

## Газофазные микрореакторы: мощный инструмент кинетических исследований

Х. Эрнандес Каруччи, К. Эрянен, Т. О. Салми, Д. Ю. Мурзин

*ХОСЕ ЭРНАНДЕС КАРУЧЧИ (J. R. HERNÁNDEZ CARUCCI) — доктор наук, научный сотрудник Лаборатории промышленной химии и инженерии реакций университета «Або Академи» (Финляндия), специалист в области каталитических микрореакторов.*

*КАРИ ЭРЯНЕН (K. ERÄNEN) — доцент Лаборатории промышленной химии и инженерии реакций университета «Або Академи» (Финляндия), специалист в области катализа.*

*ТАПИО САЛМИ (T. O. SALMI) — академический профессор, доктор наук, руководитель Лаборатории промышленной химии и инженерии реакций университета «Або Академи» (Финляндия), специалист в области инженерии химических реакций.*

*ДМИТРИЙ ЮРЬЕВИЧ МУРЗИН — доктор химических наук, профессор по химической технологии, член-корреспондент Российской академии естественных наук, руководитель Лаборатории промышленной химии и инженерии реакций университета «Або Академи» (Финляндия). Область научных интересов: гетерогенный катализ, инженерная химия.*

*Лаборатория промышленной химии и инженерии реакций, Центр химии процессов, университет «Або Академия», Biskopsgatan 8, FI-20500, Турку, Або, Финляндия. E-mail johernan@abo.fi*

### Общие сведения о микрореакторах

Микрореакторная технология получила развитие в последнее десятилетие и сегодня представляет собой серьезную альтернативу обычным макроскопическим производствам. Микрореактор — это миниатюрное реакторное устройство, имеющее размеры в субмиллиметровом диапазоне. В микрореакторе химические реакции осуществляются обычно в нескольких параллельных каналах, диаметр канала не превышает длину свободного пробега молекул в газофазных реакциях [1].

С использованием микрореакторов можно создавать интегрированные химические системы, можно комбинировать отдельные базовые устройства, в том числе реакторы, смесители, теплообменники, сепараторы — все в микрометровом масштабе. Интегрированные микрореакторные системы имеют более сложную структуру: несколько устройств объединяются в общую конструкцию. Они имеют каналы диаметром в субмиллиметровом диапазоне для потока жидкости и газов и макроскопические каналы в конце и начале системы [2].

Что касается микротехнологических методов изготовления микроустройств, то они в основном разработаны применительно к микроэлектромеханическим системам. Для конструирования микрореакторов применяют литографию, гальванотехнику, литье. Конструкционными материалами служат кремний, кварц, полимеры, металлы.

Микрореакторы признаны как новые инструменты в области химии и химической технологии, а также в биохимии и в изготовлении лекарственных препаратов. Кроме того, интеграция микрореакторов с миниатюрными средствами химического анализа открывает воз-

можности применения их в комбинаторной химии, для высокопроизводительного скрининга катализаторов, а также для изучения кинетики и механизма реакций [3].

Главное достоинство микрореакторов — интенсификация в них массо- и теплообмена, а также улучшенная картина течения [1]. Эффективная работа микрореакторов обусловлена прежде всего большой величиной отношения площади поверхности к объему, которое, как правило, от 100 до 500 раз больше, чем в обычных лабораторных приборах. Основные преимущества микрореакторов перед традиционным оборудованием следующие [3—11].

Во-первых, это улучшение характера течения. Микрожидкостной поток по существу ламинарный, что является прямым следствием самоперемешивания. Как известно, перемешивание достигается за счет диффузии и масштаб времени диффузионного перемешивания возрастает с увеличением характеристических размеров реактора. Уменьшение диффузионного пути в микрореакторах до менее 100 мкм приводит к тому, что перемешивание достигается за очень короткое время. Это обеспечивает быстрое формирование однородной реакционной смеси уже в начале реакции [4].

С другой стороны, высокая скорость передачи тепла позволяет проводить экзотермические или высокотемпературные реакции эффективно и под контролем. Кроме того, в случае каталитической реакции эффективная передача тепла позволяет лучше использовать катализатор в сильно эндотермических и экзотермических реакциях и избежать образования горячих пятен [5]. Благодаря возможности проведения реакций при более высоких температурах объем реакционной массы и количество катализатора могут быть значительно снижены.

Кроме того, поскольку малые диаметры каналов микро-реактора гарантируют короткое время радиальной диффузии, распределение во времени пребывания реакционной системы в канале сужается, что ведет к высокой селективности образования желаемых интермедиатов в последовательных процессах.

Использование микроструктурных реакторов принципиально упрощает масштабирование процесса, поскольку нет необходимости в испытаниях в пилотных установках после проведения лабораторных исследований [6]. Стратегия основана на принципе *увеличения числа* — числа микроустройств и числа каналов в них [7]. Перемешивание и тип течения в реакторе имеют решающее значение при осуществлении химических процессов, когда не требуется высокая селективность по целевым продуктам. В микроструктурных системах характер течения в принципе может быть адаптирован к каждой конкретной реакционной системе, что обеспечивает оптимальное распределение продукта.

Узким местом гетерогенно-катализируемой реакционной системы является сопротивление диффузии в пористом слое катализатора, что в большинстве случаев приводит к снижению скорости реакции. В микрореакторах слои катализатора очень тонкие (менее 100 мкм), что минимизирует диффузионное сопротивление и повышает в целом эффективность работы катализатора. Кроме того, при использовании микрореакторов существенно упрощается скрининг новых материалов для катализаторов, так как можно избежать проведения стандартных операций прессования—дробления—просеивания. Стенки микрореактора можно покрывать тонким слоем катализатора (менее 50 мкм), который не создает большого сопротивления диффузии. Облегчается возможность минимизации технологического оборудования. В итоге все это приводит к интенсификации процесса. Несколько реакторных микро- и миллиустройств было разработано в университете «Або Академия».

Ожидается, что в будущем опасные и нестабильные химические вещества не будут перевозить на дальние расстояния, а производить на месте их применения. Тонкий органический синтез можно осуществлять в микрореакторах в непрерывном режиме, что обеспечивает стабильные условия проведения реакции и высокое качество продукции. Многие химические процессы, проводимые в настоящее время в периодическом режиме, можно будет осуществлять в непрерывном режиме в микрореакторах.

Современное проектирование технологических процессов и оборудования базируется на математическом моделировании, расчетах и оптимизации. Несмотря на успехи в этой области, разработка проекта по-прежнему требует огромных усилий, особенно при масштабировании новых процессов. На всех этапах разработки технологии — от лабораторных исследований до создания установки, опытного производства и крупномасштабного завода — применяются методы расчета. Иногда удается сделать большой скачок от лаборатории до заводского масштаба, но более типично проведение отдель-

ных экспериментальных исследований наряду с математическим моделированием производственных процессов в различном масштабе, что естественно требует много времени и средств. Микроструктурированные устройства могут и здесь оказать большую помощь: после завершения опытно-конструкторских работ расширения до заводского масштаба можно добиться путем объединения нескольких микроустройств параллельно и достижения таким образом необходимых производственных мощностей. Традиционная концепция масштабирования заменяется концепцией *увеличения числа единиц*.

Наконец, использование микрореактора — это путь к повышению химической безопасности процесса. Действительно, процессы, в том числе взрывоопасные реакции, проводятся в непрерывном режиме с малыми количествами реагентов и в малом объеме. Микрореакторы обеспечивают более эффективный контроль за процессом, позволяя предотвратить превышение заданного уровня температуры.

Таким образом, по сравнению с макромасштабным производством микрореакторы имеют значительные преимущества в отношении скорости процессов, пропускной способности, контроля, рентабельности, избирательности. Все эти качества улучшаются при минимизации реакторов и связанных с этим улучшением массо- и теплообмена [6].

Тем не менее в микрореакторной технологии есть еще нерешенные проблемы. Например, трудности возникают при смешивании жидкость—жидкость, при обработке твердых веществ внутри микроканалов [6]. Кроме того, концепция расширения масштабов путем репликации многих единиц, что кажется простым, может создать проблемы, касающиеся обработки жидкости, комплексного мониторинга реакторов и контроля и др. [3]. В случае гетерогенного катализа остается сложной задача нанесения активной фазы (возможны неравномерность покрытия, неравномерное распределение металла на подложке, слабое закрепление катализатора и его дезактивация). Кроме того, оказалось крайне сложным использование микрореакторов для проведения процессов с участием многофазных систем. Остается проблемой получение воспроизводимых результатов эксперимента. При проведении многофазных операций в микрореакторах возникают сложности, связанные с перемешиванием двух фаз и возможностью управлять удерживанием фаз и размерами пузырьков дисперсной фазы. Характер распределения потока в параллельных каналах микрореактора в большинстве случаев неизвестен. Возникает парадокс: расчеты, основанные на теории расчетов реакторов для химических реакций, показывают для конкретной реакционной системы, какой тип течения является оптимальным (часто он близок к напорному течению), но в микрореакторном устройстве имеет место распределение времени пребывания реакционной системы, что менее благоприятно, чем теоретически рассчитанное оптимальное состояние. Практика показывает также, что переход от традиционной шкалы к микромасштабной во многих случаях не

оправдан, достаточно использовать миллимасштабное оборудование. Предсказать характер течения в миллимасштабном оборудовании гораздо легче, поскольку здесь могут быть непосредственно применены макроскопические законы механики жидкости.

Последнее, но не менее важное: в настоящее время микрореакторы и разделительные системы по-прежнему дороги. Стоимость их снижается, если микроустройства используются в лабораторных масштабах для исследовательских целей (скрининг катализаторов, изучение кинетики и равновесия реакций), где требуется ограниченное число микроустройств и работы финансируются государством. Промышленное производство, с другой стороны, должно быть экономически выгодно. Принцип увеличения числа в своей простейшей форме означает, что много микрореакторов используются параллельно. Система, построенная таким образом, содержит много металла на единицу объема, гораздо больше, чем обычное оборудование, и оказывается дорогостоящей. Поэтому необходимо обратиться к поиску менее дорогих и более гибких производственных технологий для микроструктурированных устройств.

Разработки производственной технологии тем не менее недостаточно для успешного внедрения микропроцессов и использования микрооборудования. Необходимо глубокое понимание различных аспектов технологического процесса, включая элементы материаловедения, химической кинетики и термодинамики, явлений массо- и теплопередачи, а также моделирования потоков.

## Газофазные микрореакторы

В этом разделе приведен пример газофазного микрореактора, предназначенного для исследовательских работ. Такие газофазные микрореакторы были разработаны в Або Академии, детали приобретены у фирмы «Институт Микротехники Майнц» (ИММ).

Устройство включает кубическую камеру с двумя входами и одним выходом, каждый в виде трубки диаметром 710 мкм. В нижней части камеры имеются два углубления, наполненные комплектами микроплат, соединенных диффузионным туннелем. Один комплект содержит десять плат смешения с девятью полукруглыми каналами различного радиуса, но с общим центром. Платы расположены в комплекте таким образом, что они поочередно встречаются с двумя входными отверстиями. Другой комплект состоит из десяти прямоугольных пластинок с девятью параллельными микроканалами (рис. 1). Диаметр микроканала 460 мкм, длина 9,5 мм, глубина 75 мкм. Стенки микроканала металлические, при необходимости на них наносится активная фаза — катализатор. Допустимый максимальный расход газа 80 мл/мин, давление до 50 бар, рабочая температура до 600 °С. На рис. 2 показана базовая экспериментальная установка, позволяющая проводить сложные кинетические исследования. Изучаются возможности реализации на этой установке двух промышленно важных процессов: каталитического восстановления оксидов азота с целью снижения их выбросов с выхлопными газами и каталитической реакции получения этиленоксида.

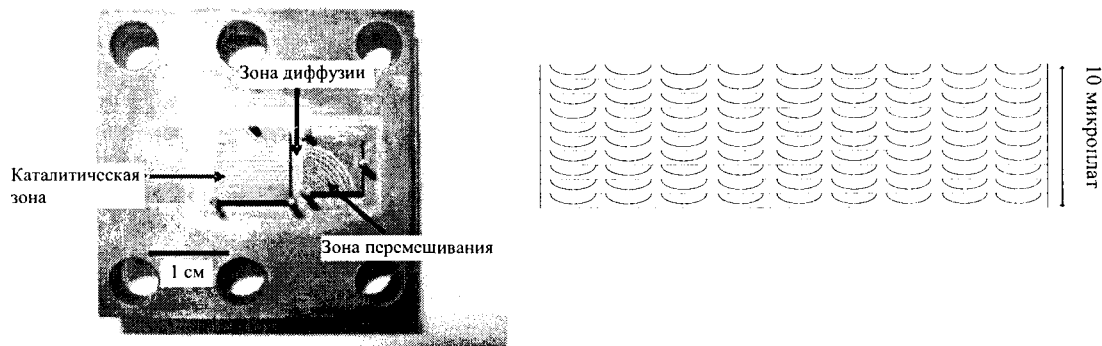


Рис. 1. Камера микрореактора (справа) и схема конфигурации реактора (слева)

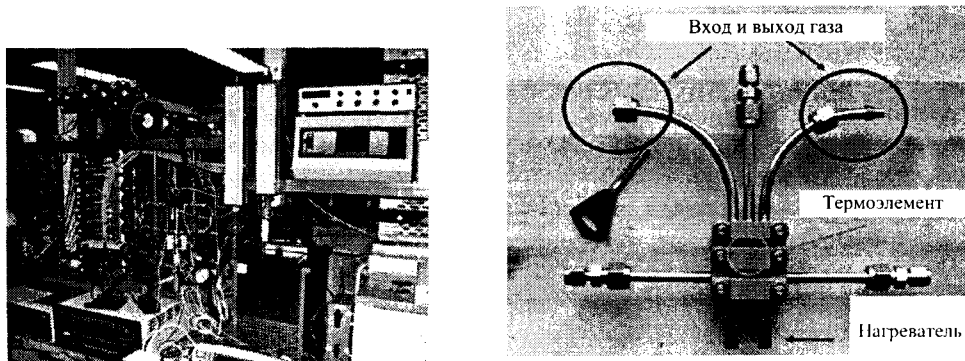


Рис. 2. Экспериментальная микрореакторная установка (слева) и детали микрореактора (справа)

### Нанесение активной фазы на поверхность микрореактора

Введение носителей катализаторов и каталитически активного металла в узкие каналы микрореактора остается одной из сложных задач. Эта задача была успешно выполнена в работе [12]. Стенки микрореактора покрывали материалом носителя катализатора ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , кремнезем, цеолит) и на полученную подложку наносили активный металл (серебро, золото, медь). Серебряные катализаторы на подложке из оксида алюминия применялись для процесса каталитического снижения выбросов в выхлопных газах, образующихся при сгорании биотоплива. Катализатор Cu/ZSM-5 показал высокую активность и селективность в реакции восстановления углеводородами  $\text{NO}_x$  до  $\text{N}_2$  [12]. Для синтеза этиленоксида были использованы чистые микропластины серебра; получена селективность до 55% [13]. Золото также наносили в качестве катализатора, но его потенциал пока не задействован.

Для создания покрытия катализатором состава  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  использовали методы мокрого нанесения и пропитки. Элемент микрореактора сначала покрывают материалом подложки ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  или кремнезем), после чего на подложку наносятся активные компоненты путем мокрой пропитки. Для этого пластины микрореактора фиксируются на вращающейся крыльчатке, которая погружается в пропитывающую жидкость (рис. 3). Изменяя продолжительность пропитки и концентрацию ионов металла в жидкости, можно приготовить катализаторы с различным содержанием и размером частиц металла.

Перед нанесением катализатора мокрым методом платы микрореактора тщательно очищали от примесей по методике [14]. Операция очистки многостадийная

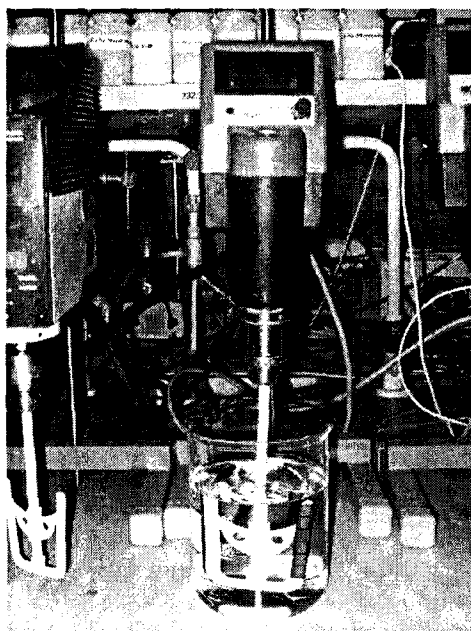


Рис. 3. Пропитка микролат с использованием обычной мешалки

(она подробно описана в [14]). Здесь только отметим, что очистку плат проводят с использованием ацетона, раствора пероксида водорода, водного аммиака, фосфорной и уксусной кислот в ультразвуковой ванне. После очередной стадии очистки платы промывали деионизированной водой, сушили и прокаливали.

Для создания подложки из оксида алюминия на очищенную микроплату наносили суспензию, приготовленную из порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и деионизированной воды с добавкой поливинилового спирта и уксусной кислоты. Микроплаты, покрытые оксидом алюминия, пропитывали раствором нитрата серебра.

В качестве материала подложки катализатора использовали также цеолиты. Каталитическое покрытие можно получить непосредственно в микроканале из цеолитов различной структуры (ZSM-5, морденит и др.). Соотношение  $\text{SiO}_2$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$  можно корректировать в ходе синтеза катализатора и получать основанный на цеолите элемент микрореактора с желаемой кислотностью. Например, для получения покрытия Cu-ZSM-5 использовали следующую процедуру. Смесь из порошкового цеолита Na-ZSM-5 ( $\text{Si}/\text{Al} = 22,6$ ) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , взятых в соотношении 1:3, растирают в воде, содержащей 0,9% (масс.) азотной кислоты, при 50 °С. Микроплаты погружают в полученную гомогенную смесь и выдерживают в течение 4 ч при легком перемешивании, сушат (100 °С) и прокаливают (550 °С). Металл (Cu) вводится посредством ионного обмена путем обработки микролат раствором ацетата меди в течение 24 ч.

Другая процедура, которую использовали для создания Cu-ZSM-5 покрытия, описана в работе [15]. Готовят цеолитсодержащий катализатор (цеолит обрабатывают раствором ацетата меди в течение 24 ч при комнатной температуре при легком перемешивании). После промывки, сушки (100 °С) и прокаливания (550 °С) готовят суспензию катализатора в деионизированной воде с добавлением поливинилового спирта и уксусной кислоты. С помощью шприца микроканалы заполняют суспензией (рис. 4), микроплату сушат (100 °С) и прокаливают (550 °С) на воздухе. Покрытые платы апробированы в процессе селективного каталитического восстановления  $\text{NO}_x$  гексадеканом.

#### Анализ каталитического покрытия на микроплатах

Существуют различные методы определения параметров микролат с активным слоем, полученным путем нанесения из раствора. Тем не менее многие исследователи предпочитают использовать классический метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а также более сложные методы, в частности, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию и лазерную абляцию с индуктивно связанной плазмой в сочетании с масс-спектрометрией.

При анализе каталитического покрытия  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  с помощью системы лазерной абляции (Merchantek UP-213, New Wave Research, Inc., USA), связанной с масс-

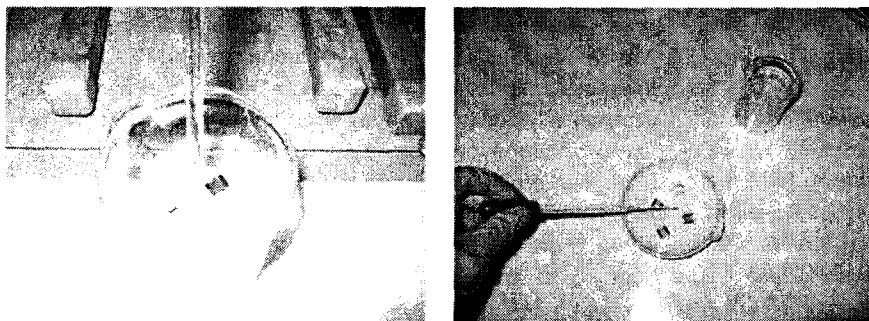


Рис. 4. Приготовление катализатора Cu-ZSM-5 (слева) и заполнение суспензией катализатора микроканалов (справа)

спектрометром (Elam 6100 DRC Plus) поверхность образца облучали УФ светом (213 нм) от импульсного лазера Nd:YAG (кристалл неодим-иттрий-алюминиевый гранат). Под действием лазерного излучения поверхность образца быстро нагревается, при этом происходит испарение или срезание материала матрицы. Удаленный материал с потоком газа-носителя (аргона) поступает в масс-спектрометр. Скорость сканирования 20 мкм/с, выход энергии лазерного излучения 50%, размер пятна 8 мкм. Один из недостатков метода — возможность разрушения каталитического покрытия.

Полученные результаты определения содержания металлов в каталитическом покрытии соответствовали данным сканирующей электронной микроскопии в сочетании с методом EDXA. СЭМ-изображения получали на сканирующем электронном микроскопе Leo 1530 Gemini (производство фирмы Zeiss). Микроскоп с пушкой полевой эмиссии работает при ускоряющем напряжении 0,2—30 кВ, спектральное разрешение 1,0 нм при 20 кВ, 2,5 нм при 1 кВ и 5 нм при 0,2 кВ. Анализы проводили с использованием энергодисперсионного рентгеновского детектора (EDX, Thermo Noran VANTAGE-ESI, 120 кВ). В качестве примера на рис. 5 приведены результаты количественного анализа покрытия на конкретной области отдельного микроканала. Найденное содержание Ag составляет 1,4%(масс.) от количества  $Al_2O_3$ . На рис. 6 представлено СЭМ-изображение микроканала без покрытия и с каталитическим покрытием. Толщина

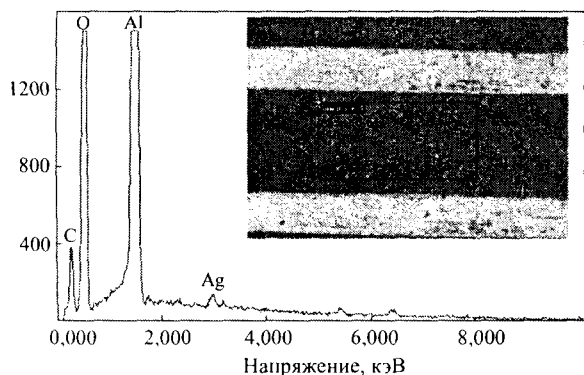


Рис. 5. Результаты количественного определения соотношения  $Ag/Al_2O_3$  в покрытии фрагмента платы методом сканирующей электронной микроскопии в сочетании с EDXA

каталитического слоя составляет величину между 10 и 20 мкм.

Для анализа каталитических покрытий был использован также метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Исследования проводились на спектрометре с монохроматизированным  $AlK\alpha$  излучением (энергия фотонов 1486,6 эВ, потери энергии фотоэлектронов 35 эВ) [16]. В процедуре анализа спектральных линий отношение интенсивностей линий  $2p_{3/2}:2p_{1/2}$ ,  $3d_{5/2}:3d_{3/2}$  и  $4f_{7/2}:4f_{5/2}$

фиксировалось в соответствии с их теоретическими значениями (2:1, 3:2 и 4:3) и использовалось смешение гауссовой и лоренцевой форм линий. В случае серебряных катализаторов с высоким наполнением при анализе слегка асимметричной линии  $Ag 3d$  использовали форму линии по Дониак—Шунич (Doniach—Šunjić). Факторы чувствительности, используемые при определении атомных соотношений, составляли для линий  $Ag 3d$ ,  $Al 2p$ ,  $Au 4f$ ,  $C 1s$ ,  $Cr 2p$  и  $Si 2p$  соответственно 5,198, 0,193, 5,240, 0,296, 4,798 и 0,283 [16].

Оказалось, что серебро в большинстве случаев находится в частично окисленном состоянии. Результаты, полученные методом рентгеновской фотоэлектронной

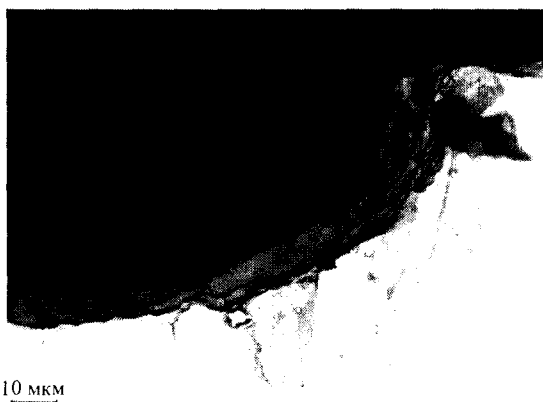
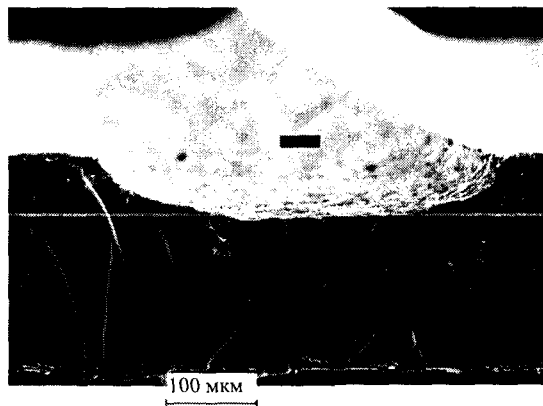


Рис. 6. СЭМ-изображение микроканала без покрытия (200х, вверху) и с покрытием  $Ag/Al_2O_3$  (1000х, внизу)

микроскопии, соответствовали характеристикам, полученным ранее.

Покрытие плат — достаточно сложная операция, и необходима оптимизация систематических процедур, применяемых для этой цели. Операции подготовки обычных порошковых катализаторов и по использованной методике пропитки в равной степени сложны. Особенно трудно получить равномерное покрытие с одинаковой толщиной слоя вдоль микроканала.

Другие классические методы анализа, такие как физическая сорбция азота, просвечивающая электронная микроскопия, газовая хроматография в сочетании с масс-спектрометрией, также можно использовать для описания микроплат.

#### Испытание активности микроплат

Как было указано ранее, в данной работе изучали проводимые в микрореакторе реакции каталитического восстановления углеводородами оксидов азота  $\text{NO}_x$  и получения этиленоксида.

При исследовании реакции восстановления оксидов азота использовали четыре углеводорода: этилен, пропан, изооктан и *n*-октан. Как и ожидалось, процесс восстановления чувствителен к температуре и числу атомов углерода в углеводороде. Результаты реакции, проведенной в микрореакторе и в миниреакторе в аналогичных условиях, т.е. при том же отношении расход/масса катализатора, представлены на рис. 7.

Реакции проводились при избытке кислорода. Отношение  $\text{HC}/\text{NO}$  поддерживалась постоянным, равным 5. Ранее было найдено [17], что для достижения максимальной конверсии в процессе это соотношение должно быть между 4 и 6. Результаты показали, что конверсия по углеводороду при определенной температуре зависит от количества атомов углерода в молекуле, например, при 450 °C октан дал наивысший результат при восстановлении  $\text{NO}_x$  (почти такой же, как изооктан), за ним следуют пропан и этилен, которые проявили более низкую активность в обеих реакторных системах [18].

В общем эффективность работы микрореактора и миниреактора одинакова, хотя при восстановлении пропаном в микрореакторе получены лучшие результаты, чем в миниреакторной системе. Но даже при одинаковых условиях реакции остаются некоторые различия между системами, например, количество загруженного металла-катализатора, различная удельная поверхность покрытия и порошка. Кроме того, из-за малых размеров микроканалов гомогенные газофазные реакции в значительной степени подавлены и преобладают поверхностные реакции на каталитических стенках. Ранее был показан важный вклад газофазных реакций в системе углеводород—оксиды азота с катализатором  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [19, 20].

Для получения этиленоксида использовались микроплаты из чистого серебра. Отметим, что этиленоксид является одним из наиболее важных органических полупродуктов с годовым мировым производством примерно 19 млн тонн, возрастающим на 4,5% ежегодно с

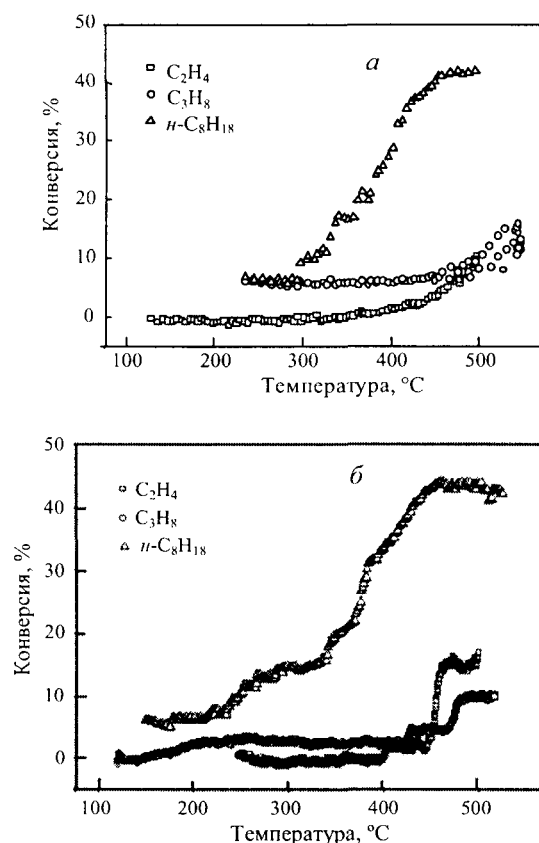


Рис. 7. Результаты селективного каталитического восстановления оксидов азота углеводородами в микроканалах с каталитическим покрытием (а) и в микрореакторе на порошке (б):

1,6%(масс.) $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (а), 1,9%(масс.) $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (б), 6%(об.) $\text{O}_2$ , 0,5%(об.) $\text{NO}$ , 1,25%(об.)  $\text{C}_2\text{H}_4/0,83\% \text{C}_3\text{H}_8/0,3125\% n\text{-C}_8\text{H}_{18}$

2007 по 2012 (прогноз) годы [21]. Промышленное производство этиленоксида базируется на прямом окислении этилена воздухом или чистым кислородом. Серебро с различными активаторами для повышения активности и селективности относительно целевого продукта (этиленоксида) остается основным катализатором для этого процесса. Сообщалось о коммерчески доступных катализаторах на подложке из  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , обеспечивающих конверсию от 7 до 65% и селективность до 80% [22]. Современные промышленные катализаторы состоят из частиц серебра, нанесенных на подложку из сверхчистого (более 99%) оксида алюминия с четко определенной структурой пор (диаметр пор 0,5—50 мкм) и низкой удельной поверхностью (менее  $2 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Этиленоксид в принципе может быть получен на месте его потребления с помощью селективных гетерогенных катализаторов. Для этого, однако, требуются совершенные реакторы, при использовании которых можно решать классические задачи расширения масштабов процесса и работоспособности оборудования. Такую новую технологию обеспечивают микроструктурированные устройства, в частности, газофазные мик-

пореакторы, которые безопасны и весьма работоспособны [23, 24].

В работе [25] пытались повысить стабильность и активность катализатора, проводя предварительную его обработку кислородом, этиленом, водородом и этиленоксидом. Перед началом эксперимента микрореактор продували гелием в течение 20 мин. Пик образования этиленоксида наблюдался через 6 мин после начала реакции, при этом незначительно снижалась селективность [13], если серебряные пластины обрабатывали этиленом. При использовании кислорода для предварительной обработки конверсия постепенно увеличивалась с 0,05% до 0,08% через 18 мин с начала реакции, одновременно возрастала селективность по этиленоксиду с 25,9% до 38,7%.

Отмечено важное различие во влиянии предварительной обработки этиленом и кислородом: конверсия на катализаторе, обработанном этиленом, почти вдвое выше, чем после обработки микроплат кислородом. Аналогичные тенденции каталитического поведения наблюдали в [25]. В этой работе катализатор обрабатывали чистым кислородом при 200 °С, а затем этиленом. По достижении начального пика активности катализатора она начинала медленно снижаться и стабилизировалась только через 2 ч. В случае обработки катализатора водородом, а затем этиленом его активность повышалась [25]. Исследователи предположили, что каталитические области, по крайней мере, частично восстанавливаются, а предварительная обработка этиленоксидом повышает активность существующих каталитически активных участков или создает новые.

Отмечена [26] уникальность серебра как катализатора эпексидирования этилена: во-первых, это влияние на прочность связи и природу адсорбции кислорода, во-вторых, это неспособность активировать С—Н связь. Последний фактор, как предполагают, ограничивает круг катализаторов компонентами, не содержащими переходных металлов, так как последние активируют С—Н связь. Кислород должен диссоциировать, но образовавшаяся связь металл—кислород не должна быть слишком прочной, так как в противном случае исключалась бы возможность эпексидирования из соображений термодинамики. Серебро как катализатор уникально, поскольку может диссоциативно адсорбировать кислород, и при высоком уровне покрытия кислородом формируется слабая связь его с серебром, что термодинамически допускает образование этиленоксида [26].

Согласно ван Сантену и Кейперсу [26], селективность реакции эпексидирования этилена на чистой поверхности серебра относительно низкая, ~40%. Однако это можно объяснять низкой концентрацией кислорода на поверхности металла, когда доля прочно адсорбированного кислорода достаточно большая. По данным Кэмбелла [27], селективность данной реакции на чистой поверхности Ag(111) составляет 36—48%, а на чистой поверхности Ag(110) 36—39% в зависимости от температуры реакции.

В работе [28] для синтеза этиленоксида в каталитических микрореакторах использовали пластины поликристаллического катализатора, подобные тем, что применяли в данном исследовании. Кроме того, не менялись промоторы для повышения эффективности каталитической реакции. Селективность по этиленоксиду на поликристаллическом серебре составила ~50%, что не слишком отличается от литературных данных в случае обычных реакторов. Обнаружено также, что в микрореакторах селективность по этиленоксиду возрастает при увеличении подачи кислорода в реактор.

Ли и др. [29] изучали эффект различных вспомогательных материалов при синтезе этиленоксида на серебряных катализаторах. Сделан вывод, что катализаторы на некоторых носителях, включая  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , проявляют значительную активность в процессах изомеризации и окисления этиленоксида, следовательно, они низко селективны в процессах эпексидирования этилена или приводят к образованию только диоксида углерода и воды. Это было отнесено за счет кислотности поверхности катализатора.

### Моделирование потоков в газовых микрореакторах

Для точного проектирования и успешного применения микроустройств в научных исследованиях и в промышленном производстве необходимо иметь данные о поведении газового потока реагентов и продуктов внутри микроканалов. Сравнение потоков внутри микроканалов с потоками в реакторах обычного размера выявляет следующие различия: а) поток в микроканалах, как правило, ламинарный, тогда как в макроканалах турбулентный; б) путь диффузии в микроканалах при тепло- и массообмене очень короткий; в) в микроканалах отношение поверхности к объему существенно больше, откуда следует, что эффект большой поверхности доминирует над объемными эффектами; г) материал твердой стенки играет важную роль в микроканалах, следовательно, важным моментом является передача тепла за счет теплопроводности материала микроканала.

### Моделирование неактивных потоков

Для прогнозирования производительности реактора нужна модель, способная имитировать поведение процесса. Кроме того, модель может сыграть важную роль на стадии оптимизации процесса. В реальных реакторах обычно редко развиваются идеальные потоки (цилиндрический поток и полностью перемешивающийся поток), но существует много моделей, приближающихся к идеальным ситуациям с незначительной ошибкой [30]. Информативной характеристикой потока служит распределение времени пребывания. Эта характеристика дает информацию о том, как долго элементы потока остаются в реакторе. Она является также количественной мерой степени перемешивания и таким образом позволяет осуществлять точное кинетическое моделирование системы и добиваться желаемого типа течения [31].

ОБОЗНАЧЕНИЯ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

- $A$  — площадь поперечного сечения реактора  
 $c_i$  — концентрация вещества в объемной фазе  
 $c'_i$  — концентрация вещества в слое катализатора  
 $d$  — диаметр частиц газа  
 $D$  — коэффициент дисперсии  
 $D_e$  — эффективный коэффициент диффузии  
 $D_{M,i}$  — молекулярный коэффициент диффузии  
 $E$  — временная функция распределения  
 $g_i$  —  $i$ -ая компонента силы тяжести  
 $k_j$  — константа скорости  $j$ -ой реакции  
 $K$  — константа равновесия  
 $K_n$  — число Кнудсена  
 $L$  — длина микрореактора  
 $l$  — аксиальная координата  
 $\dot{n}$  — молярный поток  
 $p$  — общее давление  
 $Pe$  — число Пекле  
 $R$  — радиус реактора  
 $r$  — радиальная координата  
 $r_i$  — скорость  $i$ -ой реакции  
 $s$  — форм-фактор  
 $t$  — время  
 $\bar{t}$  — среднее время пребывания  
 $T$  — температура  
 $u_i$  —  $i$ -ая компонента скорости потока  
 $V$  — объем  
 $w(r)$  — скорость потока в направлении  $l$   
 $\bar{w}$  — средняя скорость потока  
 $x$  — радиальная координата вдоль глубины покрывного слоя  
 $x_i$  — физическая координата в  $i$ -ом направлении  
 $z$  — безразмерная координата в реакторе ( $z = l/L$ )  
 $\delta$  — толщина каталитического слоя  
 $\delta_{i,k}$  —  $\delta$  Кронекера  $\begin{cases} i = k \rightarrow 1 \\ i \neq k \rightarrow 0 \end{cases}$   
 $\epsilon_p$  — пористость покрытия  
 $\theta$  — безразмерное время  
 $\theta_i$  — количество адсорбированных частиц  $i$  (степень заполнения поверхности)  
 $\mu$  — динамическая вязкость  
 $\rho$  — плотность жидкости  
 $\rho_p$  — плотность частиц катализатора  
 $\sigma$  — дисперсия

Распределение по времени пребывания

Элементы материального потока протекают через реактор различными путями, при этом могут потребоваться различные промежутки времени для их прохождения через реактор. Распределение этих времен — распределение по времени выхода или распределение по времени пребывания  $E$  [30] — описывается следующим уравнением:

$$\int_0^{\infty} E dt = 1 \quad (1)$$

Для оценки  $E$ -функции применяется экспериментальный метод, называемый «импульс—реакция». Этот метод подразумевает возмущение системы инертной меткой и прослеживание реакции на такие стимулы, по аналогии с  $\delta$ -импульсом Дирака, который не нарушает картину течения в сосуде. В нашем случае импульс можно создавать, например, введением инертного газа. Напомним, что закрытый сосуд определяется как такой, в который поток входит и выходит с плоским профилем скорости (цилиндрический поток, plug flow) [30].

Связь между функцией временного распределения  $E(t)$  и текущей концентрацией компонента потока  $c(t)$  выражается соотношением:

$$E(t) = \frac{c(t)}{\int_0^{\infty} c(t) dt} \quad (2)$$

Поскольку распределение обычно характеризуется несколькими числовыми величинами, важно измерить размещение распределения. Оно определяется как среднее значение распределения ( $\bar{t}$ ) и рассчитывается по формуле, которая может быть выражена как функция  $E(t)$ , или по кривой концентрации ( $c$ ) как функции времени ( $t$ ) [30] в интегральной и дискретной формах:

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} E(t) \cdot t dt = \frac{\int_0^{\infty} t c dt}{\int_0^{\infty} c dt} \approx \frac{\sum_i t_i c_i \Delta t_i}{\sum_i c_i \Delta t_i} \quad (3)$$

Кроме того, важная величина для описания поведения потока — это ширина распределения, которая характеризуется дисперсией ( $\sigma^2$ ):

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} E(t) \cdot t^2 dt - \bar{t}^2 = \frac{\int_0^{\infty} t^2 c dt}{\int_0^{\infty} c dt} - \bar{t}^2 \approx \frac{\sum_i t_i^2 c_i \Delta t_i}{\sum_i c_i \Delta t_i} - \bar{t}^2 \quad (4)$$

Дисперсия, в единицах (время)<sup>2</sup>, соответствует квадрату ширины распределения. Эта информация используется для построения моделей потока, которые позволяют предсказывать производительность реактора с реальным потоком.



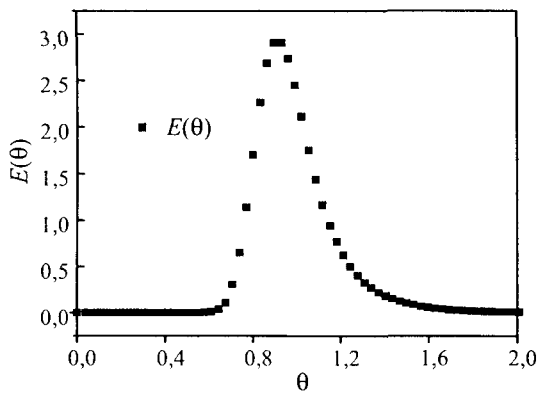


Рис. 8.  $E(\theta)$ -функции инертного потока в микрореакторе при введении импульса (0,05 мл аргона) в газ-носитель (азот).

Объемная скорость потока 8 мл/мин

На рис. 8 показана зависимость  $E$ -функции от безразмерного времени  $\theta$ , рассчитанная для потока в микрореакторе при введении в него импульса — 0,05 мл аргона в газ-носитель (азот). Общая объемная скорость потока 8 мл/мин. Уровень дисперсии высок, что следует из несимметричной формы кривой. Рассчитанное число Пекле для этого случая равно 14. При увеличении скорости потока  $Pe$  также возрастет, при этом поток приближается к состоянию с небольшими отклонениями от цилиндрического потока [30].

### Модели цилиндрического потока

Предположение о цилиндрическом потоке относится к случаю, когда все элементы потока, входящего в сосуд, движутся с постоянной и равной скоростью по параллельным путям и выходят из него в один и тот же момент [32]. Концепция цилиндрического потока означает, что в цилиндрическом сосуде не происходит осевого перемешивания, но преобладает полное радиальное перемешивание. Как следствие, все элементы потока имеют одинаковое время пребывания. С другой стороны, полное радиальное перемешивание предполагает, что среда обладает одинаковыми свойствами в пределах любой плоскости, перпендикулярной направлению потока [33]. Идеальную динамическую модель цилиндрического потока представляет следующее уравнение:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial \dot{n}_i}{A \cdot \partial l} \quad (5)$$

При постоянной объемной скорости потока модель цилиндрического потока выражается уравнением:

$$\frac{\partial \dot{n}_i}{A \cdot \partial l} = \frac{w}{A \cdot L} \frac{\partial c_i}{\partial z} \quad (6)$$

где  $L/w$  — среднее время пребывания ( $\bar{t}$ );  $z$  — безразмерная координатная длина.

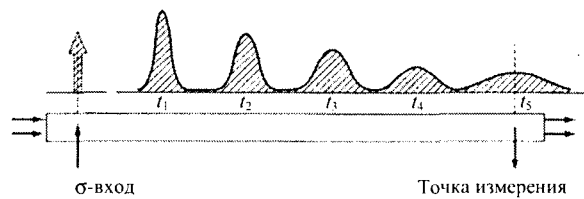


Рис. 9. Распространение импульса в дисперсионной модели: передача импульса.

Стрелки слева — импульсный ввод трассера с дисперсией

### Модель аксиального распределения

Модель аксиального распределения (аксиальной дисперсии) можно использовать для описания промежуточных вариантов между полным перемешиванием и идеальным цилиндрическим потоком. Есть несколько случаев, когда отклонение от идеального цилиндрического вытеснения не слишком велико, и наблюдаемое распределение по времени пребывания симметрично и приближается к гауссовой кривой распределения [34]. Аксиальные модели дисперсии можно рассматривать как результат вытеснения с суперпозицией продольной дисперсии, где осевой коэффициент дисперсии  $D$  ( $m^2/c$ ) характеризует процесс распространения [30], как показано на рис. 9 для произвольной  $i$ -ой компоненты.

Дифференциальное уравнение, описывающее дисперсионную модель, может быть выражено уравнением, аналогичным уравнению закона Фика для молекулярной диффузии:

$$N_i = -D \frac{\partial c_i}{\partial l} \quad (7)$$

где  $N_i$  — диффузионный поток.

Для цилиндрической трубки баланс массы инертной компоненты в элементе объема дается выражением:

$$\dot{n}_{i,in} + \left[ \left( -D \frac{\partial c_i}{\partial l} \right) \cdot A \right]_{in} = \dot{n}_{i,out} + \left[ \left( -D \frac{\partial c_i}{\partial l} \right) \cdot A \right]_{out} + \frac{\partial \dot{n}_i}{\partial t} \quad (8)$$

Используя соотношения  $\Delta \left( D \cdot \frac{\partial c_i}{\partial l} \right) A = \Delta \dot{n}_i + A \cdot \Delta l \cdot \frac{\partial c_i}{\partial t}$ ,  $n_i = c_i \cdot \Delta V$  и  $\Delta V = A \cdot \Delta l$ , уравнение (8) можно записать так:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{1}{A} \frac{\partial \dot{n}_i}{\partial l} + D \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial l^2} \quad (9)$$

Если коэффициент дисперсии равен нулю, то приняв  $A \cdot \Delta l = dV$ , получаем уравнение идеального цилиндрического потока (см. уравнение 5).

В случае постоянной объемной скорости потока имеем  $d \dot{n}_i / dl = \dot{V} \cdot dc_i / dl$ . При выражении в безразмерных величинах,  $z = l/L$  и  $w = \dot{V} / t$ , получаем уравнение:

$$\frac{\partial c_i}{\bar{t} \partial \theta} = -\frac{w}{L} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial z} + \frac{D}{L^2} \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \quad (10)$$

которое может быть перегруппировано следующим образом:

$$\frac{\partial c_i}{\partial \theta} = -\frac{\partial c_i}{\partial z} + \frac{D}{wL} \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \quad (11)$$

Введем безразмерное число Пекле  $Pe$ , которое характеризует степень дисперсности

$$Pe = \frac{wL}{D} \quad (12)$$

Если  $Pe \rightarrow \infty$ , то аксиальной дисперсией можно пренебречь, следовательно, получаем цилиндрический поток. С другой стороны, если  $Pe \rightarrow 0$  ( $D$  стремится к бесконечности), имеет место существенная дисперсия, следовательно, система приближается к состоянию полного смешения.

Записав форму кривой трассера (примеси) на выходе из сосуда, можно оценить число Пекле при известном среднем времени пребывания ( $\bar{t}$ ) и дисперсию ( $\sigma^2$ ). Степень дисперсии можно рассчитать по данным, представленным на рис.8. Для закрытых сосудов и при больших отклонениях от цилиндрического потока связь между дисперсией и числом Пекле дается уравнением:

$$\sigma^2 = \frac{2}{Pe} - \frac{2}{Pe^2} \cdot (1 - e^{-Pe}) \quad (13)$$

При небольшом отклонении от цилиндрического потока, т.е.  $1/Pe < 0,01$ , кривая трассера становится узкой и проходит точку измерения быстро по сравнению с временем  $\bar{t}$ . Следовательно, кривая симметрична и приближается к гауссовой кривой — форма кривой зависит от числа Пекле [30].

В случае, когда кривая становится несимметричной, т.е.  $1/Pe > 0,01$ , условия потока на входе и выходе из сосуда (граничные условия) влияют на форму кривой концентрации. Это позволяет рассматривать различные граничные условия, например, «закрытые-закрытые» и «открытые-открытые» сосуды. Для граничных условий «закрытый-закрытый» сосуд, известных также как граничные условия Данквертса, поток за пределами сосуда цилиндрический, вплоть до границы. В отличие от этого граничные условия «открытый-открытый» означают, что поток при прохождении границы не возмущен [30].

Для того чтобы экспериментально измерить распределение времени пребывания, а также для определения дисперсии в микрореакторе, вводили импульсы — аргон в потоке газа-носителя (азота). На рис. 10 показана установка для проведения импульсного эксперимента. Азот подавался через впускные отверстия микрореактора (позиции 1 и 2 на рис. 10), затем вводился импульс (0,05 мл аргона) по тонкой трубке (диаметр 0,5 мм), находящейся непосредственно в камере микрореактора (позиция 4). К выходу из микрореактора подключен квадрупольный масс-спектрометр для получения кривой откликов на выходе (позиция 3) или непосредственно импульса, минуя микрореактор (позиция 5). Расход

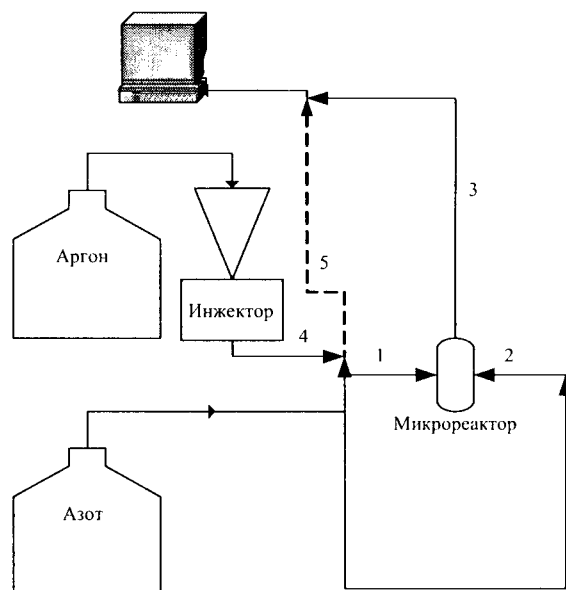


Рис. 10. Система, используемая для импульсных экспериментов

азота варьировался от 15 до 50 мл/мин. Эксперименты с использованием этой системы с трубками разных диаметров для ввода импульса показали, что уменьшение диаметра трубки ведет к снижению дисперсии в системе (число  $Pe$  становится больше), поведение потока приближается к цилиндрическому. Если импульсы подаются непосредственно в масс-спектрометр, минуя реактор, то степень дисперсности по-прежнему значительна, из чего следует, что спектральная линия принимается в учет в большинстве дисперсий в системе.

#### Вычислительная гидродинамика

Вычислительная гидродинамика, являясь одной из ветвей гидродинамики, использует численные методы и алгоритмы решения и анализа проблем, связанных с потоками жидкостей. Она позволяет моделировать потоки газов и жидкостей, процессы тепло- и массообмена и, в частности, при химических реакциях. Фундаментальной основой вычислительной гидродинамики являются уравнения Навье—Стокса, которые описывают любой поток однофазной жидкой среды.

Вычислительная гидродинамика широко используется для осмысления закономерностей потоков в микрореакторе, а также как инструмент для повышения эффективности конструирования [35]. Кроме того, она может быть использована для количественного описания основных характеристик процессов, в том числе, эффективности работы микроструктурированных реакторов и смесителей с точки зрения характеристики времени пребывания. Развиваются методы измерения и математического моделирования, призванные продемонстрировать взаимосвязь между структурой жидкостных каналов и характеристикой времени пребывания [36]. Так как поток в микрореакторе обычно ламинарный из-за малого диаметра каналов, можно достигнуть

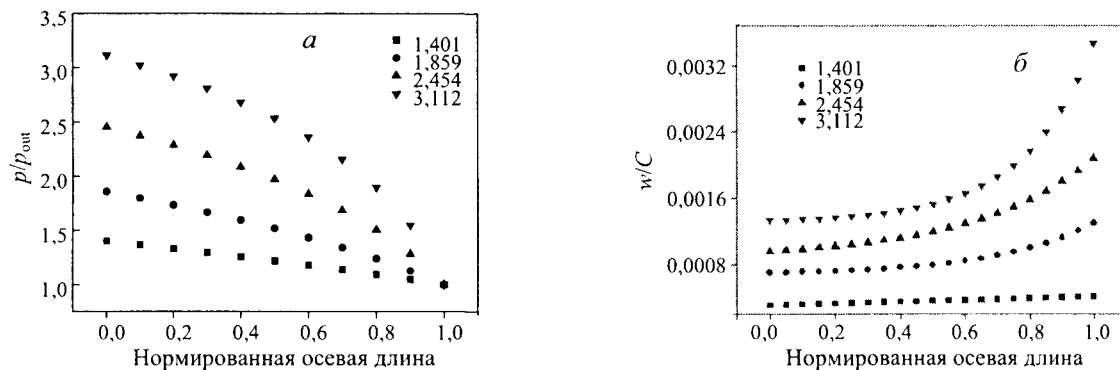


Рис. 11. Нормированные вычисленные профили давления (а) и скорости потока (б) в микроканале при различных перепадах давления

весьма тщательного контроля над распределением времени пребывания и тем самым подойти к четкому пониманию условий процесса в микрореакторе [35].

Важным критерием для характеристики типа течения (непрерывный или скользящий поток) является число Кнудсена  $Kn = \lambda/L$ , где  $\lambda$  — свободный пробег молекул газа,  $L$  — характеристическая длина (диаметр микроканалов в нашем случае). В экспериментальных условиях данной работы число Кнудсена составляло значения меньше  $10^{-3}$ , что позволяет использовать типичные уравнения Навье—Стокса, которые справедливы для макропотоков. Режимы течений для различных значений числа Кнудсена приведены в [37]. Уравнения Навье—Стокса в нашем случае записываются так:

$$\rho \left( \frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) = - \frac{\partial p}{\partial x_i} + \rho g_i + \frac{\partial}{\partial x_k} \left[ \mu \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ik} \frac{\partial u_j}{\partial x_j} \right) \right] \quad (14)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i) = 0 \quad (15)$$

Уравнение (14) характеризует профиль скорости жидкости (в левой части уравнения член, выражающий конвекцию, в правой — члены, отражающие разность давлений, силу тяжести и динамическую вязкость, соответственно). Уравнение (15) определяет баланс сохранения масс для неактивных потоков.

Уравнения Навье—Стокса представляют собой набор связанных дифференциальных уравнений, которые могут быть решены для задачи о данном потоке с помощью известных вычислительных методов. Для приближенного решения уравнений с помощью различных методов, таких как методы конечных разностей, конечных объемов, конечных элементов, спектральные методы, применяются высокоскоростные компьютеры. Рис. 11 демонстрирует профили давления и скорости потока вдоль оси микроканала. Поскольку микрореактор работает изотермически, плотность жидкости прямо

пропорциональна давлению с отрицательным градиентом вдоль канала (рис. 11а). Для сохранения непрерывности (уравнение 15) скорость потока вдоль оси канала соответственно возрастает (рис. 11б). Эффект наиболее выражен при высоких значениях отношения  $p/p_{out}$ , когда перепад давления более 3,1 [38].

Альтернативный путь решения уравнений Навье—Стокса — использование методов вычислительной гидродинамики.

Для моделирования профилей скорости неактивных потоков внутри микроканалов в нашей работе использовали коммерчески доступное программное обеспечение COMSOL Multiphysics 3.4a. На рис. 12 представлен профиль скорости потока гелия в микроплате, рассчитанный методом вычислительной гидродинамики для общего потока 50 мл/мин. Прогнозирование профиля скорости показывает, что скорость обращается в нуль близко к стене микроканала (без условия прилипания) и достигает максимума в центре платы. Эти данные можно распространить на целую плату, принимая тот же тип течения, что и в микроканале. Кроме того, канал оказывается достаточно «длинным», что позволяет в полной

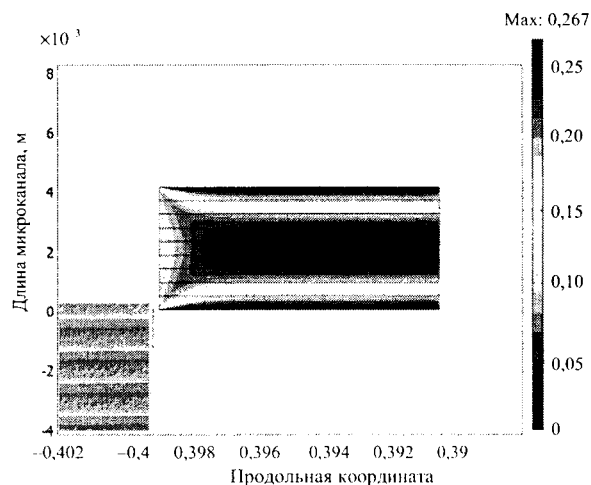


Рис. 12. Моделирование инертного потока (гелия) на одной микроплате методом вычислительной гидродинамики. Расход потока 50 мл/мин

мере развить скорость ламинарного течения при данном расходе потока. При меньших расходах увеличивается время пребывания, хотя распределение скоростей остается таким же, т.е. длина микроканала позволяет потоку развиться полностью. Работа с более короткими временами пребывания (более высокая объемная скорость потока) обеспечивает функционирование микрореактора в кинетическом режиме, что важно при изучении кинетики реагирующих потоков [38].

Возможен и другой подход. В предположении, что скорость потока на входе немного больше в центральных каналах по сравнению с внешними, моделирование все еще допускает, что через некоторое время поток в микроканалах (расстояние вдоль оси ~3 мм) разовьется полностью, и снижение давления в каналах станет менее заметными согласно уравнению непрерывности (уравнение 15).

### Моделирование реактивных потоков

#### Модель ламинарного потока с радиальной диффузией

Для описания кинетики химической реакции, протекающей в микрореакторе, в представленные выше уравнения вводятся изменения. В микрореакторах достигается быстрый массоперенос в виду малых расстояний диффузии. В случае микрореакторов с каталитическим слоем на стенках возможны внутренние ограничения диффузии из-за больших скоростей реакций. Кроме того, возможно ограничение массопереноса из газовой фазы на поверхность катализатора путем молекулярной диффузии, если скорость потока невысокая [39]. С позиций традиционного подхода к исследованию движения реагирующих потоков по микроканалам реакция катализируется на стенках канала. Однако, если в качестве катализатора используется пористая среда, математическая задача описания реакционных потоков выражается полностью связанной системой уравнений реакции, конвекции и диффузии, которые сложно решить численно [36]. В [40] разработана модель, которая позволяет быстро вычислять некоторые микрореакционные потоки.

Тем не менее математическую задачу обобщения массового баланса в микроканале и в его каталитическом слое, использующую модель ламинарного течения, включая радиальную диффузию и диффузию в слое катализатора, еще предстоит решать.

В результате комбинации уравнений массового баланса компонента для каталитического слоя и для микроканала получено уравнение, представляющее собой псевдооднородную модель цилиндрического потока. В случае, когда появляются диффузионные ограничения в каталитическом слое, модель становится гетерогенной:

$$\epsilon_p \frac{\partial c'_i}{\partial t} = r_i \rho_p + \frac{D_e}{\delta_s} \left( \frac{\partial^2 c'_i}{\partial x^2} + \frac{s}{x} \frac{\partial c'_i}{\partial x} \right), s \in [0,2], x \in [0,1] \quad (16)$$

где толщина каталитического слоя  $\delta$  изменяется вдоль микроканала.

Баланс массы в микроканалах с радиальной диффузией определяется уравнением:

$$\frac{\partial c_i(r,l)}{\partial t} = D_{M,i} \left( \frac{\partial^2 c_i(r,l)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c_i(r,l)}{\partial r} \right) - \frac{\partial(c_i(r,l)w(r))}{\partial l}, \text{ где } w(r) = 2 \cdot \bar{w} \left( 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^2 \right), \quad (17)$$

которое включает граничные условия

$$\frac{\partial c_i}{\partial r} = 0, r = 0, \frac{D_e}{\delta} \left( \frac{\partial c'_i}{\partial x} \right)_{x=0} = D_{M,i} \left( \frac{\partial c_i}{\partial r} \right)_{r=R}, \left( \frac{\partial c'_i}{\partial x} \right)_{x=1} = 0$$

Ради упрощения микроканалы аппроксимируют круговой геометрией (уравнение 17). Функция распределения  $E(\delta)$  как функция толщины  $\delta$  также может быть получена, следовательно,  $\frac{D_e}{\delta} \left( \frac{\partial c'_i}{\partial x} \right)_{x=0}$  можно заменить

$$\text{на } D_e \int_{\delta_{\min}}^{\delta_{\max}} E(\delta) \left( \frac{\partial c'_i}{\partial x} \right)_{x=0} d\delta.$$

Уравнение (16) решают, задавая разные значения толщины стенки  $\delta$ .

### Кинетическое моделирование

По Схоутену и др. [41], при выводе кинетических уравнений можно выделить следующие шаги: (1) определение скорости реакций при различных условиях ее протекания; (2) разработка математической модели для кинетического реактора; (3) разработка выражений для скорости реакции; (4) определение значений параметров в кинетической модели на основе экспериментальных данных; (5) выбор лучшей кинетической модели.

Для тестирования катализаторов и кинетических измерений необходим точный химический анализ, особенно в случае использования газовых микрореакторов, поскольку количество газа здесь, как правило, мало. Кроме того, должны быть определены даже следовые количества побочных продуктов. Исходя из экспериментальных результатов, даются гипотезы о механизмах реакций и на основе таких гипотез могут быть получены кинетические уравнения процесса. При кинетическом описании конкретной реакционной системы могут быть использованы приближения квазистационарного или квазиравновесного состояния. Кинетические уравнения можно далее реализовать для построения модели реактора и оценки параметров программного обеспечения, включающего библиотеку моделей реактора, блоки численного решения дифференциальных уравнений, а также параметры для тестирования самой программы. Параметры оценки программного обеспечения Modest 6.0 способны обрабатывать задачи такого типа [42]. После оценки параметров программного обеспечения качество кинетических параметров может быть проверено статистическими методами, при этом могут быть

приняты во внимание физические соображения для подтверждения того, что кинетические параметры (константы скорости и параметры адсорбции) имеют физический смысл.

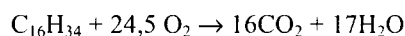
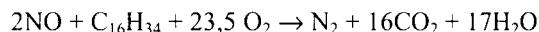
Ниже рассматриваются два упомянутых ранее примера: (а) каталитическое восстановление оксидов азота углеводородами и (б) эпоксирирование этилена в газофазных микрореакторах.

**Пример (а):** Кинетическое моделирование процесса каталитического восстановления оксидов азота в микрореакторе.

Изучение кинетики процесса каталитического восстановления оксидов азота углеводородами проводилось в работах [43, 44]. В нашей работе при исследовании этого процесса в качестве восстановителя рассматривалось биодизельное топливо. Постановка этой задачи весьма актуальна: для проектирования и оптимизации параметров двигателей и систем обработки выхлопных газов желательно иметь кинетические данные. Мы использовали гексадекан как модель биодизеля второго поколения [45]. Рассчитывали кинетические параметры реакционной системы, содержащей NO, O<sub>2</sub> и C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> при варьировании концентраций: 500—2000 м.д. NO, 188—

468 м.д. гексадекана, 3—15%(об.) O<sub>2</sub>; в качестве газоносителя был выбран гелий. Концентрация паров воды поддерживалась постоянной, равной 12%(об.). По результатам моделирования процесса определяли порядок реакции по NO, C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> и O<sub>2</sub> [46].

Найдено, что в исследуемой модельной системе протекают две основные реакции:



Предложен механизм химических превращений, а также суммарные реакции (табл. 1) [47].

Ниже на примере показан порядок действий при построении кинетической модели реакции. Общее число маршрутов реакций определяется выражением, предложенным Хориути и далее развитым Тёмкиным [48]. Концентрации адсорбированных интермедиатов выражаются через степень заполнения поверхности ( $\theta_i$ ) в соответствии с теорией адсорбции Ленгмюра [49]. При этом принималось квазиравновесное приближение адсорбции:

$$\theta_{\text{NO}} = K_1 c_{\text{NO}} \theta_v \quad (18)$$

Таблица 1

Предполагаемый механизм и маршруты каталитического восстановления C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>—NO в микроканалах с Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> покрытием

Стадии	Реакции	N <sup>(1)</sup>	N <sup>(2)</sup>	N <sup>(3)</sup>	N <sup>(4)</sup>	N <sup>(5)</sup>	N <sup>(6)</sup>	N <sup>(7)</sup>	N <sup>(8)</sup>	N <sup>(9)</sup>
1	NO + * ⇌ NO*	0	0	1	1	1	1	0	1	1
2	NO* + * → N* + O*	0	0	0	0	0	0	0	-1	0,5
3	O <sub>2</sub> + 2* ⇌ 2O*	49	33	24	16	23	15	0,5	0,5	0
4	2N* → N <sub>2</sub> + 2*	0	0	0	0	0	0	0	-1	0
5	NO* + O* → NO <sub>2</sub> + 2*	0	0	0	0	0	0	0	1	0
6	CO + * ⇌ CO*	0	-32	0	-16	0	-16	1	0	1
7	CO* + O* → CO <sub>2</sub> + 2*	32	0	16	0	16	0	1	0	0,5
8	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> + O* + * → C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> * + OH*	2	2	1	1	1	1	0	0	0
9	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> * + NO* → C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> NO* + *	0	0	1	1	0	0	0	0	0
10	2C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> NO* → N <sub>2</sub> + 2C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> O*	0	0	0,5	0,5	0	0	0	0	0
11	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> O* + 48O* → 16CO* + 33OH*	2	2	1	1	1	1	0	0	0
12	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> * + O* → C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> O* + *	2	2	0	0	0	0	0	0	0
13	2OH* → H <sub>2</sub> O + O*	34	34	17	17	17	17	0	0	0
14	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> NO* + NO* → N <sub>2</sub> + C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> O* + O*	0	0	0	0	1	1	0	0	0
15	NO <sub>2</sub> + * ⇌ NO <sub>2</sub> *	0	0	0	0	1	1	0	0	0
16	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> * + NO <sub>2</sub> * → C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> NO* + O*	0	0	0	0	1	1	0	0	0
17	N* + CO* → NCO*	0	0	0	0	0	0	0	0	0,5
18	NCO* + H <sub>2</sub> O* → NH <sub>2</sub> * + CO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0,5
19	NH <sub>2</sub> * + NO* → N <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	0	0	0	0	0	0	0	0	0,5
20	N* + NO* → N <sub>2</sub> O* + *	0	0	0	0	0	0	0	1	0
21	N <sub>2</sub> O* + O* → N <sub>2</sub> + O*	0	0	0	0	0	0	0	1	0

M<sup>(1)</sup>: 2C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> + 49O<sub>2</sub> → 32CO<sub>2</sub> + 34H<sub>2</sub>O; M<sup>(2)</sup>: 2C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> + 33O<sub>2</sub> → 32CO + 34H<sub>2</sub>O; M<sup>(3)</sup>: C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> + NO + 24O<sub>2</sub> → 16CO + 17H<sub>2</sub>O + 0,5N<sub>2</sub>; M<sup>(4)</sup>: C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> + NO + 16O<sub>2</sub> → 16CO + 17H<sub>2</sub>O + 0,5N<sub>2</sub>; M<sup>(5)</sup>: C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> + NO + NO<sub>2</sub> + 23O<sub>2</sub> → 16CO + 17H<sub>2</sub>O + N<sub>2</sub>; M<sup>(6)</sup>: C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> + NO + NO<sub>2</sub> + 15O<sub>2</sub> → 16CO + 17H<sub>2</sub>O + N<sub>2</sub>; M<sup>(7)</sup>: CO + 0,5O<sub>2</sub> → CO<sub>2</sub>; M<sup>(8)</sup>: NO + 0,5O<sub>2</sub> → NO<sub>2</sub>; M<sup>(9)</sup>: NO + CO → 0,5N + CO<sub>2</sub>.

Примечание: запись «\*» означает активный центр на поверхности катализатора.

$$\theta_{\text{O}} = \sqrt{K_3 c_{\text{O}_2}} \theta_v \quad (19)$$

$$\theta_{\text{CO}} = K_6 c_{\text{CO}} \theta_v \quad (20)$$

$$\theta_{\text{NO}_2} = K_{15} c_{\text{NO}_2} \theta_v \quad (21)$$

где  $K_i$  — константы адсорбционного равновесия для каждого компонента.

При использовании гексадекана в качестве восстановителя наблюдалось образование  $\text{NO}_2$  (в отличие от действия октана) [39], поэтому этот маршрут также включен в механизм процесса. При выводе уравнений концентрации интермедиатов на поверхности принимались соответствующими стационарному состоянию, т.е. сумма скоростей образования интермедиата на поверхности в элементарной реакции равна сумме скоростей его расходования в других элементарных актах.

Например, скорость образования для  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}^*$  на стадии 9 (см. табл. 1) равна сумме скоростей превращения этого интермедиата на стадиях 9, 12 и 16:

$$r_8 = r_9 + r_{12} + r_{16} \quad (22)$$

Подставляя соответствующие выражения для скоростей (находятся по данным табл. 1) в уравнение (22), получаем

$$k_8 c_{\text{hex}} \theta_{\text{O}} = k_9 \theta_{\text{hex}} \theta_{\text{NO}} + k_{12} \theta_{\text{hex}} \theta_{\text{O}} + k_{16} \theta_{\text{hex}} \theta_{\text{NO}} \quad (23)$$

Решая относительно  $\theta_{\text{hex}}$  и вводя уравнения (18), (19) и (21), получаем выражение для степени заполнения поверхности гексадеканом ( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}^*$ ):

$$\theta_{\text{hex}} = \frac{k_8 c_{\text{hex}} \sqrt{K_3 c_{\text{O}_2}}}{k_9 K_1 c_{\text{NO}} + k_{12} \sqrt{K_3 c_{\text{O}_2}} + k_{16} K_{15} c_{\text{NO}_2}} \cdot \theta_v \quad (24)$$

В том же порядке могут быть получены выражения для степени заполнения поверхности другими участвующими в процессе частицами. В тех случаях, когда возможно более чем одно решение (квадратичные выражения), рассматривалось только решение, имеющее физический смысл ( $0 < \theta_i < 1$ ).

Расчет порядка реакции по оксиду NO при его восстановлении дал величины в интервале 0,6—0,9 для всех температур (250—550 °C). Кажущийся порядок реакции по гексадекану увеличивается от нуля при более низких температурах (200 °C) до 1,23 при 550 °C. Кроме того, порядок по  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  очевидно выше порядка по NO, что указывает на доминирование реакционной способности углеводорода над скоростью восстановления  $\text{NO}_x$  [46].

Выполненные в этой работе кинетическое моделирование и оценка кинетических параметров основывались на экспериментальных данных, полученных при тестировании активности катализаторов. Для описания баланса масс в микроканалах была использована модель изотермического цилиндрического потока. Кинетические данные одновременно описываются нелинейной регрессией по кинетическим уравнениям для констант скоростей как функций независимых переменных: кон-

центрации гексадекана, NO,  $\text{NO}_2$ , CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$ . Предсказания с использованием модели и кинетические параметры были получены с помощью программы ModEst 6.0 [42]. Оценки параметров представлены в работе [47].

Уравнения (16) и (17) используются, если ожидается ламинарный поток. В микрореакторах течение в каналах обычно ламинарное. Динамическую модель, представляющую собой систему уравнений в частных производных, можно проверить, используя формулы метода конечных разностей в пространственных координатах. Полученные обыкновенные дифференциальные уравнения решали методами, подходящими для жестких дифференциальных уравнений, в частности, методом обратных разностей, который обеспечивает стабильность и сходимость результатов. Профили концентраций для реагентов (NO и  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ ) и продуктов ( $\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2$ ) в различных точках вдоль оси микрореактора показаны на рис. 13 [38].

Градиенты концентрации оказались сравнительно небольшими, т.е. ограничения для массопередачи действительно пренебрежимо малы. Ближе к выходу из реактора (нормированная длина  $L = 0,9$ ) градиент концентрации между фазой и каталитическим слоем немного выше, чем на более коротких расстояниях по оси ( $L = 0,1$  и  $L = 0,2$ ). Полученное минимальное изменение радиальных профилей концентрации демонстрирует применимость модели идеального цилиндрического потока для описания каталитического поведения данной химической системы в микроканале. В случаях быстрых реакций ожидается более выраженный концентрационный профиль внутри микроканалов.

В предположении, что диффузия из фазы в твердую пленку (внешний массоперенос) происходит медленнее, чем внутри каталитического слоя (внутренний массоперенос), так как путь диффузии из объема к каталитическому слою значительно больше, чем внутри слоя катализатора, внутренний массоперенос можно считать незначительным. В целом модель хорошо описывает процесс газофазного каталитического восстановления оксидов азота углеводородами над катализатором  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в микроканалах.

**Пример (б):** Кинетическое моделирование процесса получения этиленоксида в микрореакторе.

Единое выражение для описания кинетики процесса, осуществляемого в каналах, обогащенных либо этиленом, либо кислородом, не было получено. Обычно исследователи используют частные кинетические выражения, вид которых определяется конкретными условиями реакции. По-видимому, наиболее подходит для описания процесса эпоксирирования этилена выражение типа уравнения Ленгмюра—Хиншеллуда [50].

Петров и др. [51] исследовали стационарную кинетику эпоксирирования этилена на  $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторе, промотированном добавками Ca, в циркулирующей проточной системе. Полученные эмпирические кинетические модели соответствуют одноцентровому

$$\theta_{\text{O}} = \sqrt{K_3 c_{\text{O}_2}} \theta_v \quad (19)$$

$$\theta_{\text{CO}} = K_6 c_{\text{CO}} \theta_v \quad (20)$$

$$\theta_{\text{NO}_2} = K_{15} c_{\text{NO}_2} \theta_v \quad (21)$$

где  $K_i$  — константы адсорбционного равновесия для каждого компонента.

При использовании гексадекана в качестве восстановителя наблюдалось образование  $\text{NO}_2$  (в отличие от действия октана) [39], поэтому этот маршрут также включен в механизм процесса. При выводе уравнений концентрации интермедиатов на поверхности принимались соответствующими стационарному состоянию, т.е. сумма скоростей образования интермедиата на поверхности в элементарной реакции равна сумме скоростей его расходования в других элементарных актах.

Например, скорость образования для  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$  на стадии 9 (см. табл. 1) равна сумме скоростей превращения этого интермедиата на стадиях 9, 12 и 16:

$$r_8 = r_9 + r_{12} + r_{16} \quad (22)$$

Подставляя соответствующие выражения для скоростей (находятся по данным табл. 1) в уравнение (22), получаем

$$k_8 c_{\text{hex}} \theta_{\text{O}} = k_9 \theta_{\text{hex}} \theta_{\text{NO}} + k_{12} \theta_{\text{hex}} \theta_{\text{O}} + k_{16} \theta_{\text{hex}} \theta_{\text{NO}} \quad (23)$$

Решая относительно  $\theta_{\text{hex}}$  и вводя уравнения (18), (19) и (21), получаем выражение для степени заполнения поверхности гексадеканом ( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ ):

$$\theta_{\text{hex}} = \frac{k_8 c_{\text{hex}} \sqrt{K_3 c_{\text{O}_2}}}{k_9 K_1 c_{\text{NO}} + k_{12} \sqrt{K_3 c_{\text{O}_2}} + k_{16} K_{15} c_{\text{NO}_2}} \cdot \theta_v \quad (24)$$

В том же порядке могут быть получены выражения для степени заполнения поверхности другими участвующими в процессе частицами. В тех случаях, когда возможно более чем одно решение (квадратичные выражения), рассматривалось только решение, имеющее физический смысл ( $0 < \theta_i < 1$ ).

Расчет порядка реакции по оксиду NO при его восстановлении дал величины в интервале 0,6—0,9 для всех температур (250—550 °C). Кажущийся порядок реакции по гексадекану увеличивается от нуля при более низких температурах (200 °C) до 1,23 при 550 °C. Кроме того, порядок по  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  очевидно выше порядка по NO, что указывает на доминирование реакционной способности углеводорода над скоростью восстановления  $\text{NO}_x$  [46].

Выполненные в этой работе кинетическое моделирование и оценка кинетических параметров основывались на экспериментальных данных, полученных при тестировании активности катализаторов. Для описания баланса масс в микроканалах была использована модель изотермического цилиндрического потока. Кинетические данные одновременно описываются нелинейной регрессией по кинетическим уравнениям для констант скоростей как функций независимых переменных: кон-

центрации гексадекана, NO,  $\text{NO}_2$ , CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$ . Предсказания с использованием модели и кинетические параметры были получены с помощью программы ModEst 6.0 [42]. Оценки параметров представлены в работе [47].

Уравнения (16) и (17) используются, если ожидается ламинарный поток. В микрореакторах течение в каналах обычно ламинарное. Динамическую модель, представляющую собой систему уравнений в частных производных, можно проверить, используя формулы метода конечных разностей в пространственных координатах. Полученные обыкновенные дифференциальные уравнения решали методами, подходящими для жестких дифференциальных уравнений, в частности, методом обратных разностей, который обеспечивает стабильность и сходимость результатов. Профили концентраций для реагентов (NO и  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ ) и продуктов ( $\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2$ ) в различных точках вдоль оси микрореактора показаны на рис. 13 [38].

Градиенты концентрации оказались сравнительно небольшими, т.е. ограничения для массопередачи действительно пренебрежимо малы. Ближе к выходу из реактора (нормированная длина  $L = 0,9$ ) градиент концентрации между фазой и каталитическим слоем немного выше, чем на более коротких расстояниях по оси ( $L = 0,1$  и  $L = 0,2$ ). Полученное минимальное изменение радиальных профилей концентрации демонстрирует применимость модели идеального цилиндрического потока для описания каталитического поведения данной химической системы в микроканале. В случаях быстрых реакций ожидается более выраженный концентрационный профиль внутри микроканалов.

В предположении, что диффузия из фазы в твердую пленку (внешний массоперенос) происходит медленнее, чем внутри каталитического слоя (внутренний массоперенос), так как путь диффузии из объема к каталитическому слою значительно больше, чем внутри слоя катализатора, внутренний массоперенос можно считать незначительным. В целом модель хорошо описывает процесс газофазного каталитического восстановления оксидов азота углеводородами над катализатором  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в микроканалах.

**Пример (б):** Кинетическое моделирование процесса получения этиленоксида в микрореакторе.

Единое выражение для описания кинетики процесса, осуществляемого в каналах, обогащенных либо этиленом, либо кислородом, не было получено. Обычно исследователи используют частные кинетические выражения, вид которых определяется конкретными условиями реакции. По-видимому, наиболее подходит для описания процесса эпоксирирования этилена выражение типа уравнения Ленгмюра—Хиншеллуда [50].

Петров и др. [51] исследовали стационарную кинетику эпоксирирования этилена на  $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторе, промотированном добавками Ca, в циркулирующей проточной системе. Полученные эмпирические кинетические модели соответствуют одноцентровому

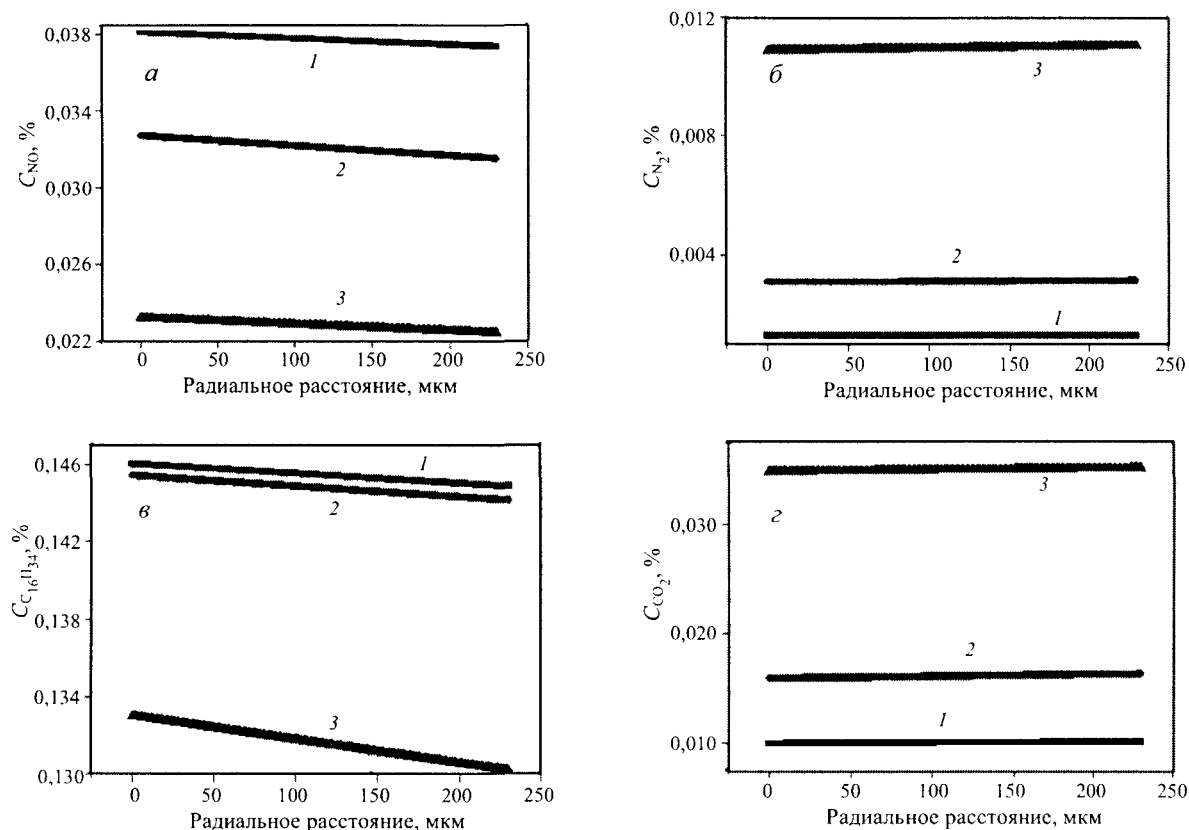


Рис. 13. Радиальные профили концентрации NO (а),  $N_2$  (б),  $C_{16}H_{34}$  (в) и  $CO_2$  (г) в микроканале вдоль его оси: 1 —  $L = 0,1$ ; 2 —  $L = 0,2$ ; 3 —  $L = 0,9$

механизму Эли—Ридила, согласно которому этиленоксид образуется из этилена и адсорбированного молекулярного кислорода, а атомарный кислород ответствен за реакцию полного окисления этилена. Обе реакции протекают на одном каталитическом центре. Получены выражения скорости реакций как частичного, так и полного окисления. В более поздних работах [52, 53] от уравнений типа Эли—Ридила отказались, так как они противоречили экспериментальным наблюдениям.

Борман и др. [53] изучали процесс окисления этилена на промышленном  $Ag/\alpha-Al_2O_3$  катализаторе в реакторе, работающем по принципу внутренней рециркуляции. Показано, что все реагенты и продукты реакции влияют на скорость эпоксицирования этилена. Получено выражение скорости реакции, основанное на механизме Ленгмюра—Хиншелвуда, по которому адсорбированный этилен и диссоциативно адсорбированный кислород реагируют, образуя этиленоксид, диоксид углерода и воду. Предполагается протекание двух реакций на разных каталитических центрах, причем лимитирующей стадией является реакция на поверхности. Другие исследователи также отмечают важность включения продуктов реакции в уравнения для скорости [54].

Лафарг и сотр. [52] изучали кинетику реакции эпоксицирования этилена, которую они проводили в диффе-

ренциальном реакторе с использованием катализатора  $Ag/Cs/\alpha-Al_2O_3$ . В выбранных экспериментальных условиях (температурный интервал 210—270 °С, общее давление 1 бар) на скорость реакции оказывают влияние как этилен, так и кислород, а влияние продуктов реакции незначительно ввиду их низкого парциального давления в реакторе. Поэтому торможение реакции из-за присутствия продуктов реакции в кинетической модели не учитывалось. Из рассмотрения исключали также полное окисление этилена до диоксида углерода и воды. Результаты кинетических экспериментов показали наличие стадии адсорбции этилена и кислорода, так что для этой реакции может быть принят механизм Ленгмюра—Хиншелвуда. Лимитирующей стадией считается поверхностная реакция между адсорбированными этиленом и кислородом, как было предложено во многих других исследованиях [52—54].

Хотя результаты многих исследований согласуются с протеканием реакции по механизму Ленгмюра—Хиншелвуда, спорным остается вопрос — адсорбируется ли кислород диссоциативно или молекулярно на каталитическом центре. Предложены две модели. Модель 1 предполагает конкурентную адсорбцию этилена и кислорода на поверхности катализатора. Кислород адсорбируется диссоциативно, что является лимитирующей стадией поверхностной реакции. В рамках этой модели



скорость конверсии этилена в этиленоксид  $r_1$  описывается следующим уравнением:

$$r_1 = \frac{k'c_{\text{эт}}\sqrt{c_{\text{O}}}}{(1 + K_{\text{эт}}c_{\text{эт}}\sqrt{K_{\text{O}}c_{\text{O}}})^2} \quad (25)$$

где  $k' = kK_{\text{эт}}(K_{\text{O}})^{1/2}$ ,  $c_i$  — концентрация  $i$ -го соединения;  $K_i$  — константа адсорбции  $i$ -го соединения;  $k$  — константа скорости образования этиленоксида.

Модель 2 предполагает конкурентную адсорбцию этилена и молекулярного кислорода на поверхности, поверхностная реакция считается лимитирующей стадией. Эта модель выражается следующим уравнением:

$$r_1 = \frac{k'c_{\text{эт}}c_{\text{O}}}{(1 + K_{\text{эт}}c_{\text{эт}} + K_{\text{O}}c_{\text{O}})^2} \quad (26)$$

В данной работе проводились кинетическое моделирование и оценки параметров на основе данных, полученных в экспериментах по активности катализаторов. Кинетические данные были проверены на соответствие нелинейной регрессии для кинетических уравнений как функции независимых переменных: концентрации  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{O}_2$ , измеренных на входе и выходе микрореактора. Предсказания модели и кинетические параметры были получены с помощью программного обеспечения для оценки параметров ModEst 6.0 [41]. Для решения системы был использован жесткий блок ODE (Одесса) с алгоритмом Симплекс—Левенберга—Марквардта, реализованный в программном обеспечении. Сумма остаточных квадратов была сведена к минимуму с помощью следующей целевой функции:

$$Q = \|c_{\text{exp}} - c_{\text{est}}\|^2 = \sum_i \sum_j (c_{\text{exp},ij} - c_{\text{est},ij})^2 \quad (27)$$

Степень объяснения, которая отражает точность подгонки, дается выражением:

$$R^2 = 100 \times \left( 1 - \frac{\|c_{\text{exp}} - c_{\text{est}}\|^2}{\|c_{\text{exp}} - \bar{c}_{\text{exp}}\|^2} \right) \quad (28)$$

где  $\bar{c}_{\text{exp}}$  — среднее значение всех точек.

В модели температурные зависимости констант скорости выражены типичными зависимостями Аррениуса. Оценки параметров (вторая модель) представлены в табл. 2.

Таблица 2

Кинетические параметры реакции эпексидирования этилена, полученные с использованием второй модели

Параметр	Значение
$K_{\text{эт}}$	$132 \pm 40,1$
$K_{\text{O}}$	$77,4 \pm 13,4$
$k'$	$(9,75 \pm 4,42) \cdot 10^{-3}$
$k$	$(9,54 \pm 5,33) \cdot 10^{-7}$

Сравнение модельных оценок и экспериментальных значений скорости реакции образования этиленоксида

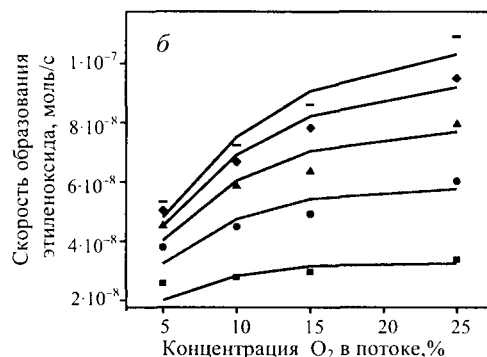
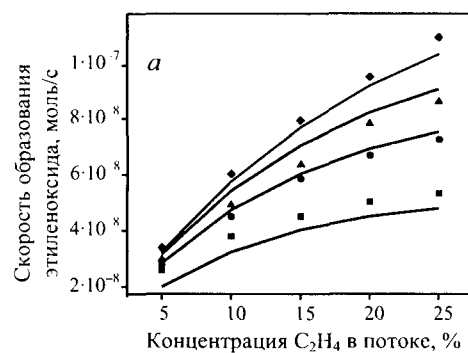


Рис. 14. Экспериментальные (точки) и предсказанные (линии) скорости образования этиленоксида при различных концентрациях этилена (а) и кислорода (б) в микроканалах из чистого серебра.

Условия реакции в опыте а: концентрация этилена 5%(об.) (■); 10%(об.) (●); 15%(об.) (▲); 25%(об.) (◆); общий поток от 6 см<sup>3</sup>/мин при 260 °С. Условия реакции в опыте б: концентрация кислорода 5%(об.) (■); 10%(об.) (●); 15%(об.) (▲); 20%(об.) (◆); 25%(об.) (---); общий поток от 6 см<sup>3</sup>/мин при 260 °С



Рис. 15. График парности соответствия модели: экспериментальные данные против рассчитанных скоростей образования этиленоксида (степень объяснения 96,7%)

демонстрирует рис. 14, парная зависимость представлена на рис. 15.

Повышение концентрации кислорода оказывает положительное влияние на образование этиленоксида. Например, при 10%(об.) этилена на входе скорость реакции возрастает с  $2,8 \cdot 10^{-8}$  до  $7,2 \cdot 10^{-8}$  моль/с при увели-

чении концентрации кислорода в питающей смеси с 5 до 25%(об.). Скорость реакции растет быстрее вначале, достигая умеренного значения при повышенной концентрации кислорода. Аналогичные результаты влияния концентрации кислорода наблюдали в исследованиях [55] и [52].

Отмечено также, что при высоких концентрациях реагентов возрастает скорость реакции образования как этиленоксида, так и диоксида углерода. Однако при увеличении концентрации кислорода скорость реакции образования этиленоксида растет в большей степени, чем скорость реакции образования диоксида, что приводит к увеличению селективности реакции. При повышении концентрации этилена в исходной смеси скорость реакции образования этиленоксида следует той же тенденции. Однако при достижении высокой концентрации этилена (свыше 15%об.) скорость реакции образования целевого продукта стабилизируется, что свидетельствует о возможном насыщении каталитических центров.

Наиболее важным аспектом механизма реакции эпексидирования этилена на серебряном катализаторе является адсорбция кислорода. Особая селективность серебряного катализатора в реакции парциального окисления этилена обусловлена его адсорбционными характеристиками по отношению к кислороду.

Вопрос о механизме адсорбции кислорода (молекулярный или диссоциативный) по-прежнему остается спорным. Хотя модель 2, предполагающая адсорбцию молекулярного кислорода, лучше соответствует экспериментальным данным, хорошие оценки были получены и в работе с моделью 1, предполагающей, диссоциативную адсорбцию кислорода.

Принято, что адсорбированный кислород существует в трех видах — молекулярном, атомарном и подповерхностном [56]. Согласно общему мнению, атомарный кислород является активной формой кислорода как при эпексидировании этилена, так и при полном окислении, а молекулярно адсорбированный кислород скорее всего неактивен [50, 57—58]. Подповерхностный кислород, как полагают, обеспечивает высокую селективность по этиленоксиду, хотя он и не принимает непосредственного участия в каталитическом процессе. Селективность регулируется состоянием связи поверхности катализатора с атомарным кислородом, который может существовать на поверхности катализатора в двух крайних формах. Слабо связанный электрофильный адсорбированный кислород реагирует преимущественно с связью C=C адсорбированного этилена, что ведет к образованию этиленоксида, в то время как прочно связанный ионный кислород вступает в реакцию с атомами водорода адсорбированного этилена, вызывая разрыв связи C—H и образование диоксида углерода. Это объясняет



Рис. 16. Предложенный подход к изучению кинетики в газофазных микрореакторах

роль подповерхностного кислорода, который ослабляет прочность связи адсорбированного атомарного кислорода путем оттягивания электронов с активных участков поверхности серебра, что способствует формированию электрофильных атомов кислорода [59].

Сравнение экспериментальных данных и расчетных значений (см. рис. 15) показывает, что предложенная модель согласуется с экспериментом с очень высокой точностью (степень объяснения 97%).

На рис. 16 показан общий порядок проведения кинетических исследований химических систем в газофазных микрореакторах.

### Заключение

Микрореакторы являются мощным и универсальным инструментом для изучения газофазной кинетики. Кроме того, они могут найти технологическое применение, в частности, для каталитической очистки выхлопных газов, а также для производства промежуточных продуктов. Микрореакторы открывают эффективный подход к разработке новых материалов катализаторов для газофазных реакций. Микрореакторные технологии позволяют улучшить взаимодействие на стадиях приготовления, характеристики и тестирования катализаторов, обеспечивая эффективный скрининг множества модификаций катализаторов с применением микроустройств.

В будущем больше внимания должно быть сосредоточено на сочетании методов и средств микроанализа (он-лайн датчиков, спектроскопических методов, газовой микрохроматографии) и микрореакторной техноло-

гии. Идеальная система — это гибкий комплект «микрореактор—микроанализатор», который может быть использован как для разработки катализаторов, так и (с некоторыми изменениями) для производства химических продуктов на месте их потребления.

## ЛИТЕРАТУРА

- Ehrfeld W., Hessel V., Löwe H. *Microreactors — New Technology for Modern Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 2000.
- Hessel V., Renken A., Schouten J.C., Yoshida J.-I. *Handbook of microprocess technology*. Weinheim: Wiley-VCH, 2009.
- Jensen K. *Chem. Eng. Sci.*, 2001, v. 56, p. 293.
- de Mello A. *Nature*, 2006, v. 442, p. 394.
- Ajmera S.K., Delattre C., Schmidt M.A., Jensen K.F. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2002, v. 82, p. 297.
- Pieters B., Andrieux G., Eloy J. *Chem. Eng. Technol.*, 2007, v. 30, № 3, p. 407.
- Walter St., Malmberg St., Schmidt B., Liauw M.A. *Catal. Today*, 2005, v. 110, p. 15.
- Hogan J. *Nature*, 2006, v. 442, p. 27.
- Kralish D., Kreisel G. *Chem. Eng. Sci.*, 2007, v. 62, p. 1094.
- Kiwi-Minsker L., Renken A. *Catal. Today*, 2005, v. 110, p. 2.
- Mills P.L., Quiram D.J., Ryley J.F. *Chem. Eng. Sci.*, 2007, v. 62, p. 6992.
- Hernández Carucci J.R., Sosa J., Arve K. *e.a.* *Catalysis: Principles, Types and Applications*. Nova Publishers, accepted.
- Hernández Carucci J.R., Halonen V., Eränen K. *e.a.* *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, v. 49, p. 10897.
- Howell R.S., Hatalis M.K. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, v. 149, p. 143.
- Sebastián V., de la Iglesia O., Mallada R. *e.a.* *Microporous Mesoporous Mater.*, 2008, v. 115, p. 147.
- Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Perkin Elmer Corp., Physical Electronics Division, USA, 1992.
- Klingstedt F., Eränen K., Lindfors L.-E. *e.a.* *Top. Catal.*, 2004, v. 30—31, p. 27.
- Hernández Carucci J.R., Arve K., Eränen K. *e.a.* *Catal. Today*, 2008, v. 133—135, p. 448.
- Meunier F.C., Breen J.P., Zuzaniuk V., Olsson M., Ross J.R.H. *J. Catal.*, 1999, v. 187, p. 493.
- Eränen K., Klingstedt F., Arve K., Lindfors L.E., Murzin D.Yu. *Ibid.*, 2004, v. 227, p. 328.
- SRI Consulting 2009. Ethylene oxide. Publ. Jan. 2009, <http://www.sriconsulting.com/WP/Public/Reports/eo/>
- Rebsdatt S., Mayer D. In: *Ullman's Encyclopedia of Industrial Technology*. 7<sup>th</sup> ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2005.
- Gavriilidis A., Angeli P., Cao E., Yeong K.K., Wan Y.S.S. *Chem. Eng. Res. Des.*, 2002, v. 80, p. 3.
- Stankiewicz A.I., Moulijn J.A. *Chem. Eng. Progr.*, 2000, v. 96, p. 22.
- Nault L.G., Bolme D.W., Johanson L.N. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1962, v. 1, p. 285.
- van Santen R.A., Kuipers H.P.C.E. *Adv. Catal.*, 1987, v. 35, p. 265.
- Campbell C.T. *J. Catal.*, 1985, v. 94, p. 436.
- Kestenbaum H., Lange de Oliveira A., Schmidt W. *e.a.* *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2000, v. 130, p. 2741.
- Lee J.K., Verykios X.E., Pitchai R. *Appl. Catal.*, 1988, v. 44, p. 223.
- Levenspiel O. *The Chemical Reactor Omnibook*. Oregon State University Bookstores, Corvallis, 1989.
- Obuchi A., Ohi A., Nakamura M., Ogata A., Mizuno K., Ohuchi H. *Appl. Catal.*, B, 1993, v. 2, p. 71.
- Danckwerts P.V. *Chem. Eng. Sci.*, 1953, v. 2, p. 1.
- Garcia J., Garcia E., Hyde J.R., Fraga J. *e.a.* *J. Supercrit. Fluids*, 2007, v. 41, p. 82.
- Westerterp R., van Swaaij W.P.M., Beenackers A.C.M. *Chemical Reactor Design and Operation*. Amsterdam, 1984.
- Sotowa K., Kusakabe K., Street D. *Fluent News*, 2002, v. 11, p. 18.
- Hardt S. *Modeling and Simulation of Microreactors in Modeling of Process Intensification*. Ed. F.J. Keil. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.
- Roy S., Raju R. *J. Appl. Phys.*, 2003, v. 93, p. 4870.
- Hernández Carucci J.R., Eränen K., Murzin D.Yu., Salmi T.O. *Catal. Today*, 2009, v. 147, p. S149.
- Hayes R.E., Liu B., Moxom R., Votsmeier M. *Chem. Eng. Sci.*, 2004, v. 59, p. 3169.
- Gobby D., Eames I., Gavriilidis A. *Proc. IMRET 5: 5th Int. Conf. on Microreactor Tech.*, Berlin: Springer-Verlag, 2001, p. 141.
- Schouten E.P.S., Borman P.C., Westerterp K.R. *Chem. Eng. Process.*, 1996, v. 35, p. 43.
- Haario H. *ModEst 6.0 – A User's Guide*, ProfMath, Helsinki, 2007.
- Arve K., Backman H., Klingstedt F., Eränen K., Murzin D.Yu. *Appl. Catal. A*, 2006, v. 303, p. 96.
- Marnellos G.E., Efthimiadis E.A., Vasalos I.A. *Appl. Catal. B*, 2004, v. 48, p. 1.
- European patent № 05075068.6, 2005.
- Arve K., Hernández Carucci J.R., Eränen K., Aho A., Murzin D.Yu. *Appl. Catal. B*, 2009, v. 90, p. 603.
- Hernández Carucci J.R., Kurman A., Karhu H., Arve K. *e.a.* *Chem. Eng. J.*, 2009, v. 154, p. 34.
- Temkin M.I. *Adv. Catal.*, 1979, v. 28, p. 173.
- Laidler K.J. *Chemical Kinetics*. 3<sup>rd</sup> ed. New York: Harper and Row Publishers, 1987.
- Stegemann C., Schiodt N.C., Campbell C.T., Stoltze P. *J. Catal.*, 2004, v. 221, p. 630.
- Petrov L., Eliyas A., Shopov D. *Appl. Catal.*, 1985, v. 18, p. 87.
- Lafarg D., Al-Juaied M.A., Bondy C.M., Varma A. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, v. 39, p. 2148.
- Borman P.C., Westerterp K.R. *Ibid.*, 1995, v. 34, p. 49.
- Schouten E.P.S., Borman P.C., Westerterp K.R. *Chem. Eng. Process.*, 1996, v. 35, p. 107.
- Kestenbaum H., Lange de Oliveira A., Schmidt W., Schüth F. *e.a.* *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, v. 41, p. 710.
- Kim Y.-C., Park N.-C., Shin J.-S., Lee S.R., Lee Y.J., Moon D.J. *Catal. Today*, 2003, v. 87, p. 153.
- Gleaves J.T., Sault A.G., Madix R.J., Ebner J.R. *J. Catal.*, 1990, v. 121, p. 202.
- Stegemann C., Stoltze P. *J. Catal.*, 2004, v. 226, p. 129.
- Vayenas C.G., Bebelis S., Pliangos C., Brosda S., Tsiplakides D. *Electrochemical activation of catalysis: promotion, electrochemical promotion, and metal-support interactions*. New York: Kluwer Academic Publishers, 2002.