

УДК 621.352.6:66.097.3

Катализаторы нового поколения и микроструктурированные реакторы-теплообменники для паровой конверсии монооксида углерода

А. Р. Дубровский, С. А. Кузнецов, Е. В. Ребров, Я. К. Схоутен

АНТОН РЕШАТОВИЧ ДУБРОВСКИЙ — кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории высокотемпературной химии и электрохимии Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева (ИХТРЭМС) КНЦ РАН. Область научных интересов: получение каталитических и защитных покрытий из расплавленных солей, микроструктурированные реакторы-теплообменники.

СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ КУЗНЕЦОВ — доктор химических наук, заведующий лабораторией высокотемпературной химии и электрохимии ИХТРЭМС КНЦ РАН. Область научных интересов: электрохимия солевых расплавов, электрометаллургия редких металлов, электрохимический синтез соединений и материалов различного функционального назначения.

ЕВГЕНИЙ ВИКТОРОВИЧ РЕБРОВ — кандидат химических наук, профессор, заведующий кафедрой процессов и аппаратов химической технологии Королевского университета Белфаста (Великобритания). Область научных интересов: гетерогенный катализ, тонкий органический синтез, применение нетрадиционных источников энергии в химическом синтезе, химическая кинетика.

ЯКОБ КОРНЕЛИС СХОУТЕН (J.C. SCHOUTEN) — доктор технических наук, профессор Технологического университета г. Эйнховена (Нидерланды). Область научных интересов: катализ, кинетика химических реакций, микроструктурированные реакторы.

184209 Апатиты, Академгородок, 26 а, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, КНЦ РАН, тел. (81555) 797-30, факс (81555) 616-58, E-mail kuznet@chemy.kolasc.net.ru

BT9 5AG Белфаст, Великобритания, Королевский университет Белфаста, Факультет химии и химической технологии, Белфаст, Великобритания, тел. (44028) 9097 4627, факс (44028) 9097 4687, E-mail e.rebrov@qub.ac.uk

5600 МВ Эйнховен, Ден Долах 2, Нидерланды, Лаборатория химических реакторов, Эйнховенский технологический университет, тел. (3140) 247-30-88, факс (3140) 244-66-53, E-mail j.c.schouten@tue.nl

Введение

Микроструктурированные реакторы — миниатюрные системы для проведения реакций; их изготавливают по методам микротехнологии или точного машиностроения [1]. Как правило, микрореакторы состоят из каналов диаметром 10—500 мкм, благодаря чему достигается относительно большое отношение площади поверхности к внутреннему объему ($10000\text{—}50000\text{ м}^2/\text{м}^3$, в обычных реакторах эта величина порядка 100 и очень редко $1000\text{ м}^2/\text{м}^3$) и высокая скорость передачи тепла и массы [2, 3].

Первое сообщение о микроструктурированном устройстве появилось в 1989 году [4]. На конференции,

посвященной микросистемной технологии химических и биологических микрореакторов в Германии в 1995 году [5], микрореакторная технология была признана новой отраслью науки. С тех пор эта отрасль знаний интенсивно развивается, ее достижения отражены в ряде обзоров [1, 6—8].

В микроканалах процессы протекают с интенсивным тепло- и массопереносом. Плотность теплового потока в микроканалах достигает $20000\text{—}35000\text{ Вт}/\text{м}^2$, что на порядок выше, чем в обычных системах; коэффициент массопереноса лежит в пределах $5\text{—}15\text{ с}^{-1}$, тогда как для реактора с неподвижным слоем он составляет $0,01\text{—}0,08\text{ с}^{-1}$. Поэтому скорость реакций и соответственно

эффективность процесса в микрореакторе выше, чем в традиционном реакторе [9]. Более того, проведение процесса в микрореакторе позволяет решить проблему неравномерности температур (в случае быстрых высокоэкзотермических реакций [10—12]) или неоднородности концентраций (когда необходимо смешать компоненты в реакторе [13, 14]), что приводит к увеличению селективности реакции и выходу готового продукта. Микрореакторы пригодны для измерения скорости реакций благодаря постоянству (равномерности) рабочих температур [11, 15].

В случае использования микрореактора в качестве измерительного и расчетного оборудования уменьшаются энергозатратность, расход материалов, а высокая теплопроводность и массопередача сокращают время расчета или анализа [16]. Все отмеченные достоинства микрореакторов объясняют большой интерес к ним и развитие их экспериментального производства [17, 18]. Благодаря малогабаритности микрореакторов они безопасны в работе с опасными химическими реагентами [19], а пламягасящие свойства микроканалов обеспечивают взрывобезопасность при работе со смесями в области самовоспламенения реагентов [20, 21]. Становится возможным осуществление реакций в условиях, которые раньше создать было невозможно, и таким образом, увеличить селективность и выход продукта, а также снизить расход реагентов.

Другим отличительным преимуществом микрореакторов является их модульная конструкция. Заказчик получает готовые модули со всем необходимым технологическим оснащением, и реактор собирается по типу конструктора Lego. Более того, есть возможность через определенное время разобрать технологическую цепочку процесса и заменить каталитический микрореактор на другой для проведения нового процесса. Такой подход обычно используется в практике тонкого органического синтеза, где большинство химических превращений проводится в реакторах периодического действия, а также в водородной энергетике, где нужен быстрый переход с одного вида топлива на другой.

Кроме того, модульная сборка микрореакторов способствует расщеплению производства, когда реагенты (возможно опасные) приготавливаются прямо на месте их потребления. В таком случае исключается перевозка с фактором риска и уменьшаются затраты на транспортировку [22, 23].

Наряду с вышперечисленными преимуществами микрореакторы имеют и ряд недостатков. В связи с коротким временем пребывания (миллисекунды—секунды) реагентов внутри микрореакторов они менее пригодны для проведения медленных реакций, для осуществления которых требуются минуты или даже часы [24]. К тому же микрореакторы — довольно дорогостоящее оборудование, и замена одного большого реактора на множество небольших [6] снижает экономические показатели производства. Микрореакторы более подвержены эрозионному изнашиванию и коррозии [5].

Кроме того, во избежание закупоривания микроканалов необходимо использовать чистые реагенты [25].

От традиционных реакторов микрореакторы отличаются по нескольким признакам, которые очень важны для разработки математических реакторных моделей [8]. Реакторное моделирование — важный аспект химической технологии, так как оно лежит в основе дизайна и оптимизации химико-технологического оборудования. Поскольку жидкостной поток в микрореакторах обычно ламинарный, прецизионность микрореакторных моделей выше, чем традиционных реакторов, и это дает основание полагать, что конструкция микрореакторов потенциально более надежна в эксплуатации. Основные различия между микрореакторами и макромасштабным оборудованием следующие: а) в микроструктурированных реакторах потоки ламинарные, в то время как в макрореакторах потоки турбулентные; б) скорость теплопередачи и массопереноса в микрореакторах очень высокая, а в обычных реакторах она является лимитирующим фактором; в) теплопроводность твердой фазы — важный фактор для работы микрореакторов, для работы традиционных же реакторов она не играет такой важной роли; г) функционирование малогабаритных реакторов более чувствительно к условиям окружающей среды, чем в случае больших установок; д) высокий коэффициент отношения площади поверхности к объему повышает значимость влияния поверхности в микрореакторах по сравнению с макрореакторами.

В настоящее время микротехнологии получили наибольшее распространение в тонком химическом синтезе [27—29].

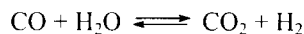
В представленной работе рассмотрены современные каталитические системы и конструкции микроструктурированных реакторов-теплообменников применительно к реакции паровой конверсии монооксида углерода. Выбор этой реакции обусловлен тем, что конструкции микроканальных реакторов и катализаторы для процессов получения водорода из метанола, окисления аммиака, *парциального окисления углеводородов и других* довольно полно описаны в работах [30—33].

Каталитические системы нового поколения для паровой конверсии монооксида углерода

Реакция паровой конверсии — один из основных этапов получения водорода из газообразных, жидких и твердых углеводородов или спиртов. Эта реакция успешно используется в газовой промышленности для производства водорода и синтетического газа [34, 35]. При использовании топливного элемента с протонообменной мембраной существует вероятность отравления монооксидом углерода платины в анодном катализаторе, в связи с чем необходима глубокая очистка от СО до уровня нескольких ppm. С другой стороны, активность существующих коммерческих катализаторов для реакции паровой конверсии обычно не очень высока, и значительная часть объема топливного процессора для получения водорода занята реагирующей системой. Синтез более активных и стабильных катализаторов —

актуальная задача для достижения большей эффективности реакции паровой конверсии СО в процессе переработки топлива.

Реакция паровой конверсии монооксида углерода



является обратимой и экзотермической ($\Delta H_{298}^\circ = -41,1$ кДж/моль в стандартных условиях). Наиболее высокая равновесная конверсия СО достигается при низких температурах, поэтому паровую конверсию СО обычно осуществляют в двухстадийном процессе. В промышленных реакторах для высокотемпературной паровой конверсии используются катализаторы $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$, а для низкотемпературной — катализаторы $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Ниже обсуждается современное состояние разработки высокотемпературных и низкотемпературных катализаторов для реакции паровой конверсии монооксида углерода.

Способы размещения катализаторов

В микрореакторах используются в основном два способа размещения катализаторов. В реакторах первого типа мелкие гранулы катализатора засыпают в каналы субмиллиметровых размеров, заполняя весь объем каналов [36]. В реакторах второго типа катализатор закрепляют на стенках каналов. Гидродинамическое сопротивление существенно больше у реакторов первого типа.

Более перспективными являются микрореакторы второго типа, которые содержат более 10000 каналов диаметром 50—1000 мкм и длиной 20—100 мм. Эти реакторы за счет малых времен контакта имеют высокую удельную производительность, объемная скорость газовой смеси составляет ~ 100 см³/с. Приемы закрепления катализаторов на стенках каналов и области применения микрореакторов рассмотрены в монографиях [1, 8, 37] и обзорах [38, 39].

Катализаторы для высокотемпературной паровой конверсии

Традиционный высокотемпературный катализатор для реакции паровой конверсии, используемый в промышленности, — двойной оксид железа и хрома, интервал рабочих температур 310—480 °С. Этот катализатор показывает удовлетворительную активность и отличную термостойкость, поскольку активатор — хром действует как структурный стабилизатор и/или активатор структуры. Преимуществами промышленного катализатора являются также низкая стоимость, возможность длительного использования и устойчивость к сере.

Предпринимались различные попытки увеличения активности катализатора $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ путем легирования оксидов железа и хрома. Исследовалась эффективность небольших добавок CuO , CoO и ZnO к данному катализатору [40]. В работе [41] катализатор легировали оксидами переходных металлов первого периода Периодической таблицы Менделеева. В [42] исследовали воз-

можность активирования $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ путем совместного соосаждения с 2%(масс.) В, Cu, Ba, Pb, Hg и Ag. Установлено, что бор немного снижает активность, в то время как другие элементы ее увеличивают в ряду

$\text{Hg} > \text{Ag}, \text{Ba} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{непротомированный катализатор} > \text{B}$

Медь как эффективный активатор, казалось бы, должна быть рассредоточена в виде твердого раствора в катализаторе, но, как установлено, она присутствует на поверхности в сегрегированном состоянии. Это дает основание полагать, что, в соответствии с данными о промотированном свинцом катализаторе [43], медь скорее всего обеспечивает электронное активирование $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$, чем формирует новые активные области в матрице оксидов. В работе [44] установили, что реакция паровой конверсии значительно ускоряется, если добавить к $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$ небольшое количество родия.

Коммерческие катализаторы на основе железа с 8—14%(масс.) Cr (содержат $\sim 2\%$ масс. Cr^{+6}) высокотоксичны, поэтому были предприняты попытки разработать катализатор на основе железа без содержания хрома. При разработке такого катализатора решались две задачи: обеспечение его на должном уровне активности и термостойкости. Были опробованы разные виды оксидов, в частности PbO , La_2O_3 , CaO , ZrO_2 , Al_2O_3 , с целью замены Cr_2O_3 , но активность новых катализаторов оказалась чрезвычайно низкой. В работе [45] был приготовлен катализатор на основе железа, промотированный оксидами Se и Al. Его активность и термостойкость оказались такими же, как у коммерческого катализатора $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$.

Катализаторы для низкотемпературной паровой конверсии

Стандартный катализатор для реакции низкотемпературной паровой конверсии монооксида углерода — $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ работоспособен в интервале температур 160—250 °С при контакте с воздухом. При температуре 300 °С он самовоспламеняется. Кроме этого, этот катализатор деактивируется при термическом спекании или при контакте с водой, серой и галогенидами.

Чтобы исключить эти недостатки, изучаются другие типы катализаторов, которые можно было бы использовать в реакции низкотемпературной паровой конверсии. Исследуется активность благородных металлов, осаждаемых на восстановленные оксиды металлов. В последнее десятилетие появился интерес к каталитическим системам, содержащим золото. Исследование [46] показало, что катализаторы, содержащие высокодисперсные частицы золота, проявляют очень высокую активность при определенной подготовке подложки. Увеличение каталитической активности достигается вследствие взаимодействия наночастиц золота с подложкой. Один из наиболее важных моментов в катализе с использованием золота связан с конструированием интерфейса между золотом и подложкой [44].

Обнаружено [47], что кластеры чрезвычайно малых размеров частиц золота проявляют необычные свойства, а именно, они способны координировать значительно больше кислородных и/или гидроксильных групп, в связи с чем открывается перспектива их успешного использования в реакциях окисления. Анализ опубликованных результатов применения золотосодержащих катализаторов [48] привел к выводу, что для создания активных катализаторов очень важен выбор соответствующей подложки и метод ее подготовки с целью получения высокодиспергированных частиц золота на подложке и соответственно достижения сильного взаимодействия золота с подложкой.

Такое же заключение дано в работе [49], где отмечены факторы, учет которых приводит к высокой активности и устойчивости катализаторов, содержащих золото, в реакциях паровой конверсии, а именно: выбор для каждого каталитического процесса подложки, проявляющей оптимальное взаимодействие с золотом; высокая степень дисперсности и устойчивость золотых частиц на поверхности носителя. Для достижения равномерного распределения частиц золота на поверхности подложки и высокой активности катализатора оптимальный размер частиц золота должен составлять 3—5 нм.

В конечном итоге знание различных аспектов механизма реакции важно для выбора высокоактивных катализаторов. Каталитическая активность оксидов переходных металлов, включающих золото, качественно оценивается следующим образом: $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3 \cong \text{Au/TiO}_2 \cong \text{Au/ZrO}_2 > \text{Au/Co}_3\text{O}_4$.

Проводились также исследования платины как активатора катализатора на основе оксидов переходных металлов. В работе [50] добились увеличения скорости реакции паровой конверсии монооксида углерода, вводя цирконий в оксид церия с целью получения бинарного оксида $\text{Ce}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ для катализатора, промотированного платиной. В [51] установили, что реакционная способность адсорбированного монооксида углерода по отношению к водяному пару увеличивается при добавлении к катализаторам Pt/ZrO_2 и Pt/TiO_2 рения.

В рамках работ по изысканию катализаторов для реакции паровой конверсии монооксида углерода развивается еще одно направление — использование карбида молибдена с высокой удельной поверхностью. Этот материал проявляет отличную каталитическую активность в различных реакциях, обладает исключительной термической и химической стабильностью и высокой устойчивостью к такому яду, как сера. Каталитические свойства карбидов переходных металлов схожи с активностью благородных металлов, являющихся, как отмечено, отличными катализаторами для реакции паровой конверсии СО. Важное преимущество карбида молибдена — он гораздо дешевле, чем благородные металлы. В работе [52] выявили высокую активность карбида молибдена в качестве катализатора в реакции паровой конверсии. Установлено также, что карбид молибдена более каталитически активный, чем коммерческий катализатор $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ в реакции, осуществ-

ляемой при атмосферном давлении и температуре 220—295 °С. К тому же карбид молибдена не катализирует реакцию метанирования.

Более высокую активность и стабильность по сравнению с катализатором $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ показывает карбид молибдена Mo_2C [53—58]. Основным методом синтеза карбида молибдена на подложке из молибдена является окисление молибденовых пластин в потоке сухого воздуха с объемным расходом 50 мл/мин при температуре 400 °С в течение 16 ч. В присутствии кислорода при температуре выше 350 °С молибден окисляется до орторомбического оксида MoO_3 , который наиболее термодинамически стабилен в данных условиях [59] и может быть восстановлен до гексагонального карбида Mo_2C (с содержанием кубического $\text{Mo}_2\text{C} < 10\%$ масс.) в потоке водорода, содержащем 20%(об.) метана при непрерывном нагреве до 700 °С с выдержкой 30 мин в верхней точке [55].

Ряд преимуществ имеет электрохимический синтез карбидов молибдена с использованием расплавленных солей. Так, например, электрохимические методы с применением импульсного и реверсивного токов обеспечивают возможность регулировать структуру осадков, толщину, пористость, степень шероховатости и текстуру гальванических покрытий, размер зерен (вплоть до наноразмеров). Другими преимуществами являются а) относительно низкая температура, при которой осуществляется синтез (700—900 °С); б) параметры процесса электроосаждения, определенные в лабораторных условиях, могут быть перенесены на процесс, осуществляемый в крупномасштабных установках, а также приспособлены к процессам с использованием подложек сложной формы с соблюдением равномерности размера зерен и состава покрытий; в) высокая чистота получаемых покрытий даже при использовании исходных реагентов низкого качества; г) небольшие эксплуатационные расходы и недорогое используемое электрохимическое оборудование.

Электрохимический синтез покрытий карбида молибдена на молибденовой подложке в работах [60—62] проводили путем гальваностатического электролиза расплавленных солей $\text{NaCl-KCl-Li}_2\text{CO}_3$ (1); $\text{NaCl-KCl-Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ (2); $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{C}_2$ (3). Из систем (1) и (3) карбид молибдена формировался за счет молибденовой подложки и углерода, генерируемого из ионов под действием разряда. Условия синтеза Mo_2C на молибденовых пластинах: температура 850 °С, продолжительность электролиза 7 ч, катодная плотность тока 5 mA/cm^2 для систем (1) и (2), анодная плотность тока 5 mA/cm^2 для системы (3). Для систем (1) и (2) в качестве анода использовалась ампула из стеклогуглерода. Толщина образцов Mo_2C , полученных из расплавленных систем (1) и (3), не превышала 2 мкм, поскольку карбиды тугоплавких металлов образуют прекрасные барьерные слои и коэффициенты взаимной диффузии молибдена и углерода уменьшаются на несколько порядков.

Совместное электровосстановление ионов MoO_4^{2-} и CO_3^{2-} приводит к образованию покрытий Mo_2C толщи-

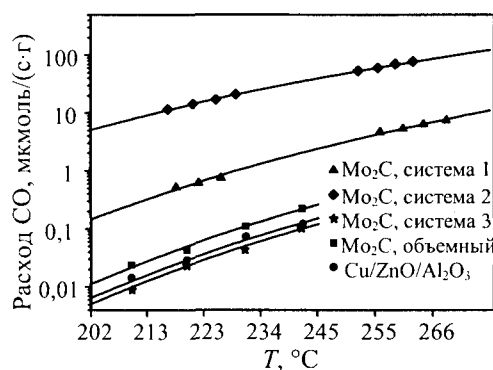


Рис. 1. Температурная зависимость скорости реакции паровой конверсии монооксида углерода на различных катализаторах.

Условия реакции: $p_{\text{CO}} = 0,3$ кПа, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,76$ кПа, $p_{\text{CO}_2} = 1,2$ кПа, $p_{\text{H}_2} = 40$ кПа, скорость потока газа $50 \text{ см}^3/\text{мин}$ (ну)

ной порядка 25 мкм. Морфология, шероховатость и удельная поверхность карбидов молибдена были определены для образцов, полученных из различных электролитов и расплавов разного состава. Во всех случаях образовывался Mo_2C со структурой гексагональной решетки, в то время как Mo_2C объемной фазы включает в себя и полукарбид молибдена с кубической решеткой. Наличие α -модификации (кубическая решетка) снижает каталитическую активность композиции $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$ на 2—3 порядка и ухудшает стабильность катализатора. Гексагональная структура карбида Mo_2C формируется вследствие специфических условий процесса электрокристаллизации (электрическое поле, высокая температура и др.).

Как следует из зависимости, представленной на рис. 1, стационарные скорости реакции паровой конверсии монооксида углерода в присутствии композиции $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$, синтезированной в расплавах (1) и (2), выше на один и три порядка [62], соответственно, чем для объемной фазы Mo_2C и промышленного катализатора $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Стационарная скорость паровой конденсации с использованием каталитической композиции $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$, полученной из расплавленной системы (3), несколько ниже, чем для промышленного катализатора $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, вследствие незначительной толщины покрытия и его невысокой удельной поверхности. С учетом кажущейся плотности и удельной поверхности покрытия Mo_2C , полученного из расплавов разного состава, активности образцов карбида молибдена могут быть также отнесены к единице массы катализатора. Карбид молибдена сохраняет стабильность в течение многих циклов катализа (более 5000 ч), тогда как активность и реакционная поверхность других катализаторов, в том числе на основе благородных металлов, деградирует. При использовании системы $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$ реакция образования метана не наблюдалась в интервале температур 250—400 °С. Покрытия также оставались стабильными в течение циклических температурных испы-

Таблица 1

Сравнительная характеристика катализаторов для паровой конверсии монооксида углерода

Показатель	$\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Mo_2C	$\text{Pt}, \text{Au}/\text{CeO}_2$
Активность	+	++	++
Метанирование	—	—	> 300 °С
Пирофорность	+	—	—
Стабильность	+	++	+
Время пуска*	—	+	++

«+», «++» — наличие и степень проявления положительных характеристик каталитических систем; «—» — отсутствие или невысокие характеристики каталитических систем.

* Время выхода реактора на рабочую температуру.

таний, в то время как активность промышленного катализатора уменьшалась.

Сравнительная характеристика катализаторов нового поколения на основе карбида молибдена, благородных металлов и промышленного катализатора представлена в табл. 1.

Микроструктурированные реакторы-теплообменники для паровой конверсии монооксида углерода

В работе [63] при изучении возможности применения микрореакторов для реакции паровой конверсии монооксида углерода был сделан вывод, что размер микроструктурированного реактора для проведения данной реакции может быть на порядок меньше, чем традиционного реактора с неподвижным слоем катализатора. С другой стороны, по сравнению с традиционными системами требуются гораздо более активные каталитические покрытия, чтобы реализовать возможность уменьшения размера реактора на несколько порядков. Для реакции паровой конверсии CO в работе [64] разработали микроструктурированный реактор с каталитическими покрытиями Ru/ZrO_2 и Au/CeO_2 . Реактор содержит пластины $20 \times 20 \text{ мм}^2$, в которых сформированы микроканалы глубиной 70 мкм и шириной 200 мкм. Отметим, что этот реактор является изотермическим.

Интегрированные микроструктурированные реакторы-теплообменники совмещают реакторы для высокотемпературной и низкотемпературной паровой конверсии CO в одном устройстве. Это достигается за счет создания внутри реактора необходимого температурного градиента, который смещает термодинамическое равновесие в необходимом направлении [65, 66]. В Институте микротехнологий г. Майнц (ИММ) разработан интегрированный микроструктурированный реактор-теплообменник (рис. 2), в котором реализована протиточная схема охлаждения [65]. Для создания необхо-

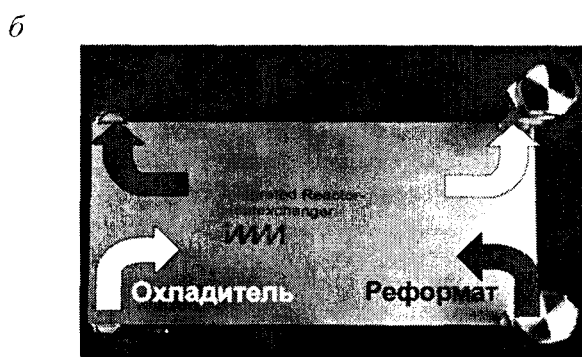
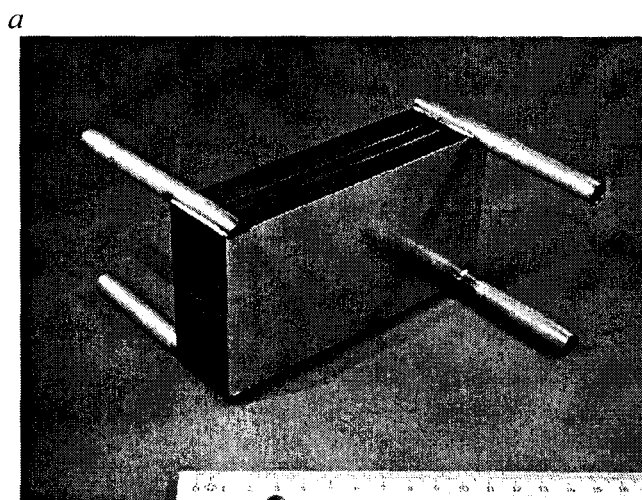


Рис. 2. Интегрированный микроструктурированный реактор-теплообменник для паровой конверсии монооксида углерода:

а — внешний вид; б — направления реакционного и охлаждающего потоков

димого температурного градиента используется анодный газ топливного элемента в качестве охлаждающей среды. Численные расчеты показали возможность создания температурного профиля, близкого к оптимальному, путем противоточного охлаждения [65]. Следующим этапом была разработка одностадийного интегрированного микроструктурированного реактора-теплообменника [67, 68], который рекомендуется для использования в качестве топливного элемента мощностью 5 кВт (рис. 3). Реактор состоит из 84 пластин из нержавеющей стали, в которых методом химического травления сформированы каналы глубиной 650 мкм и длиной 1000 мкм. Пластины покрываются слоем катализатора Pt/CeO₂/Al₂O₃ [69]. Сборка представляет собой параллелепипед высотой 70 мм, длиной 214 мм, шириной 139 мм и включает 7791 микроканалов. Масса сборки 7,6 кг. Реактор прошел испытания при следующих условиях: скорость реакционной смеси 42,4 и 60,1 л/мин при концентрации CO 10,1 и 10,6%(об.), соответственно, снижение температуры по длине реактора от 410 до 250 °С, тепловой поток от реакционной смеси к газу-охладителю 96,15 Вт/см², скорость потока газа-охладителя 73 л/мин. При меньшей и большей скоростях

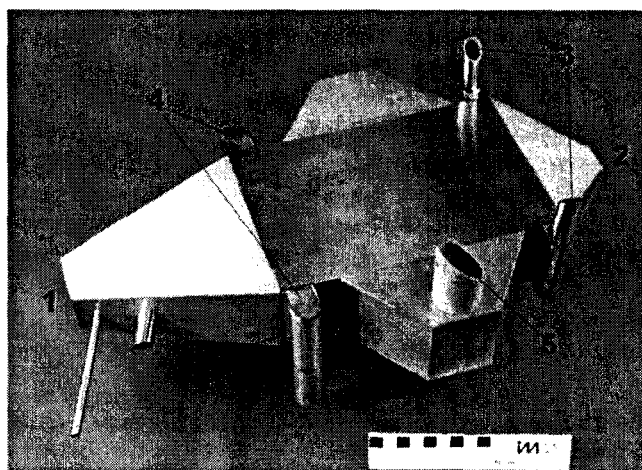


Рис. 3. Одностадийный микроструктурированный реактор-теплообменник в сборке [67, 68]:

1 и 2 — вход и выход реакционной смеси, соответственно; 3 и 4 — входные и выходные патрубки газа-охладителя; 5 — система предварительного нагрева реактора

реакционного потока конверсия CO составила 94 и 90%, соответственно, что отвечает содержанию монооксида углерода на выходе реактора 0,6 и 1,1%(об.).

В работе [66] предложена конструкция микроструктурированного реактора с гофрированными и плоскими пластинами, имеющими микроканалы треугольного сечения. Известно, что микроструктурированные реакторы с треугольными каналами, образованными чередованием плоских и гофрированных металлических пластин с каталитическим покрытием, характеризуются высоким отношением площади поверхности теплообмена к внутреннему объему реактора. Стоимость их производства значительно меньше, чем реакторов с теплообменными пластинами, имеющие полуцилиндрические или треугольные каналы по обе стороны пластины.

Объем между гофрированными и плоскими пластинами был уменьшен за счет того, что в отдельный канал помещалась молибденовая проволока с тем же каталитическим покрытием, что и у пластин. Таким образом, «большой» треугольный канал оказывался поделенным на три меньших канала, геометрия которых с достаточной точностью может быть описана равносторонними треугольниками. Наличие острых углов в канале треугольного сечения значительно влияет на режим потока, так что средние коэффициенты тепло- и массопереноса в треугольном канале существенно ниже коэффициентов в цилиндрических и прямоугольных каналах. Это не сказывается на эффективности реакции, поскольку паровая конверсия монооксида углерода — относительно медленная реакция в интервале температур 160—400 °С и она контролируется кинетикой даже в случае каналов с большим гидравлическим диаметром. С другой стороны, уменьшение коэффициента теплопроводности в треугольном канале может быть компенсировано увеличением поверхности теплообмена.

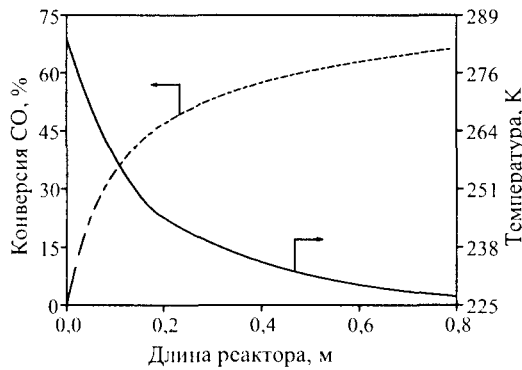


Рис. 4. Оптимальный температурный профиль, обеспечивающий высокую скорость реакции паровой конверсии монооксида углерода в интервале температур 260—400 °С и соответствующий ему профиль концентрации CO

Условия реакции: $p_{CO} = 3,0$ кПа, $p_{H_2O} = 27,0$ кПа, $p_{CO_2} = 13,5$ кПа, $p_{H_2} = 56,5$ кПа; общий поток $750 \text{ см}^3/\text{мин}$ (ну), масса Mo_2C 79,4 г

Численные расчеты, выполненные в работе [66], показали, что при использовании противоточного реактора-теплообменника внутри него возможно достижение температурного профиля весьма схожего с идеальным для паровой конверсии CO. При этом для создания температурного профиля необходимы два дополнительных боковых ввода для газа-охлаждителя.

Предлагаемая конструкция имеет несколько преимуществ перед двухстадийной схемой проведения паровой конверсии монооксида углерода.

Интегрированный реактор-теплообменник более компактный, его общий внутренний объем в 1,5 раза меньше, чем у реактора, работающего в изотермическом режиме. Реакция протекает на одном и том же катализаторе, который заключен в единый металлический корпус, что исключает необходимость в соединительных трубках, фитингах и других элементах между двумя реакторами.

В процессе паровой конверсии CO, являющейся экзотермической равновесной реакцией, равновесная концентрация CO уменьшается с повышением температуры. Вследствие этого значительно большая производительность может быть достигнута при относительно высоких температурах, пока состав газовой смеси далек от равновесного, с последующим понижением температуры, с учетом рассчитанного оптимального профиля для системы $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$ [70] (рис. 4).

Спроектирован [66] прототип реактора-теплообменника в расчете на общий поток $750 \text{ мл}/\text{мин}$ с выходными концентрациями CO и H_2 1,0 и 58,0%(об.), соответственно, что отвечает генерации 45 Вт электрической энергии в топливном элементе. Этот прототип реактора-теплообменника представляет собой $1/22$ часть топливного элемента мощностью 1 кВт (для достижения этой мощности достаточно увеличить число единичных модулей).

С использованием кинетических данных было рассчитано, что для обеспечения конверсии CO, равной 66%, для данного реактора-теплообменника требуется 74,9 г Mo_2C . Пористое покрытие Mo_2C , создаваемое путем электрохимического осаждения из солевых расплавов, наносится на плоские гофрированные молибденовые пластины и молибденовую проволоку диаметром 250 мкм.

Теплопроводность материала реактора и его поперечное сечение определяют продольный теплоперенос, который при высокой теплопроводности материала реактора обеспечивает выравнивание температуры в реакторе. Более того, существует минимальная длина реактора, которая может обеспечить необходимый температурный градиент. Высота реактора-теплообменника была выбрана равной его ширине (10 мм) для уменьшения внешней поверхности и, как следствие, для снижения тепловых потерь. В качестве материала реактора использована нержавеющая сталь марки AISI 316, которая обладает прекрасной устойчивостью к коррозии и имеет низкую себестоимость. Для реактора размером $10 \times 10 \text{ мм}^2$ с толщиной стенок 2 мм площадь поперечного сечения составляет $9,6 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2$, что создает тепловое сопротивление, равное 650 К/Вт на 1 м длины реактора. При длине реактора 0,8 м, обеспечивающей необходимую загрузку катализатора, и коэффициенте теплопроводности материала реактора 16 Вт/(м·К) продольный тепловой поток не превышает 6% от 4,5 Вт, который необходимо отвести от реакционного канала, чтобы получить градиент температур в 140 °С. Такой градиент температуры позволяет получить высокое значение коэффициента рекуперации тепла в реакторе-теплообменнике. Основные параметры этого реактора-теплообменника приведены в табл. 2.

Таблица 2

Основные параметры интегрированного реактора-теплообменника для паровой конверсии монооксида углерода [66]

Параметр	Значение
Конвективный тепловой поток, Вт	
входной	19,9
выходной	15,9
Количество теплоты, выделяемое в реакции, Вт	0,50
Количество теплоты, переданное от реакционного канала охлаждающему, Вт	4,50
Теплопроводность материала реактора, Вт/(м·К)	16
Площадь поперечного сечения реактора, м^2	$9,6 \cdot 10^{-5}$
Линейные размеры реактора, м	$0,8 \times 0,01 \times 0,01$
Объем реактора, м^3	$8,0 \cdot 10^{-5}$
Масса покрытия Mo_2C в реакторе, г	74,9
Объем покрытия Mo_2C в реакторе, м^3	$2,0 \cdot 10^{-5}$
Доля твердой фракции в реакторе (Mo_2C и Mo), %	74,6
Линейная скорость потока реакционной смеси, м/с	0,492

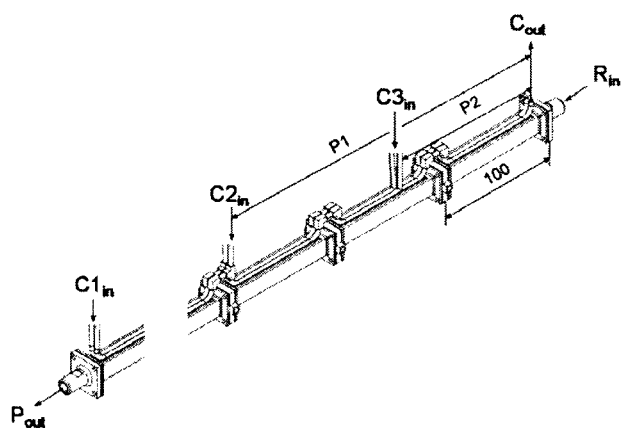


Рис. 5. Схематическое изображение микроструктурированного реактора-теплообменника [66]:

C_{in} — входные потоки газа-охлаждителя; C_{out} — общий выходной поток газа-охлаждителя; R_{in} и P_{out} — потоки реагентов и продуктов, соответственно; $P1$ и $P2$ — позиции дополнительных каналов для впрыска газа-охлаждителя

Реактор состоит из восьми секций, каждая длиной 0,105 м (рис. 5). Каждая секция содержит 18 гофрированных, 17 плоских Mo_2C/Mo пластин и 288 Mo_2C/Mo проволока. Каждая проволока разделяет «большой» треугольный канал на два меньших с образованием 576 треугольных микроканалов в каждой из секций микроструктурированного реактора-теплообменника. Параметр Мирза (характеризующий ограничения по массо- и теплопереносу, при его значении ниже 0,15 ограничения пренебрежимо малы) для ламинарного потока в трубе составляет 0,006, поэтому не следует ожидать ограничения по внешнему массопереносу.

Таким образом, использование интегрированного реактора-теплообменника позволяет осуществлять реакцию паровой конверсии монооксида углерода в одну стадию, что в свою очередь значительно уменьшает объем топливного процессора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Нидерландской организации по научным исследованиям (NWO), номер проекта 047.017.029, и РФФИ, номер проекта 047.011.2005.016.

ЛИТЕРАТУРА

- Ehrfeld W., Hessel V., Lowe H. *Microreactors: New Technologies for Modern Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, Germany, 2000, 228 p.
- Lowe H., Ehrfeld W. *Electrochim. Acta*, 1999, v. 44, p. 3679—3689.
- Jensen K.F. *Chem. Eng. Sci.*, 2001, v. 56, p. 293—303.
- Schubert K., Bier W., Linder G. *Chem. Ing. Tech.*, 1989, v. 61, p. 172—173.
- Ondrey G. *Chem. Eng.*, 1995, v. 102, p. 52—58.

- Ehrfeld W., Hessel V., Haverkamp V. *Microreactors*. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.
- Gavrilidis A., Angeli P., Cao E., Yeong K.K., Wan Y.S.S. *Chem. Eng. Res. Des.*, 2002, v. 80, p. 3—30.
- Hessel V., Hardt S., Lowe H. *Chemical Micro Process Engineering*. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
- Stankiewicz A.I., Moulijn J.A. *Chem. Eng. Prog.*, 2000, v. 96, p. 22—34.
- Kestenbaum H., A.Lange de Oliveira, Schmidt W., Schoth F. e.a. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, v. 41, p. 710—719.
- Rebrov E.V., Duinkerke S.A., M.H.J.M. de Croon, Schouten J.C. *Chem. Eng. J.*, 2003, v. 93, p. 201—216.
- Kolb G., Hessel V. *Ibid.*, 2004, v. 98, p. 1—38.
- Knight J.B., Vishwanath A., Brody J.P., Austin R.H. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, v.80, p. 3863—3866.
- Haswell S.J., Middleton R.J., O'Sullivan B., Skelton V., Watts P., Styring P. *Chem. Commun.*, 2001, p. 391—398.
- Besser R.S., Ouyang X., Surangalakar H. *Chem. Eng. Sci.*, 2002, v. 58, p. 19—26.
- Manz A., Graber N., Widmer H.M. *Sens. and Actuators, B*, 1990, v. 1, p. 244—248.
- Zech T., Hönicke D. *Proc. of the Fourth Conf. on Microreaction Technology AIChE*, New York, 2000, p. 379—389.
- Moller A., Drese K., Gnaser H., Hampe M., Hessel V., Lowe H., Schmitt S., Zapf R. *Catal. Today*, 2003, v. 81, p. 377—391.
- Hendershot D.C. *Chem. Eng. Prog.*, 2000, v. 96, p. 35—40.
- Janicke M., Holzwarth A., Fichtner M., Schubert K., Schoth F. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2000, v. 130, p. 437—442.
- Veser G. *Chem. Eng. Sci.*, 2001, v. 56, p. 1265—1273.
- Benson R.S., Ponton J.W. *Chem. Eng. Res. Des.*, 1993, v. 71, p. 160—168.
- Ajmera S.K., Losey M.W., Jensen K.F. *AIChE J.*, 2001, p. 1639—1647.
- Hasebe S. *Comput. Chem. Eng.*, 2004, p. 57—64.
- Worz O., Jächel K.-P., Richter T., Wolf A. *Chem. Eng. Technol.*, 2001, v. 24, p. 138—142.
- Hogan J. *Nature*, 2006, v. 442, № 7101, p. 351—352.
- Reisch M. *Chem. Eng. News*, 2004, v. 82, № 35, p. 9.
- Rouhi A.M. *Ibid.*, 2004, v. 82, № 27, p. 18.
- Freemantle M. *Ibid.*, 2004, v. 82, № 41, p. 39.
- Лукьянов Б.Н. *Успехи химии*, 2008, т. 77, № 11, с. 1065—1087.
- Ребров Е.В. *Химическая технология*, 2009, т. 10, № 10, с. 595—604.
- Anxionnaz Z., Cabassud M., Gourdon C., Tochon P. *Chem. Eng. Process.*, 2008, v. 47, p. 2029—2050.
- Liubov Kiwi-Minsker, Albert Renken. *Catal. Today*, 2005, v. 110, p. 2—14.
- Gunardson H. *Industrial Gases in Petrochemical Processing*, New York: Marcel Dekker, 1998, 283 p.
- Armor J.N. *Appl. Catal.*, A, 1999, v. 176, p. 159—176.
- Ajmera S.K., Delattre C., Schmidt M.A., Jensen K.F. *J. Catal.*, 2002, v. 209, p. 401—412.
- Menz W., Mohr J., Paul O. *Microsystem Technology*. 2nd ed., Weinheim: Wiley-VCH, 2001, 512 p.
- Беляева Н.П. *Катализ в пром-ти*, 2004, № 2, с. 16.
- Макарушин Л.Л., Пармон В.Н. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*, 2006, т. 50, № 6, с. 19—25.
- Andreev A., Idakiev V., Mihajlova D., Kunev B. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1986, v. 33, p. 119—124.

41. Edwards M.A., Whittle D.M., Rhodes C., Ward A.M., Rohan D., Shannon M.D., Hutchings G. J., Kiely C. J. Phys. Chem. Chem. Phys., 2002, v. 4, p. 3902–3908.
42. Rhodes C., Williams B.P., King F., Hutchings G. J. Catal. Commun., 2002, v. 3, p. 381–384.
43. Topsoe H., Boudart M. J. Catal., 1973, v. 31, p. 346–359.
44. Lei Y., Cant N.W., Trimm D.L. Chem. Eng. J., 2005, v. 114, p. 81–85.
45. Liu Q., Ma W., He R., Mu Z. Catal. Today, 2005, v. 106, p. 52–56.
46. Haruta M. Catal. Surv. Jpn., 1997, v. 1, p. 61–73.
47. Burke L.D., Nugent P.F. Gold Bull., 1998, v. 31, p. 39–51.
48. Bond G.C. Ibid., 2001, v. 34, p. 117–120.
49. Andreeva D. Ibid., 2002, v. 35, p. 82–88.
50. Ricote S., Jacobs G., Milling M., Ji Y., Patterson P.M., Davis B.H. Appl. Catal., A, 2006, v. 303, p. 35–47.
51. Iida H., Igarashi A. Ibid., 2006, v. 303, p. 48–55.
52. Patt J., Moon D.J., Phillips C., Thompson L. Catal. Lett., 2000, v. 65, p. 193–195.
53. Kim H.-G., Lee K. H., Lee J. S. Catal. Lett., 2000, v. 26, p. 427–443.
54. Moon D.-J., Ryu J.W. Catal. Lett., 2004, v. 92, p. 17–24.
55. US Patent № 6623720, 2003.
56. LaMont D.C., Gilligan A.J., Darujati A.R.S., Chellappa A.S., Thomson W.J. Appl. Catal., A, 2003, v. 255, p. 239–255.
57. Darujati A.R.S., LaMont D.C., Thomson W.J. Ibid., 2003, v. 253, p. 397–407.
58. Zhu Q., Zhang B., Zhao J., Ji S., Yang J., Wang J., Wang H. J. Mol. Catal. A: Chem., 2004, v. 213, p. 199–205.
59. Floquet N., Bertrand O., Heizmann J.J. Oxid. Met., 1992, v. 37, p. 253–280.
60. Kuznetsov S.A., Dubrovskiy A.R., Rebrov E.V., Schouten J.C. Z. Naturforsch., 2007, Bd. 62a, S. 647–654.
61. Дубровский А.Р., Кузнецов С.А., Ребров Е.В., Схоутен Я.С. Кинетика и катализ, 2008, т. 49, № 4, с. 620–624.
62. Дубровский А.Р., Кузнецов С.А., Ребров Е.В., Схоутен Я.С., Калинин В.Т. Докл. АН, 2008, т. 421, № 6, с. 769–772.
63. Tonkovich A.Y., Zilka J.L., La Mont M.J., Wang Y., Wegeng R.S. Chem. Eng. Sci., 1999, v. 54, p. 2947–2951.
64. Goerke O., Pfeifer P., Schubert K. Appl. Catal. A, 2004, v. 263, № 1, p. 11–18.
65. Kolb G., Schurer J., Tiemann D., Wichert M., Zapf R., Hessel V., Lowe H. J. Power Sources, 2007, v. 171, № 1, p. 198–204.
66. Dubrovskiy A.R., Rebrov E.V., Kuznetsov S.A., Schouten J.C. Catal. Today, 2009, v. 147, № 1, p. 198–203.
67. Kolb G., Hofmann C., O'Connell M., Schurer J. Ibid., 2009, v. 147, № 1, p. 176–184.
68. O'Connell M., Kolb G., Schelhaas K.P., Schuerer J., Tiemann D., Ziogas A., Hessel V. Int. J. Hydrogen Energy, 2010, v. 35, № 6, p. 2317–2327.
69. Kolb G., Baier T., Schurer J., Tiemann D., Ziogas A., Specchia S., Galletti C., Germani G., Schuurman Y. Chem. Eng. J., 2008, v. 138, № 1–3, p. 474–489.
70. Rebrov E.V., Kuznetsov S.A., M.H.J.M. de Croon, Schouten J.C. Catal. Today, 2007, v. 125, p. 88–96.

ABSTRACTS

Hydrodynamics and Mass transfer in gas-liquid slug flow in microchannels. Abiev R.Sh., Lavretsov I.V. Ross. Khim. Zhurn. (Zhurn. Ross. Khim. ob-va im. D.I. Mendeleeva), 2011, v. 55, № 2.

Recent state of hydrodynamic and mass transfer studies in segmented gas-liquid flow in microchannels has been analyzed. It has been shown that such parameters like gas bubble velocity, gas hold-up, relative gas bubble length and pressure drop; mass transfer coefficients from gas bubbles to liquid slugs and to liquid film, as well as mass transfer coefficient from liquid to channel wall can be satisfactorily predicted. Nevertheless some correlations were obtained under definite conditions and should be summarized. The purpose of next investigations is a creation of reliable methods of mass transfer coefficients calculations depending on channel geometry, phase properties and phase velocities in mini and micro channels.

Direct synthesis of hydrogen peroxide in microreactors. E. Kolehmainen, I. Turunen. Ross. Khim. Zhurn. (Zhurn. Ross. Khim. ob-va im. D.I. Mendeleeva), 2011, v. 55, № 2.

Several studies concerning direct synthesis of hydrogen peroxide in microreactors are reviewed. Several types of microreactors have been applied. The tested microreactors represent capillary reactors and more sophisticated reactors with a special plate structure on which reaction channels have been machined. Both single channel and multichannel arrangements have been applied. The catalysts have been installed in the reactor in the form of powder

or washcoat layer on the channel wall. Pd and Pt on various support material, such as SiO₂, Al₂O₃ and C have been tested. Water was the most common solvent but also methanol, ethanol and isopropanol have been used.

Microreactor technology as a way for intensification of heterogeneous processes. E.S. Borovinskaya, W. P. Reschetilowski. Ross. Khim. Zhurn. (Zhurn. Ross. Khim. ob-va im. D.I. Mendeleeva), 2011, v. 55, № 2.

The recent developments in microreactor technology basing on different types of heterogeneous reaction systems: phase transfer catalysis, biocatalysis and synthesis of nanoparticles are reviewed. The aspects of process intensification in microreactors compared with traditional approaches, which make them of great interest for the industry, are especially discussed.

Critical heat flux in microscale channels and confined spaces: a review on experimental studies and prediction methods. L. Cheng. Ross. Khim. Zhurn. (Zhurn. Ross. Khim. ob-va im. D.I. Mendeleeva), 2011, v. 55, № 2.

This paper presents a comprehensive literature review on critical heat flux (CHF) of flow boiling and pool boiling in microscale channels and confined spaces. The critical heat flux mechanisms are discussed. Experimental and theoretical studies of subcooled flow boiling CHF in microscale channels together with the prediction methods are reviewed, as well as the data on saturated flow boiling CHF and nucleate pool boiling CHF in confined spaces.