

УДК 661.491

## Прямой синтез пероксида водорода в микрореакторах

Э. Колемайнен, И. Турунен

*ЭРО КОЛЕМАЙНЕИ (E. KOLEHMAINEN) — доктор технологии, ассоциированный профессор кафедры химической технологии Технологического университета г. Лаппенранта (Финляндия). Область научных интересов: технология микропроцессов, интенсификация процессов, методология разработки и совершенствования процессов.*

*ИЛКА ТУРУНЕИ (ILKKA TURUNEN) — доктор технологии, профессор кафедры химической технологии Технологического университета г. Лаппенранта (Финляндия). Область научных интересов: интенсификация процессов, технология микропроцессов, методология разработки и совершенствования процессов, моделирование многофазных процессов.*

*Технологический университет г. Лаппенранта, кафедра химической технологии, PO Box 30, FI-53851 Лаппенранта, Финляндия.*

*Lappeenranta University of Technology, Department of Chemical Technology, P.O. Box 30, FI-53851 Lappeenranta, Finland.*

### Введение

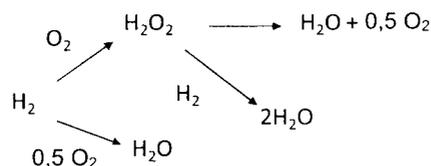
Современное производство пероксида водорода осуществляется в основном по антрахинонному процессу. Этот процесс относительно безопасен, но он довольно сложен и требует больших производственных мощностей для обеспечения экономической целесообразности [1].

Альтернативный метод производства пероксида водорода — прямой синтез из водорода и кислорода [2]. Метод особенно удобен для получения пероксида водорода на месте его потребления в небольшом количестве. Основная проблема реализации этого метода связана с обеспечением технологической безопасности. Смесь водорода и кислорода очень взрывчата [взрывоопасные концентрации для  $H_2$  в  $O_2$  5—94%(об.), для  $H_2$  в воздухе 5—75%(об.)] [1]. Обычно технология прямого синтеза проектируется так, чтобы операции проводились не во взрывоопасном режиме — при низких концентрациях водорода, но при высоком рабочем давлении для создания достаточной концентрации водорода и кислорода в растворе. Эти условия ставят сложные задачи, касающиеся изготовления оборудования. Микрореакторная технология является альтернативой, призванной преодолеть эти трудности. При использовании микрореакторов можно ожидать существенного повышения безопасности процесса.

В настоящем обзоре технологии прямого синтеза пероксида водорода в микрореакторах рассматриваются с различных точек зрения: реакторные технологии, катализаторы, производительность процесса.

### Технологические аспекты прямого синтеза пероксида водорода

В процессе прямого синтеза протекают реакции окисления, восстановления и разложения [3]:



Полного окисления водорода следует избегать, как и восстановления пероксида водорода, чтобы предотвратить образование воды.

### Микрореакторы

Ввиду малых размеров реакционных каналов для микрореакторов характерно большое отношение площади поверхности к внутреннему объему. Это улучшает условия тепло- и массопередачи. Малые внутренние объемы и эффективный тепло- и массообмен обеспечивают безопасность микрореакторной технологии.

Простейшая структура микрореактора — одноканальный капилляр. Это закрытая система, основной недостаток ее связан с ограничением возможности фиксации в ней катализатора. Капиллярные реакторы были использованы в работах [3—6]. В исследовании [5] реактором служили стеклянные капилляры (диаметр 0,53, 1 и 2 мм, общая длина 34,5 см), в [4] — кремниевый капилляр (внутренний диаметр 1 мм, длина 1—6 м).

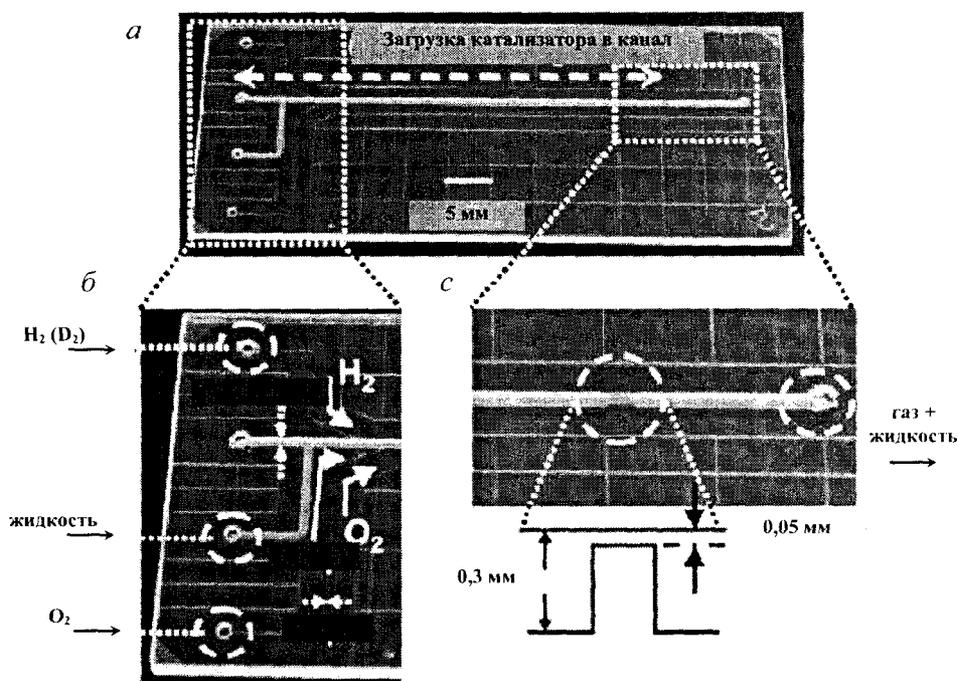


Рис. 1. Конструкция одноканального микрореактора для прямого синтеза пероксида водорода:

*a* — общий вид; *b* — увеличено входное сечение; *в* — увеличена структура загрузки порошкового катализатора в канал [9]

В работах [3, 7] проводили синтез в капилляре из нержавеющей стали (внутренний диаметр 0,765 мм, длина 4—6 см).

Кроме стандартных капилляров для проведения синтеза пероксида водорода использовали микрореакторы более сложной конструкции. Например, микрореакторы собирают из пластин с микроканалами, полученными механической обработкой. Применялись как одноканальные, так и многоканальные устройства. Изготовление каналов в субмиллиметровом диапазоне требует прецизионной обработки. Для варианта параллельного расположения каналов их размеры должны быть точно одинаковыми, чтобы в них достигалось равномерное распределение многофазных потоков [8].

В [8, 9] был изготовлен одноканальный реактор из стеклянных пластин (рис. 1). Ширина реакционного канала 0,6 мм при глубине 0,3 или 0,9 мм. Каналы готовили путем изотропного химического травления и механической обработки. Каналы для проведения реакции и входные структуры для загрузки катализатора соединялись термически.

Вонг и др. [10] изготовили одноканальный реактор методом горячего тиснения. Форму для канала создавали на латунной матрице, затем матрицу вдавливали в полиметилметакрилатную пластину при регулируемой нагрузке при 140 °С. Эту полиметилметакрилатную пластину накрывали другой, такой же пластиной и обе

пластины скрепляли путем нагревания. Размеры канала: ширина 1 мм, глубина 0,4 мм, длина 45 мм.

В работе [4] был разработан пакетный микрореактор из полиметилметакрилатных и кремниевых листов. Канал требуемой формы вырезали из листа полиметилметакрилата, который затем покрывали листом кремния. Таким образом чередовали листы кремния и полиметилметакрилата. Микрореактор (пакет пластин) имел прямоугольные каналы длиной 1,36 м, ширина канала 1 мм, глубина 0,1 мм.

Многоканальный микрореактор, использованный в работе [11], включает 10 параллельных реакционных каналов, каждый шириной 0,625 мм, глубиной 0,350 мм, длиной 20 мм. Устройство состоит из трех пластин: верхняя пластина из стекла пирекс (толщина 0,5 мм), средняя — кремниевая пластина (толщина 0,5 мм) и нижняя пластина также из кремния (толщина 1 мм). Входы и выход расположены в нижней пластине, реакционные каналы — на средней пластине. Для изготовления блока применяли несколько разных технологий, включая метод фотолитографии, травления и склеивания.

Разработано многоканальное устройство, имеющее восемь параллельных каналов (рис. 2) [10]. Каналы размером 15 мм (длина), 1 мм (ширина) и 0,3 мм (глубина)

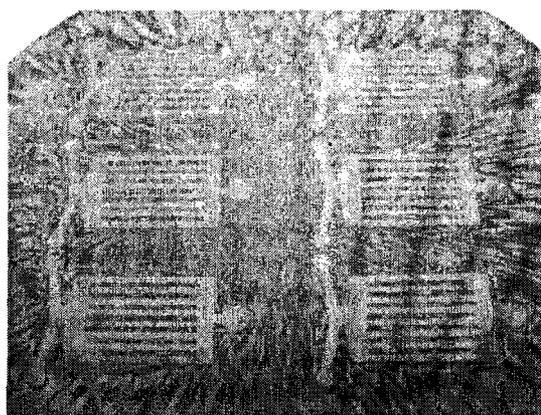


Рис. 2. Многоканальный реактор для синтеза пероксида водорода [10].

Каналы выгравированы на кремниевой пластине

бина) выгравированы на поверхности кремниевой пластины. Есть сообщение [12] о многоканальном многослойном микрореакторе с примерно 450 каналами. Сечение канала — квадрат со стороной 0,8 мм. Запатентована реакторная система, включающая узлы для питания, для проведения реакции и выхода продукта [13]. Представлено несколько вариантов для организации потоков. Реакционный блок содержит катализатор, фиксированный на стенках реакционных каналов. Кроме того, для закрепления катализатора можно использовать пористый носитель. В работе [14] описан смеситель-разбрызгиватель для смешивания водорода и кислорода и последующего смешивания газовой смеси с жидкостью. Смеситель-разбрызгиватель состоит из пакета пластин с тонкими каналами, которые создают поток мелких пузырьков газа через жидкость.

В установке [4] водород и кислород генерировали электрохимически в электролизере до введения их в реактор. В работе [15] также использовали электрохимический реактор для производства партий пероксида водорода. Электроды и реакционные каналы готовили путем механической обработки на кремниевой полоске. Реактор сначала заполняли водой и электролитом, генерированные кислород на аноде и водород на катоде диффундировали к реакционным каналам, содержащим катализатор.

#### Организация потоков и гидродинамика

Вид течения играет важную роль в многофазных реакторах, поскольку влияет на перемешивание, массо- и теплообмен. В микроканалах часто реализуется снарядный режим течения (slug flow) газожидкостного потока [4, 5]. Во многих случаях этот поток не является нормальным потоком Тейлора, поскольку капилляр (микрореактор) заполнен мелкими частицами катализатора. Однако можно наблюдать разделенные напорные потоки газа и жидкости [3]. В устройстве, использованном в работе [8], создавался поток, подчиняющийся закономерностям капельного потока.

В работе [7] изучали кинетику реакции образования пероксида водорода из  $H_2$  и  $O_2$  в потоке газ—жидкость. Исследовано влияние общего расхода на объемные коэффициенты массопереноса в системе газ—жидкость, отмечена возможность достижения очень высоких значений объемных коэффициентов массопереноса (рис. 3).

Вонг с сотр. [10] и Нг с сотр. [5] оценили эффективность массопереноса газ—жидкость в микрореакторе, используя корреляцию Берчича и Пингара [16]. Был сделан вывод, что уменьшение длины потока жидкости и газа приводит к повышению производительности процесса по пероксиду водорода, что указывает на улучшение массообмена в этих условиях.

Во многих исследованиях синтез пероксида водорода проводили при наличии в реакционных каналах частиц катализатора, а также стеклянных бусин или других частиц, способствующих безопасности процесса, кото-

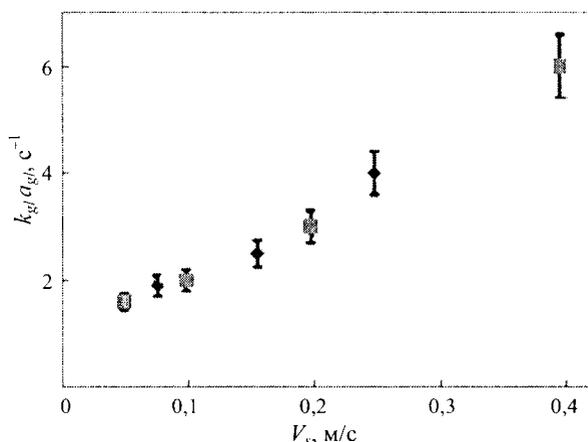


Рис. 3. Влияние суммарно приведенной скорости газожидкостного потока ( $H_2+O_2$ ,  $H_2O_2$ ) на объемные коэффициенты массопереноса газ—жидкость в капиллярных микрореакторах [7].

◆ 0,167 моль/л  $H_2O_2$ , 5%  $H_2$  в  $N_2$ ; ■ 0,340 моль/л  $H_2O_2$ , 9,1%  $H_2$  в  $N_2$

рые неизбежно влияют на картину потока. Разбивка потока на малые короткие фракции в канале может подавить взрывы [7]. Утверждается, что благодаря этому в микрореакторах можно вести процесс в условиях взрывоопасного режима. Взрыв в микромасштабной системе вероятен при более высокой температуре и высоком давлении, чем в макромасштабных процессах [17, 18]. Тем не менее в [8, 11] наблюдали взрывы, которые происходили при отсутствии воды. Для устранения взрывов в каналы вводили инертные частицы кремнезема, что создавало ничтожно малые пространства. Присутствие воды также снижает риск взрыва.

#### Рабочие условия процесса

Условия эксплуатации реактора синтеза пероксида водорода ограничены требованиями безопасности. Обычно операции выполняются в взрывобезопасном режиме. Для растворения достаточного количества водорода в жидкости, чтобы обеспечить необходимую производительность процесса, требуется высокое давление (см. таблицу). В качестве растворителя в большинстве случаев используется вода, хотя в метаноле, этаноле и пропаноле растворимость водорода и кислорода значительно выше, чем в воде [10]. Однако в случае применения спиртов в качестве растворителя требуется дополнительный процесс для их отделения от пероксида водорода и воды.

Многие исследовательские группы использовали кислоты и бромиды в качестве промоторов. Показано, что ионы  $Br^-$ ,  $Cl^-$  и  $H^+$  подавляют прямое образование воды и восстановление пероксида водорода, тем самым повышая выход целевого продукта [3].

#### Катализаторы

Прямой синтез пероксида водорода — каталитический процесс. Наиболее часто применяется палладиевый

Условия процесса прямого синтеза пероксида водорода

Температура, °С	Давление, МПа	Типичное время реакции, с	Растворитель	Промотор	Литература
5—20		93	Вода	HCl	[4]
20—30	0,1		Вода, метанол, этанол, изопропанол	HCl, KBr	[10]
30—50	0,3—2,2	0,8—1,1	Вода	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaBr	[3], [7]
20	1—2,5	23	Вода	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , NaBr	[8], [11]
20	0,1		Метанол, вода	HCl, KBr	[5]
			Вода	NaBr	[12]
50	3				[19]

катализатор [3—5, 7—9, 11]. Вонг и др. [10] использовали платину и Pd-Pt. Биметаллический катализатор Pd-Pt был испытан также в работе [11]. Образованию пероксида водорода возможно способствует золото [20], однако оно не было еще использовано в микрореакторах.

Важную роль для селективности реакции играет материал подложки для катализатора. Испытаны различные материалы подложек и методы фиксации катализатора. Для внесения катализатора и подложки в микрореактор требуется специальная методика из-за малых размеров каналов.

Волошин и др. [3, 7] в качестве подложки для катализатора использовали SiO<sub>2</sub>. Катализатор, содержащий 2%(масс.) Pd на SiO<sub>2</sub>, готовили золь-гель методом. Палладий получали из PdCl<sub>2</sub>. При подготовке геля использовали тетраэтоксисилан, этанол и воду. После прокаливании катализатор измельчали и просеивали, отбирая частицы размером 75—150 мкм. Удельная поверхность катализатора составляла 603 м<sup>2</sup>/г. Частицы катализатора упаковывали в капилляр микрореактора, в конце капилляра устанавливали фильтр для задержки частиц из реактора в случае их уноса с реакционным потоком.

Иноуэ и др. [11] также использовали подложку из SiO<sub>2</sub> для биметаллического катализатора Pt-Pd. В соляной кислоте растворяли PdCl<sub>2</sub> и PtCl<sub>4</sub>, в раствор вносили силикагель, затем суспензию фильтровали, сушили и прокаливали. Катализатор просеивали для отделения частиц размером 50—70 мкм. Мелкие частицы катализатора суспендировали в деионизированной воде и заполняли ими каналы реактора. В этой работе также применяли фильтр для сохранения частиц катализатора в реакционных каналах. После заполнения каналов катализатором реактор сушили в печи для формирования в каналах плотного каталитического слоя. Аналогичная методика была использована для введения коммерческих катализаторов Pd/C и Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакционные каналы [8, 11].

Есть пример использования коммерческого катализатора Pd (5%масс.)/C [4]. Внутреннюю поверхность реакционного капилляра покрывали катализатором путем прокачки через капилляр суспензии Pd/C. При

этом катализатор прочно фиксируется на поверхности капилляра. Таким способом наносили 94 мг катализатора на 1 м кремниевого капилляра, что соответствует 30 г катализатора на 1 м<sup>2</sup>. В случае пакетного микрореактора была достигнута загрузка катализатора в 84 мг.

В качестве подложки катализатора использовали цеолит [10]. Водный раствор PdCl<sub>2</sub> смешивали с водным аммиаком и полученным раствором [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> обрабатывали цеолит, например H-ZMS-5. Затем испаряли воду и прокаливали цеолит. Та же группа исследователей использовала Pd-силикалитный катализатор. Для его подготовки [Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> смешивали с гелем силикалита, затем материал катализатора подвергали кристаллизации в автоклаве. Порошок катализатора суспендировали и осаждали в реакционном канале до образования слоя толщиной 100 мкм на поверхности. Использовали и другой метод для введения катализатора в реактор [10]. На внутренних поверхностях многоканального кремниевого реактора создавали слой цеолита путем осаждения из раствора, затем цеолитовую подложку пропитывали раствором, содержащим Pd и Pt.

Нг и др. [5] катализатор закрепляли в реакторе с помощью полимерного связующего. Полистирол, тетракис(трифенилфосфино)палладий, тетрагидрофуран и циклогексан смешивали, при этом образуются мицеллы полимера. Этой смесью заполняли узкие стеклянные реакционные трубки. Полимерные мицеллы осаждались на поверхности стекла, и после испарения растворителя на поверхности трубок оставалась тонкая равномерная пленка. Затем пленку промывали гексаном, сушили и подогрели, при этом тетракис(трифенилфосфино)палладий разлагался с образованием слоя наночастиц палладия на поверхности стекла.

#### Факторы, влияющие на конверсию и выход продукта в прямом синтезе пероксида водорода

##### Каталитическая система

По имеющимся сообщениям в качестве катализаторов для прямого микрореакторного синтеза пероксида водорода использовали только Pd и Pd-Pt. В серии ис-

следований изучали влияние материала подложки и количества загруженного катализатора на конверсию и выход целевого продукта.

Эксперименты [10] с использованием катализаторов Pd и Pd-Pt при общем содержании этих металлов на подложке из силикалита 2,0%(масс.) показали, что при увеличении содержания Pt от 0 до 0,3%(масс.) и соответственно уменьшении содержания Pd с 2 до 1,7%(масс.) концентрация пероксида водорода, конверсия по водороду и селективность возрастают и достигают максимального значения. Так, в случае 1,7% Pd и 0,3% Pt на силикалитной подложке были получены следующие результаты: селективность 70%, конверсия 5,4%, концентрация пероксида водорода 0,3 моль/л. Дальнейшее увеличение содержания Pt и соответственно уменьшение содержания Pd приводит к снижению производительности процесса.

Иноуэ и др. [11] также испытывали Pd-Pt и Pd, но реальный эффект нельзя было оценить, поскольку использовались различные подложки для катализаторов: для биметаллического катализатора — подложка из кремнезема, для Pd — подложка из  $Al_2O_3$  и C. Установлено только, что селективность катализатора Pt-Pd явно ниже, чем катализатора Pd/C.

Нг и др. [5] при изучении влияния загрузки катализатора на реакцию синтеза пероксида водорода использовали палладиевый катализатор с содержанием Pd 1, 2 и 4%(масс.). Отмечено повышение выхода пероксида водорода при увеличении загрузки катализатора, причем была достигнута концентрация пероксида водорода 0,29 моль/л. При анализе зависимости мольного количества пероксида водорода от времени реакции и содержания Pd в катализаторе найдено, что 2%(масс.) Pd обеспечивает высшую производительность реакции. Незначительные потери активности катализатора с увеличением концентрации от 2 до 4%(масс.) могут быть вызваны небольшим возрастанием размера частиц палладия.

По данным работы [10] при увеличении содержания Pd на цеолите от 0,3 до 5%(масс.) конверсия возрастает, но снижается селективность. Наибольшая концентрация пероксида водорода была достигнута при загрузке катализатора 1,2%(масс.). Увеличение содержания Pd приводит к снижению дисперсности металла, что негативно влияет на синтез пероксида водорода. В этой же работе изучали влияние на результативность синтеза пероксида водорода материала подложки для катализатора (во всех случаях использовали 2%масс. Pd). Установлено, что подложка из силикалита повышает конверсию (5%), селективность по водороду (43%) и концентрацию пероксида водорода (0,20 моль/л) в большей степени, чем цеолиты.

В работах [8, 11] испытывали C и  $Al_2O_3$  в качестве материала подложки для палладиевого катализатора. Ранее исследователи обнаружили, что подложка из углерода повышает селективность и выход продукта более значительно, чем  $Al_2O_3$ . При этом отмечались различия в смачивании подложки. В случае C-подложки пустоты

между частицами углерода почти полностью заполняются жидкостью, а пустоты между частичками  $Al_2O_3$ -подложки частично остаются сухими. Это может влиять на активность катализатора. Впоследствии исследователи пришли к выводу, что при использовании  $Al_2O_3$  в качестве подложки для Pd-катализатора достигается более высокая производительность по пероксиду водорода, чем в случае C-подложки: максимальный выход и массовая доля продукта 9,9% и 3,2%(масс.), соответственно. Здесь надо принять во внимание, что в последнем исследовании катализатор Pd/ $Al_2O_3$  не был идентичен с использовавшимся ранее: различались процессы восстановления катализатора при его подготовке. В более раннем исследовании восстановление проводилось в газовой фазе, в последнем — в жидкой фазе.

### *Растворители и промоторы*

Для достижения высокой производительности реакции прямого синтеза пероксида водорода важное значение имеет выбор растворителя, а также использование промоторов, которые повышают выход целевого продукта, предотвращая нежелательные побочные реакции. В качестве растворителя в основном используется вода, хотя в среде метанола, этанола и изопропанола производительность реакции выше благодаря лучшей растворимости в них водорода и кислорода.

Эффективность растворителей и промоторов в синтезе пероксида водорода исследовали Вонг [10] и Нг [5]. При использовании метанола, подкисленного соляной кислотой до содержания 0,1 моль/л, достигается более высокая концентрация пероксида водорода, чем в среде этанола и изопропанола [10]. Выход пероксида водорода возрастает при введении в систему ионов  $Br^-$  и  $Cl^-$  [5]. Ионы водорода кислот и галогенид-ионы подавляют реакции образования воды, гидрирования и разложения. Наиболее высокая концентрация пероксида водорода, 0,33 моль/л, была достигнута в системе, содержащей метанол, соляную кислоту и бромид калия (конверсия и селективность определены не были). В случае системы из метанола, серной кислоты и бромида калия были получены следующие результаты: концентрация пероксида 0,28 моль/л, конверсия по водороду 3,9% и селективность 77%. При использовании чистого метанола концентрация пероксида водорода составила только 0,03 моль/л, что соответствует очень низкой селективности, всего 0,65%.

### *Температура и давление*

При изучении влияния температуры и давления в работе [4] было показано, что концентрация пероксида водорода уменьшается с 8 до 6 ммоль/л при повышении температуры от 5 до 20 °С. По результатам исследования Волошина с сотр. [3] при повышении температуры от 30 до 40 °С селективность вначале улучшается, а при температуре выше 40 °С начинает немного снижаться, что указывает на повышенное образование побочных продуктов (рис. 4а, б). Что касается влияния давления, то, как показано в этом исследовании, специфичность

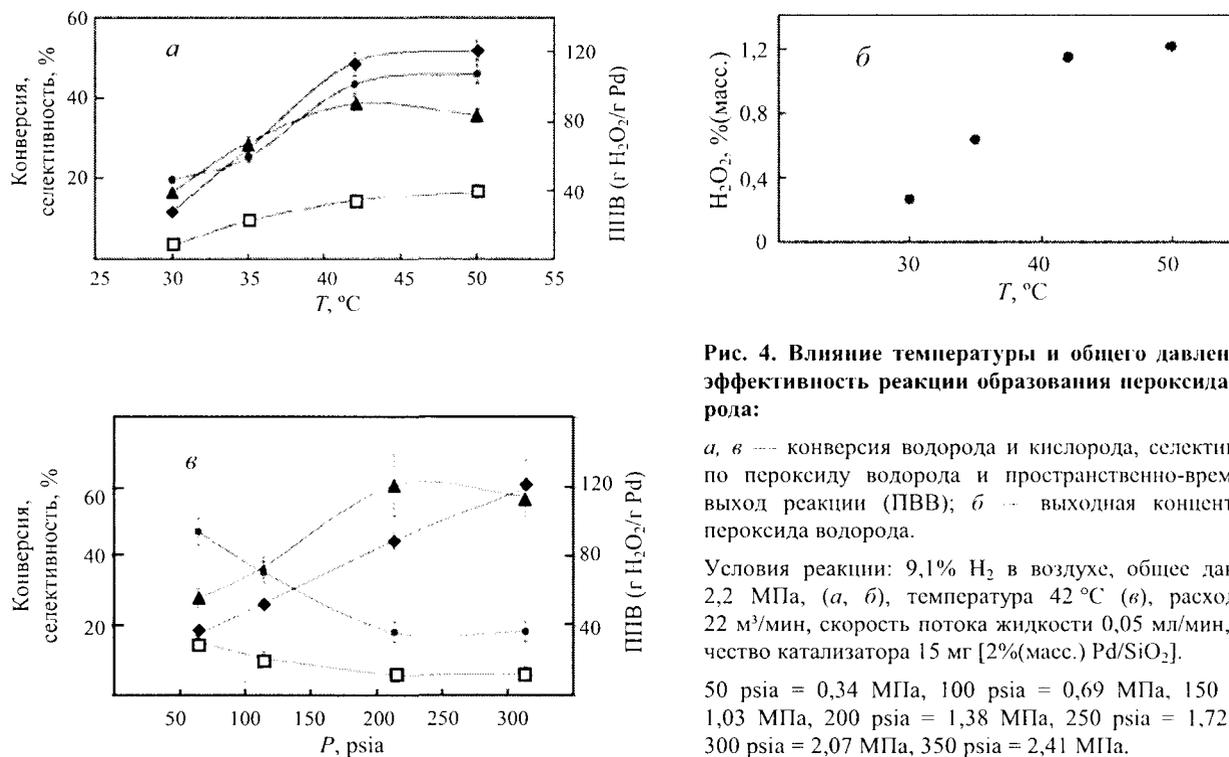


Рис. 4. Влияние температуры и общего давления на эффективность реакции образования пероксида водорода:

*a, в* — конверсия водорода и кислорода, селективность по пероксиду водорода и пространственно-временной выход реакции (ППВ); *б* — выходная концентрация пероксида водорода.

Условия реакции: 9,1% H<sub>2</sub> в воздухе, общее давление 2,2 МПа, (*a, б*), температура 42 °С (*в*), расход газа 22 м<sup>3</sup>/мин, скорость потока жидкости 0,05 мл/мин, количество катализатора 15 мг [2%(масс.) Pd/SiO<sub>2</sub>].

50 psia = 0,34 МПа, 100 psia = 0,69 МПа, 150 psia = 1,03 МПа, 200 psia = 1,38 МПа, 250 psia = 1,72 МПа, 300 psia = 2,07 МПа, 350 psia = 2,41 МПа.

■ — конверсия H<sub>2</sub>; □ — конверсия O<sub>2</sub>; ▲ — селективность

повышается при увеличении давления до 1,4 МПа, после чего несколько снижается (рис. 4в). Пространственно-временной выход линейно возрастает с давлением, в то время как степень превращения водорода и кислорода уменьшается. Исследователи [3] пришли к выводу, что скорость реакции образования пероксида водорода сильнее зависит от парциального давления водорода и кислорода, чем скорости побочных реакций.

#### Соотношение расходов газов

Процесс получения пероксида водорода включает реакции окисления и восстановления, как показано на рис. 1. Основная реакция – окисление водорода. Тем не менее полного окисления водорода следует избегать. Кроме того, восстановление пероксида водорода — также нежелательная побочная реакция. Поэтому соотношение содержаний кислорода/водорода в реакционной системе является важным фактором протекания реакции. Вонг с сотр. [10] и Нг с сотр. [5] пришли к выводу, что избыток водорода способствует восстановлению пероксида водорода и уменьшению его концентрации. Согласно результатам [5], избыток кислорода (O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 2:1) позволяет получить высокую концентрацию пероксида водорода, 0,25 моль/л. Высокие показатели селективности (85%) и выхода целевого продукта (77%) были достигнуты при соотношении O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 3:1 [19]. По сообщению [10] лучшие результаты получаются при стехиометрическом соотношении водорода и кислорода.

#### Заключение

Микроакторная технология дает существенные преимущества в производстве пероксида водорода прямым синтезом из кислорода и водорода. Прежде всего это безопасность производства. Узкие реакционные каналы и малый внутренний объем микроакторов обеспечивают безопасную эксплуатацию этого оборудования. Проведение прямого синтеза пероксида водорода в микроакторе эффективно и с экономической точки зрения — нет необходимости концентрировать раствор пероксида водорода, поскольку разбавленный пероксид может быть использован непосредственно для различных целей.

Прямой синтез пероксида водорода в микроакторах успешно осуществляется в лабораторных условиях. Сообщается о достижении высокой конверсии (90%), выходе (77%) и селективности реакции (100%) и массовой доле пероксида водорода (5%). До настоящего времени в качестве катализаторов в микроакторах использовали только Pd и Pt. Можно ожидать, что применение золота в качестве катализатора повысит производительность реакции. Активно продолжаются опытно-конструкторские работы как в области реакторных технологий, так и в области катализа. Есть основания полагать, что прямой синтез в микроакторах — весьма перспективная технология для производства пероксида водорода в будущем.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Eds. B. Elvers, S. Hawkins, M. Ravenscroft, G. Schulz. V. A13: Hydrogen peroxide. Weinheim: VCH, 1989, p. 297--466.
2. US Patent № 1108752, 1914.
3. *Voloshin Y., Halder R., Lawal A.* Catal. Today, 2007, v. 125, p. 40--47.
4. *Maehara S., Taneda M., Kusakabe K.* Chem. Eng. Res. and Design, 2008, v. 86, p. 410--415.
5. *Ng J.F., Nie Y., Chuah G.K., Jaenicke S.* J. Catal., 2010, v. 269, p. 302--308.
6. US Patent application 20060233695, 2006.
7. *Voloshin Y., Lawal A.* Chem. Eng. Sci., 2010, v. 65, p. 1028--1036.
8. *Inoue T., Kikutani Y., Hamakawa S., Mawatari K., Mizukami F., Kitamori T.* Chem. Eng. J., 2010, v. 160, p. 909--914.
9. *Inoue T., Ohtaki K., Kikutani Y., Sato K., Nishioka M., Hamakawa S., Mawatari K., Mizukami F., Kitamori T.* Chem. Lett., 2009, v. 38, № 8, p. 820--821.
10. *Wang X., Nie Y., Lee L.C., Jaenicke S.* Appl. Catal. A: General, 2007, v. 317, p. 258--265.
11. *Inoue T., Schmidt M.A., Jensen K.* Ind. Eng. Chem. Res., 2007, v. 46, p. 1153--1160.
12. *Dada E., Sethi D., Deng D.* Proc. of AIChE 2008, Top. 5, IMRET 10. 10-th Int. Conf. on Microreaction Technology, New Orleans, USA, 2008.
13. US Patent № 7029647 B2, 2006.
14. PCT WO2008/085522 A1, 2008.
15. PCT WO2005/033379, 2005.
16. *Bercic G., Pintar A.* Chem. Eng. Sci., 1997, v. 52, p. 3709--3719.
17. *Veser G.* Ibid., 2001, v. 56, p. 1265--1273.
18. *Janicke M.T., Kestenbaum H., Hagendorf U., Schüth F., Fichtner M., Schubert K.* J. Catal., 2000, v. 191, p. 282--293.
19. *Hessel V., Löwe H., Müller A., Kolb G.* Chemical Micro Process Engineering-Processing and Plants. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2005, p. 571--572.
20. *Gudarzi D., Simakova O.A., Hernández Carucci J.R., Biasi P.D., Eränen K., Kolehmainen E., Turunen I., Murzin D.Y., Salmi T.* Chem. Eng. Trans., 2010, v. 21, p. 925--930.