santamaria J. Chem. Eng. Sci., 2004, v. 59, p. 4879—4885.
- Makarshin L.L., Andreev D.V., Parmon V.N. IHEC 2005 Int. hydrogen energy congress. Istanbul, Turkey, 13—15 July 2005.
- Baea J.-M., Ahmed S., Kumar R., Doss E. J. Power Sources, 2005, v. 139, p. 91—95.
- Younes-Metzler O., Svagin J., Jensen S., e.a. Appl. Catal. A: General, 2005, v. 284, p. 5—10.
- Stutz M.J., Poulikakos D. Chem. Eng. Sci., 2005, v. 60, p. 6983—6997.
- Jensen K.F. Chem. Eng. Sci., 2001, v. 56, p. 293—298.
- Ajmera S.K., Delattre C., Schmidt M.A., Jensen K.F. J. Catal., 2002, v. 209, p. 401—406.
- VDI-Warmeatlas. Bd. 9. Verein Deutscher Ingenieure. Berlin, Heidelberg, New York, 2002.
- Baerns M., Hofmann H., Renken A. In: Lehrbuch der Technischen Chemie. Bd. 1. Eds. M. Baerns, F. Fetting, H. Hofmann, W. Keim, U. Onken. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1999, 444 p.
- Rouge A., Spoetzl B., Gebauer K., Schenk R., Renken A. Chem. Eng. Sci., 2001, v. 56, p. 1419—1427.
- Commenge J.M., Rouge A., Renken A., Corriou J.P., Matlosz M. Récents Progrés Génie des Procédés, 2001, v. 15, p. 329—336.
- Delsman E.R., de Croon M.H.J.M., Pierik A., Kramer G.J., Cobden P.D., Hofmann C., Cominos V., Schouten J.C. Chem. Eng. Sci., 2004, v. 59, p. 4795—4799.
- Ganley J.C., Riechmann K.L., Seebauer E.G., Masel R.I. J. Catal., 2004, v. 227, p. 26—29.
- Reuse P. Ecole polytechnique fédérale de Lausanne. Thesis № 2830, 2003.
- Aartun I., Gjervan T., Venvik H., e.a. Chem. Eng. J., 2004, v. 101, p. 93—98.
- Reuse P., Renken A., Haas-Santo K., Gorke O., Schubert K. Ibid., 2004, v. 101, p. 133—136.
- Bravo J., Karim A., Conant T., Lopez G.P., Datye A. Ibid., 2004, v. 101, p. 113.
- Brinker C.J., Scherer G.W. Sol-Gel Science, Academic Press, 1990.
- Lim M.S., Kim M.R., Noh J., Woo S.I. J. Power Sources, 2005, v. 140, p. 66—72.
- Rebrov E.V., Seijger G.B.F., Calis H.P.A., de Croon M.H.J.M., van den Bleek C.M., Schouten J.C. Appl. Catal. A: General, 2001, v. 206, p. 125.
- Janicke M.T., Kestenbaum H., e.a. J. Catal., 2000, v. 191, p. 282.
- Stark W.J., Wegner K., Pratsinis S.E., Baiker A. Ibid., 2001, v. 197, p. 182.
- Thybo S., Jensen S., Johansen J., Johannessen T., Hansen O., Quaade U.J. Ibid., 2004, v. 223, p. 271—279.
- Schimpf S., Bron M., Claus P. Chem. Eng. J., 2004, v. 101, p. 11.
- Matson D.W., Martin P.M., Tonkovich A.Y., Roberts G.L. SPIE Conf. Proc., 1998, v. 3514, p. 386—392.
- Макарушин Л.Л., Андреев Д.В., Николаева О.И., Пармон В.Н. Материалы 9-го Межд. семинара «Российские технологии для индустрии». Санкт-Петербург, 30 мая—01 июня 2005, с. 13—14.
- Макарушин Л.Л., Андреев Д.А. и др. Межд. форум «Водородные технологии для производства энергии», Москва, 06—10 февраля 2006, с. 65—66.
- Беляева Н.П. Катализ в пром-сти, 2004, № 2, с. 16—27.
- Menz W., Mohr J., Paul O. Microsystem Technology. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2001.
- Hessel V., Hardt S., Löwe H. Chemical Micro Process Engineering: Fundamentals, Modelling and Reactions. WILEY-VCH Verlag GmbH, & Co. KGaA, 2004.
- Gu-Gon Park, Dong Joo Seo, Seok-Hee Park, e.a. Chem. Eng. J., 2004, v. 101, p. 87—92.
- Jung Yeon Won, Hee Kwon Jun, Min Ku Jeon, Seong Ihl Woo. Catal. Today, 2006, v. 111, p. 158—163.
- Cao C.S., Wang Y., Holladay J.D., Jones E.O., Paio D.R. AIChE J., 2005, v. 51, p. 982.
- Cao C., Xia G., Holladay J., Jones E., Wang Y. Appl. Catal. A: General, 2004, v. 262, p. 19—29.
- Zhang X.R., Shi P., Zhao J., Zhao M., Liu C. Fuel Processing Technology, 2003, v. 83, p. 183—192.
- Патент РФ № 2078611.
- Бобрров Н.Н. В кн.: Промышленный катализ в лекциях. Под ред. А.С. Носкова. М: Изд-во «Калвис», 2006, с. 41—76.
- Макарушин Л.Л., Андреев Д.А., Грибовский А.Г. и др. Межд. научно-практ. конф. «Инновационная энергетика». г. Новосибирск, НГУ, ИТФ СО РАН, 15—16 ноябрь 2005.
- Agrell J., Boutonnet M., Fierro J.L.G. Appl. Catal. A: General, 2003, v. 253, p. 213—223.
- Xinrong Zhang, Pengfei Shi J. Mol. Catal. A: Chemical, 2003, v. 194, p. 99—105.
- Makarshin L.L., Andreev D.V., Pavlova S.N. u др. XVII Int. Conf. on Chemical Reactors «CHEMREACTOR-17», Athens-Crete, Greece, may 15—19, 2006, p. 451—454.