

УДК 542.943.7

Каталитические системы производства водорода для топливных элементов с одновременным извлечением углекислого газа из реакционной среды

Б. Н. ЛУКЬЯНОВ, А. И. ЛЫСИКОВ, А. Г. ОКУНЕВ

Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: lukjanov@catalysis.ru

(Поступила 02.09.09; после доработки 29.10.09)

Аннотация

Описаны основные каталитические процессы и типы топлив в производстве водорода для низкотемпературных топливных элементов с одновременным извлечением углекислого газа из реакционной среды. Рассмотрены типы адсорбционных реакторов, применяемых в абсорбционно-каталитической конверсии (АКК) со сдвигами давления или температуры, а также с мембранной сепарацией водорода. Даны описания новых регенеративных мембранных систем: адсорбент-мембранного реактора и системы жизнеобеспечения в космосе. Оценены перспективы использования АКК в водородной энергетике.

Ключевые слова: водород, процесс адсорбции со сдвигом давления и/или температуры, абсорбционно-каталитическая конверсия, топливный процессор, реактор, топливный элемент, катализатор, адсорбент, патенты, обзоры

Оглавление

Введение	115
Каталитические процессы получения водорода и реакторы конверсии	116
Типы топлива	116
Процессы (внешней) конверсии и варианты очистки H ₂ -газа	118
Типичные аппараты топливного процессора с АКК	120
Регенеративные мембранные системы жизнеобеспечения в космосе	124
Заключение	126

ВВЕДЕНИЕ

Каталитическое производство водорода из водородосодержащих источников, таких как вода, природный газ, нефть и уголь, перспективно для производства электроэнергии с помощью топливных элементов [1, 2]. Водород, в отличие от нефти или природного газа, не может служить источником энергии, так как месторождений водорода на Земле нет. Он может быть энергоносителем, т. е. удобным для перевозки и использования веществом, в котором энергия временно хранится. При комнатной температуре и атмосфер-

ном давлении удельная плотность водорода низкая (0.089 кг/м³). В то же время величина энергии водорода на единицу массы (120 МДж/кг) выше по сравнению со всеми известными видами органического топлива. Конверсия водорода в электроэнергию на месте потребления позволяет избежать потерь при передаче энергии по проводам. Сжигание водорода не сопровождается вредными выбросами метана или углекислого газа. Следует отметить, что водород, используемый в топливных элементах с протонно-обменной мембраной (ПОМТЭ), должен иметь высокую степень чистоты ($C_{CO} \leq 10 \text{ млн}^{-1}$). Это обуслов-

лено отравлением платиновых электрокатализаторов окисления водорода на аноде в диапазоне рабочих температур ПОМТЭ от 25 до 90 °С.

Известны два основных способа получения водорода: электролиз воды и конверсия природного газа. Получать водород электролизом воды очень дорого, и сегодня в мире этим способом производится всего 4 % водорода. Экономически выгодно получение водорода химическим путем, например, окислением природного газа в синтез-газ: затраты в этом случае меньше в четыре раза по сравнению с электролизом воды. В нашей работе основное внимание уделено производству водорода из углеводородных топлив с помощью процессов адсорбции со сдвигом давления (PSA, pressure swing adsorption) или температуры (TSA, thermal swing adsorption) в топливном процессоре (ТП). Данная технология очень гибкая в отношении сепарации и очистки газовых смесей [3]. В настоящее время в мире действует несколько сотен тысяч установок, в том числе от очень малых ($\approx 0.354 \text{ нсм}^3/\text{ч}$, для получения кислорода из воздуха для медицинских целей) до очень больших ($2.83 \cdot 10^6 \text{ нм}^3/\text{ч}$, для производства водорода 99.999 % из паровой конверсии метана и из отходящих газов нефтеперерабатывающих заводов). Концепция PSA для газовой сепарации относительно проста. Определенные компоненты из потока газовой смеси при относительно высоком давлении селективно адсорбируются на микромезопористом твердом адсорбенте, а сам поток при этом очищается. Адсорбированные компоненты далее десорбируются из адсорбента путем снижения их парциального давления внутри реактора, и адсорбент можно использовать повторно. Для десорбции газов обычно не требуется подвода тепла.

Имеется несколько интересных модификаций PSA: а) быстрые циклические PSA (время цикла составляет секунды); б) высокотемпературные циклические PSA (для извлечения CO_2 из горячих и мокрых газов); в) адсорбция со сдвигом в вакуум; г) сорбционно-улучшенные реакционные процессы (АКК) и др.

Абсорбционно-каталитическая конверсия – гибридная технология, в рамках которой контролируемая равновесием реакция протекает в присутствии сорбента, извлекающего нежелательные продукты из реакционной зоны. Со-

гласно принципу Ле Шателье, в данной системе возрастают выход и скорость образования целевого продукта. Далее сорбент регенерируется периодически по принципу PSA или продувкой газом очистки. Производство водорода по технологии АКК представляется наиболее перспективным [4, 5]. Из очищенного от серы природного газа с помощью катализатора паровой конверсии метана (ПКМ) и селективного хемосорбента по извлечению CO_2 в одном реакторе удается получать водород для топливного элемента. Данный процесс был известен еще в 1868 г. [6]. Позже были получены патенты на проведение АКК в реакторе с неподвижным слоем (1933 г.) [7] и с псевдооживленным катализатором (1963 г.) [8]. Тем не менее, концепция АКК не получила дальнейшего развития ввиду низких цен на энергию и трудностей, связанных с обработкой большого количества твердого сорбента. Однако в настоящее время интерес к АКК резко вырос в результате повышения цен на энергию и из-за глобального потепления, вызванного ростом выбросов парникового газа CO_2 [9–19]. Извлечение и запасание CO_2 из топливных и других газов выгодно для проведения таких каталитических процессов, как сухая конверсия метана, газификация углерода (например, регенерация катализатора разуглероживанием), и других новых окислительных процессов, описанных в литературе.

Цель настоящей работы – обзор современного состояния абсорбционно-каталитических процессов производства водорода в абсорбционных реакторах и перспектив их использования в водородной энергетике. По мнению ряда известных ученых, внедрение водородной энергии и энергетике должно стать государственной программой по предупреждению грядущего энергетического кризиса и глобального изменения климата [20].

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА И РЕАКТОРЫ КОНВЕРСИИ

Типы топлива

Для производства водорода в топливном процессоре могут быть использованы различные типы топлива: смесь углеводородов или их производных, или собственно нефтяное

топливо, которые в общем виде могут быть описаны формулой C_nH_mO_z. Общая схема преобразования таких топлив в водород представляет собой комбинацию пяти основных реакций: паровой конверсии, каталитического парциального окисления, паровой конверсии CO, селективного окисления CO и реакции метанирования. Последняя реакция нежелательна, поскольку в ней используется полученный в других реакциях водород. В то же время она необходима для снижения концентрации CO до уровня, приемлемого в ПОМ-ТЭ, а также при удалении CO₂ из атмосферы кабины космического аппарата. Указанные реакции могут проводиться одновременно, если тяжелые углеводороды полностью реформированы в низшие алканы и CO вещества. Оставшиеся низшие алканы, включая CH₄, могут в дальнейшем быть конвертированы в синтез-газ или просто окислены для получения энергии, а CO может быть конвертирован в CO₂ по реакции паровой конверсии водяного газа, обеспечивая получение дополнительного количества водорода. Выражение брутто-реакции (топливо → H₂) имеет вид:

$$C_nH_mO_z + y(O_2 + 3.76N_2) + 2(n - y - z/2)H_2O \rightarrow nCO_2 + 2(n - y - z/2 + m/4)H_2 + 3.76yN_2 \quad (1)$$

где *n*, *m*, *z* – число атомов углерода, водорода, кислорода в C_nH_mO_z; *y* – соотношение кислород/топливо.

Необходимо отметить, что максимум эффективности в производстве водорода практически не зависит от режима конверсии топлива (паровая конверсия, парциальное окисление, автотермический режим) и достигается в термонеutralной точке [21]. Следовательно, топливный процессор должен работать либо в термонеutralных, либо в слегка экзотермических условиях, т.е. тепловой эффект реакции (1) Δ*H* ≤ 0.

Каждый тип топлива обладает уникальными физическими и химическими свойствами. Анализ данных табл. 1 [22] показывает, что для полной конверсии топлива в водород и CO₂ в зависимости от вида топлива требуется различное количество кислорода, а максимумы энергетических эффективностей различных топлив отличаются, хотя они были получены в идеальном автотермическом процессе (Δ*H* = 0). (Энергетическая термическая эффективность риформинга – это отношение количества полученного водорода к количеству затраченного топлива, умноженных на низшие теплоты сгорания водорода и топлива соответственно.) Кислородсодержащие вещества (спирты, альдегиды, кетоны и т.п.) – обычный вид топлива для производства водорода. Среди всех спиртов метанол наиболее привлекателен в качестве топлива благодаря не только умеренным условиям конверсии и наивысшей энергетической эффек-

ТАБЛИЦА 1

Типы топлив и их максимально возможные энергетические эффективности риформинга [22]

Топливо	C _n H _m O _z	Рассчитанные термонеutralные O ₂ /топливо соотношения (x _o) и теоретические энергетические эффективности						
		<i>n</i>	<i>m</i>	<i>z</i>	Δ <i>H</i> _f , ккал/(г·моль)	<i>m</i> /2 <i>n</i>	x _o	Эффективность, %
Метанол	CH ₃ OH	1	4	1	-57.1	2	0.230	96.3
Метан	CH ₄	1	4	0	-17.9	2	0.443	93.9
Уксусная кислота	C ₂ H ₄ O ₂	2	4	2	-116.4	1	0.475	94.1
Этан	C ₂ H ₆	2	6	0	-20.2	1.5	0.771	92.4
Этилен	C ₂ H ₄	2	6	2	-108.6	1.5	0.418	95.2
Этанол	C ₂ H ₆ O	2	6	1	-66.2	1.5	0.608	93.7
Пентен	C ₅ H ₁₀	5	10	0	-5.0	1	1.595	90.5
Пентан	C ₅ H ₁₂	5	12	0	-35.0	1.2	1.814	91.5
Циклогексан	C ₆ H ₁₂	6	12	0	-37.3	1	2.143	90.7
Бензол	C ₆ H ₆	6	6	0	-11.7	0.5	1.784	88.2
Толуол	C ₇ H ₈	7	8	0	-2.9	0.57	2.161	88.6
Изооктан	C ₈ H ₁₈	8	18	0	-62.0	1.13	2.947	91.2

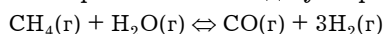
тивности, но и возможности получать его из возобновляемых источников [23–27]. Каталитическое производство водорода из метанола для мобильных, стационарных и портативных энергоустановок на топливных элементах подробно рассмотрено в обзоре [28]. Другой спирт – этанол – обычно используется как основная добавка в бензин ввиду его высокого октанового числа и низкой токсичности [29–32]. Недавно возник интерес к производству водорода из фенола [33].

Природный газ [34] и сжиженный нефтяной газ [35], а также их заменители (метан и пропан [36]) рассматриваются как наиболее привлекательные топлива для производства водорода ввиду их огромных существующих резервов и высокой конверсионной эффективности. Из природного газа в настоящее время получают 90 % всего производимого в мире водорода. Кроме того, на сегодняшний день сложилась широко развитая газораспределительная инфраструктура. Как и упомянутые выше газы, бензин тоже привлекателен для производства водорода и также имеет обширную инфраструктуру. Однако начиная с 2004 г. США прекратили все исследования по теме “получение водорода из бензина” [28]. Другие виды топлива, включая дизель, биоэтанол, биодизель, спирт из сахара, также рассматриваются как перспективные источники получения водорода. Из них водород/синтез-газ традиционно получают путем высокотемпературной газификации/пиролизом биомассы с последующим каталитическим реформингом газообразных продуктов. Получение водорода из угля путем его газификации в CH_4 и последующее использование технологии АКК разработано в США авторами проекта ZEC (Zero Emission Carbon) [37]. Около половины произведенного водорода используется для стадии газификации, а остаток направляется в ТЭ для генерации электрической энергии. Согласно приведенным в работе [38] данным, эффективность конверсии угля в электричество составляла около 70 % [38]. Исследования в данном направлении продолжаются в Англии [39] и Японии [40].

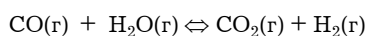
Процессы (внешней) конверсии и варианты очистки H_2 -газа

Основные реакции получения H_2 из природного газа – это паровая конверсия мета-

на (ПКМ) и последующая реакция паровой конверсии монооксида углерода (ПКМУ):



$$\Delta H_{298}^\circ = +206 \text{ кДж/моль} \quad (2)$$



$$\Delta H_{298}^\circ = -41 \text{ кДж/моль} \quad (3)$$

Обе реакции ограничены равновесиями, поэтому достичь полной конверсии CH_4 и CO в отдельном реакторе при нормальных условиях невозможно. Однако если CO_2 извлекается из газовой фазы в момент ее образования, то ограничение равновесием исчезает, и достигается почти полная конверсия метана. Реакция извлечения CO_2 может быть записана как $\text{CO}_2(\text{г}) + \text{S}(\text{ТВ}) \rightarrow \text{S} \cdot \text{CO}_2(\text{ТВ})$ (4). Общая реакция будет иметь следующий вид: $\text{CH}_4(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + \text{S}(\text{ТВ}) \rightarrow 4\text{H}_2(\text{г}) + \text{S} \cdot \text{CO}_2(\text{ТВ})$ (5). Видно, что сорбент $\text{S}_{\text{ТВ}}$ может реагировать с CO_2 , образуя твердый карбонат либо физически или химически адсорбироваться на поверхности сорбента. Основное внимание исследователей было уделено сорбентам на основе кальция и промотированным калием гидроталькитам. Другие сорбенты на основе смешанных металлических оксидов лития и натрия исследовались менее интенсивно. Детальное рассмотрение сорбентов и катализаторов конверсии будет представлено в следующих публикациях.

Производство водорода с использованием традиционного процесса паровой конверсии метана и одновременного извлечения CO_2 началось почти 30 лет назад [41, 42]. В этом обзоре мы обсудим стандартные и мембранные процессы получения H_2 , а также некоторые ограничения АКК, которые могут быть устранены или, по крайней мере, уменьшены. Блок-схемы стандартной паровой конверсии метана в традиционном и мембранном ТП с тремя способами очистки H_2 приведены на рис. 1. Очищенный от серы природный газ смешивается с водяным паром при соотношении $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 2.5\text{--}5$ и направляется в реформер, где по реакции (2) образуются H_2 и CO . Традиционная конверсия – высокоэндоэргический процесс, и для достижения необходимой температуры процесса (800–900 °С) требуется значительное количество дополнительной энергии. Установлено, что высокое давление 1.5–2.0 МПа при проведении процесса экономически выгодно, несмотря на отрица-

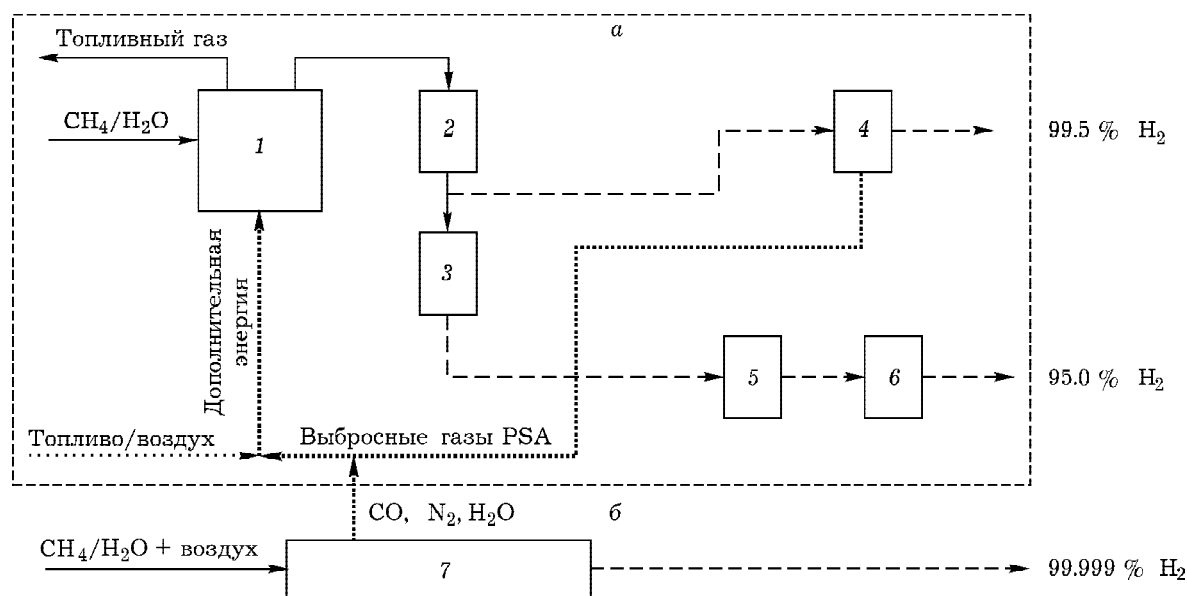


Рис. 1. Блок-схемы традиционного (а) и мембранного (б) топливных процессоров для производства водорода с тремя способами очистки. 1 – реформер, 2 – ВТР ПКМУ, 3 – НТР ПКМУ, 4 – реактор PSA, 5 – скруббер, 6 – метаниатор или PROX, 7 – мембранный реформер.

тельный эффект давления на конверсию CH₄. Реакция проводится на никелевом катализаторе внутри трубок в печи, где дополнительная энергия выделяется в результате сжигания отходящих газов после очистки водорода или дополнительной части природного газа. Реакция (3) проводится в двух реакторах паровой конверсии CO: высокотемпературном (ВТР ПКМУ) при 350–400 °С и низкотемпературном (НТР ПКМУ) при ≈200 °С. В ВТР ПКМУ используется железохромовый катализатор, а в НТР ПКМУ – медно-цинковый. Типичный состав газа после обработки во втором реакторе ПКМУ (сухой), об. %: H₂ 76, CO₂ 17, CH₄ 4, CO 3 [43]. Каталитический мембранный реформер или мембранный топливный процессор заменяют многоаппаратный традиционный топливный процессор одним блоком, в котором одновременно осуществляются и реакция, и сепарация [44–46].

Существующие методы очистки зависят от назначения продукта – водорода. В случае мокрой очистки CO₂ извлекается раствором моноэтаноламина. Если полученный водородсодержащий газ содержит в больших количествах CO, отравляющий катализаторы реактора или топливного элемента, то для снижения его уровня необходимо метанирование (обратная реакция конверсии) или селективное окисление (preferential oxidation, PROX).

PROX – каталитический процесс, при реализации которого к селективно-окисляемому CO добавляется небольшое количество O₂ в присутствии H₂. Финальный продукт очистки состоит из 95 % H₂ и следов CO.

Процесс адсорбции со сдвигом давления эффективен при получении водорода сверхвысокой чистоты и детально описан в [3, 42], при этом низкотемпературный реактор ПКМУ не используется. Составные неподвижные слои, содержащие молекулярные сита, силикагель или активированный уголь, используются в PSA, обеспечивая непрерывность процесса с постоянным составом водородсодержащего и отходящих газов. В современных реакторах PSA удается достичь концентрации H₂ >99.9 % с извлечением H₂ вплоть до 90 %, при этом концентрация CO обычно составляет ~100 млн⁻¹. Для использования такого газа в ПОМТЭ требуется метанирование или PROX.

Мембранный способ очистки позволяет получать сверхчистый водород 99.999 %, а также извлекать CO₂ непрерывно в ходе процесса. Полученный водород может быть использован в ПОМТЭ, так как концентрация CO в нем не превышает ~10 млн⁻¹. Все три способа очистки H₂ имеют специфические недостатки. Так, при использовании метанирования или PROX неизбежны потери водород-

да; стоимость МЭА-очистки высока ввиду требований к пару в десорбере; установки PSA довольно сложны, и потери H_2 на них достигают более 10 %. Широкое применение металлических мембран сдерживается их стоимостью, проницаемостью по водороду и сроком службы [45, 46]. Керамические кислородопроницаемые мембраны находятся в стадии интенсивной разработки.

Типичные аппараты топливного процессора с АКК

Аппараты АКК в составе топливного процессора для ПОМТЭ конструктивно мало отличаются от традиционных реакторов, используемых в паровой конверсии метана. Их особенность состоит в том, что в реакторе АКК вместе с катализатором конверсии метана находится сорбент CO_2 . Из-за цикличности процесса АКК обычно применяют как минимум два одинаковых аппарата: один находится в рабочем режиме, а второй – в режиме регенерации сорбента. Вместо двух аппаратов каталитические адсорбционные реакторы могут быть выполнены в одном корпусе, включающем две колонны труб со смесью катализатора ПКМ и CO_2 хемосорбента (рис. 2) [47–49]. В предложенном авторами [48, 49] новом термосорбционном типе реформера для получения водорода в процессе паровой конверсии при температуре ~ 500 °С используется гидрокальцит в качестве хемосорбента CO_2 . Циклический процесс состоит из двух стадий. На сорбционно-реакционной стадии смесь H_2O и CH_4 при давлении 0.15–0.20 МПа и температуре ~ 490 °С подается в реактор с неподвижным слоем, состоящим из смеси катализатора ПКМ и хемосорбента CO_2 . Реактор нагревается при температуре ~ 590 °С и заполняется паром при реакционном давлении и температуре. Водородсодержащий газ ($CO < 20$ млн⁻¹) выводится из реактора при данном давлении. На стадии термической регенерации давление в реакторе снижается до атмосферного, проводится очистка слоя перегретым паром (~ 590 °С) в противотоке с последующим повышением давления до реакционного, при этом из реактора выводится газ CO_2 .

Реактор с циркулирующим псевдооживленным слоем (транспортный реактор) представ-

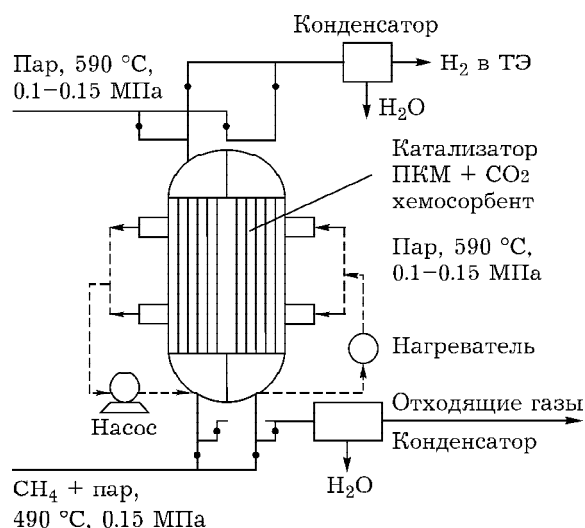


Рис. 2. Схема адсорбционного реактора АКК со сдвигом по температуре [49].

ляет собой идеальную систему для переноса регенерированного и отработанного сорбента между реактором получения H_2 и реактором регенерации, для добавления свежего и извлечения использованного сорбента, а также для отвода части сорбента для реактивации. Пилотная установка с таким типом реактора была создана в 1970-е годы в России [50, 51]. Топливо подавалось непрерывно, адсорбент постоянно циркулировал между реактором и регенератором, что позволило получить в одну стадию водород с чистотой более 96 %. В реакторах с кипящим слоем необходимо использовать материалы с высокой механической прочностью на истирание.

Паровая конверсия метана (ПКМ-АКК) в реакторе с псевдооживленным слоем с промышленным Ni-катализатором фирмы Haldor-Torsøe и доломитом в качестве сорбента CO_2 проводилась в лабораторном реакторе [52]. Продуктовый водород (98 %, сухая масса) был получен при 600 °С, атмосферном давлении, соотношениях пар/углерод, равном 3, и катализатор/прокаленный доломит, равном 2.5 г/1 г. В опытах был использован один реактор, который работал в периодическом режиме. Прокаливание слоя проводилось при атмосферном давлении, температуре 850 °С с использованием N_2 -газа продувки. На стадии регенерации катализатор перед подачей CH_4 и H_2O восстанавливался в токе H_2 . Аналогичный лабораторный реактор высотой 1 м с циркулирующим слоем, который состоит из двух

реакторов с кипящим слоем, связанных с транспортной трубой (riser) и петлевыми заглушками, показан в работе [53]. Схема реактора обеспечивала непрерывную циркуляцию порошка без нежелательного смешивания газов между реформером и регенератором. Внутренний диаметр обоих реакторов составлял 5 см. В качестве сорбента CO₂ также использовался доломит с сепарационной эффективностью около 65 %. Свежий сорбент и катализатор могли добавляться в реактор через определенный промежуток времени. Исследования в таком же реакторе проведены авторами [54], которые изучали влияние образующегося Ca(OH)₂ на состав продуктового газа. Предложенная схема промышленного процесса на базе такого реактора приведена на рис. 3 [4]. Математические модели, описывающие стадии конверсии и регенерации в сопряженных реакторах с псевдооживленным слоем, представлены в работах [5, 55].

Лабораторные и пилотные адсорбционные реакторы используются для тестовых испытаний паровой конверсии метана и обычно представляют собой аппараты трубчатого типа. Такой реактор в виде трубы из нержавеющей стали с внутренним диаметром 12,5 мм и длиной 220 мм загружали промышленным Ni-катализатором (United Catalyst. Inc.), содержащим 25–35 % Ni, 25–35 % NiO, 5–15 % MgO, 15–25 % натриевого силиката, и CO₂-адсорбентом, в виде гидрокалькита, промотированного калием [10]. Были проведены исследования по переходным режимам в реакторе, по приросту конверсии метана из-за

сдвига равновесия вследствие адсорбции CO₂, определены ограничения по массопереносу в кинетике адсорбции и выявлена роль давления. Подобный реактор для циклических испытаний ПКМ-АКК был выполнен в виде 40 труб из нержавеющей стали с внутренним диаметром 25,4 мм и длиной 6100 мм [12]. В полученном водородсодержащем газе средняя молярная доля H₂ составляла ≥87,0 % (сухая масса), а концентрации CO₂ и CO не превышали 130 и 30 млн⁻¹ соответственно. Стационарный режим реактора достигался после 30 циклов. Для оценки реакционной и адсорбционной кинетики в изотермических условиях использовался реактор с переменной длиной адсорбционной и реакционной зон [56]. На примере двух реакций (извлечения H₂S из природного газа и сырой нефти, а также синтеза HCN из синтез-газа сырья) было показано, что адсорбционная и реакционная стадии протекают с практически одинаковой скоростью.

Новая гибридная система адсорбент – мембранный реактор (Hybrid Adsorbent-Membrane Reactor, HAMR) для производства водорода объединяет реакцию его получения, мембранную сепарацию H₂ и CO₂ с адсорбцией продукта CO₂ в реакционной зоне и/или в зоне проницаемости [57]. HAMR-система представляет потенциальный интерес в получении чистого водорода для различных мобильных и стационарных энергоустановок на базе ПОМТЭ и предварительно была исследована в гибридном мембранном реакторе с интегрированными реакцией, испарением воды через мембрану и ее адсорбцией за мембрана-

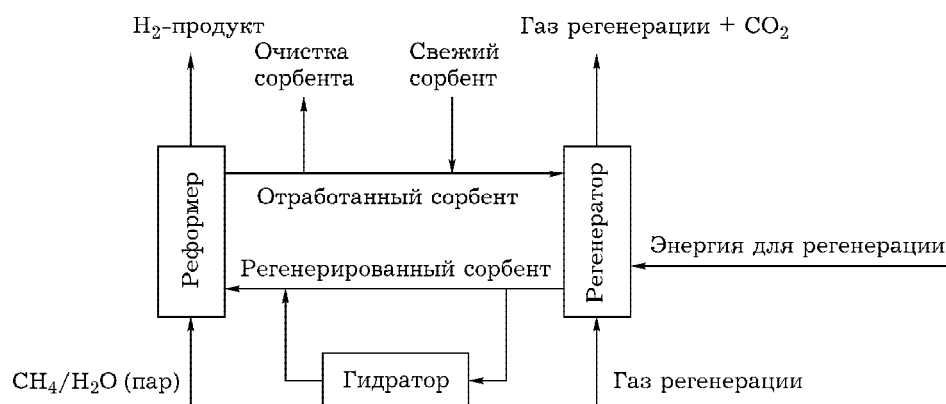


Рис. 3. Вероятная схема промышленного реактора АКК с циркулирующим псевдооживленным слоем и гидрататором для поддержания активности сорбента [4].

ной [58]. В мембранном реакторе с испарением использовались гидрофильные избирательно проницаемые для воды полимерные мембраны (полиэфиримидные, полиимидные, а также микропористые цеолитные). Вода является нежелательным побочным продуктом (например, в реакциях эстерификации), и ее извлечение способствует росту селективности и выхода основного продукта. Объединение реакций сепарации и адсорбции в одном аппарате представляет собой новый тип процессов, названных реакционной сепарацией (reactive separation). Наряду с мембранными реакторами с неподвижным слоем катализатора (МР) [45, 59–64] и абсорбционными реакторами (АР) [9–12, 65–70], НАМР обладает их преимуществами по сравнению с традиционными реакторами паровой конверсии метана: 1) повышенными конверсией метана и выходом водорода за счет сдвига равновесия реакции ПКМ в сторону продуктов; 2) осуществлением ПКМ в более мягких операционных условиях (например, при более низких температурах, давлении, сниженном расходе пара); 3) сниженными требованиями по очистке водорода (в случае МР) или удалению нежелательного продукта CO_2 (в случае АР).

Схема НАМР показана на рис. 4. Видно, что катализатор и адсорбент расположены на внешней стороне мембраны с дополнительным адсорбентом, расположенным внутри мембранного объема. Имеются различные конфигурации НАМР: 1) катализатор загружен на реакционной стороне, а адсорбент – в зоне проницаемости; 2) катализатор и адсорбент загружены на реакционной стороне без адсорбента и катализатора в зоне проницаемости. В первом варианте мембрана отделяет катализатор от адсорбента, что позволяет прямо в процессе непрерывно регенерировать адсорбент. Эта конфигурация демонстрирует преимущество НАМР над АР, где требуется наличие множества слоев для обеспечения непрерывности процесса, пока один из них регенерируется.

Как и в абсорбционном реакторе паровой конверсии метана, в НАМР необходимо согласовывать свойства адсорбента с каталитической системой. Предложены два типа адсорбента: промотированный калием двухслойный гидроксид (layered double hydroxides, LDH), который стабильно работает при низ-

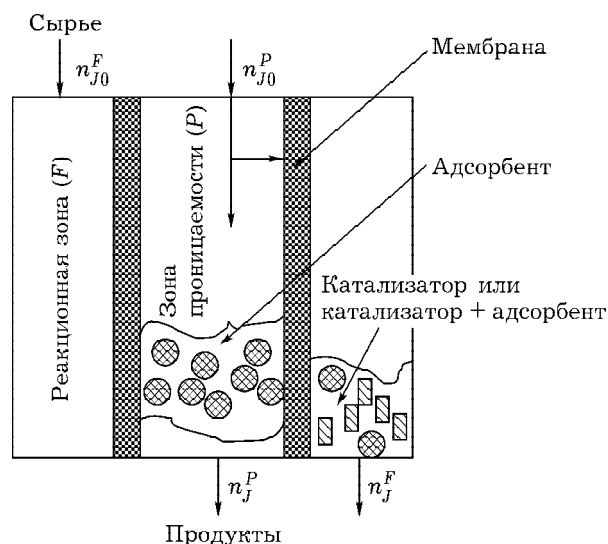


Рис. 4. Схема адсорбент-мембранного реактора [57]. F – зона сырья или реакционная зона, P – зона проницаемости.

ких температурах (менее $500\text{ }^\circ\text{C}$) [9, 12, 71], и CaO или промышленный доломит, который применяется при типичных температурах паровой конверсии ($650\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$) [69], однако для его регенерации требуется более высокая ($>850\text{ }^\circ\text{C}$) температура [11, 70]. Эти жесткие условия обусловлены постепенным ухудшением свойств адсорбента и потенциальным спеканием катализатора конверсии. Рассогласование между реакционными и регенеративными условиями существенно осложняет процесс. Регенерация адсорбента (удаление CO_2) осуществляется различными способами: снижением давления, повышением температуры или продувкой инертным газом [18].

В настоящее время в НАМР используется новый тип высокопрочных мембран на основе карбида кремния, способных выдерживать высокотемпературный пар. SiC-нанопористые бездефектные мембраны были приготовлены с помощью методов химического нанесения из пара и химического парового проникновения (chemical-vapor deposition /chemical-vapor infiltration) двух различных предшественников: триизопропилсилана ($(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{SiH}$, или ТПС) и 1,3-дисилабутана ($\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{CH}_2\text{SiH}_3$, или ДСВ) [72]. В отличие от ДСВ-мембран, ТПС-мембраны высокотемпературные и термостабильные. Другим традиционным методом пропитки и нанесения (conventional dip-

coating technique) из керамического предшественника (аллилгидрополикарбосилана), и особенно из аллилзамещенного гидрополикарбосилана, были изготовлены мембраны, стабильные при 450 °С. Эти мембраны не восприимчивы к дезактивации от кокса и серы и использовались в реакторах конверсии монооксида углерода (water gas shift reactor) и паровой конверсии метана, где мембрана функционирует в присутствии высокотемпературного пара. Проницаемость по водороду достигала $(4-6) \cdot 10^{-7}$ моль/(м² · с · Па) и сохранялась постоянной в течение 120 ч, сепарационный фактор H₂/H₂O ≈ 2.5. Проницаемость по азоту оказалась почти на два порядка ниже, чем по водороду ($4.55 \cdot 10^{-9}$ моль/(м² · с · Па)). Концентрация СО в SiC-мембранном реакторе с неподвижным слоем катализатора в зоне проницаемости была не ниже 100 млн⁻¹. Следовательно, для использования полученного водорода в ПОМТЭ необходимо принимать дополнительные меры для снижения уровня СО до 10 млн⁻¹.

Экспериментальное исследование НАМР было проведено для реакции паровой конверсии СО с использованием двухслойного гидроксида в качестве адсорбента СО₂ и нанопористой H₂-селективной углеродной мембраны в виде молекулярного сита (carbon molecular sieve, CMS) [23]. Реактор, выполненный из нержавеющей стали, имел внутренний диаметр 3.175 см и длину 25.4 см. Длина CMS-мембраны составляла 25.4 см, внутренний и внешний диаметры – 0.35 и 0.57 см соответственно. Катализатор (30 г) и/или адсорбент (70 г) загружались в межтрубное пространство между мембраной и реактором. Реактор нагревался трехзонной печью. Для контроля температуры использовались три отдельных температурных регулятора, три термодары, установленные в трех различных местах слоя, и скользящая термодара, помещенная в термокармане (thermo-well) вдоль слоя. Контроль давления проводился регулятором противодействия (back-pressure regulator). В зоне проницаемости давление во всех экспериментах поддерживалось равным атмосферному. Газы, выходящие из реактора, проходили через конденсатор и влагоотделитель. Испытывались регенеративные ад-

сорбенты СО₂ и LDH, имеющий формулу (Mg)_{1-x}(Al)_x(OH)₂(CO₃)_{x/2} · mH₂O. Адсорбенты регенерировались прямо в процессе продувки азотом или паром. В испытаниях использовался промышленный катализатор Haldor-Topsøe CuO/ZnO/Al₂O₃ для низкотемпературной реакции ПКМУ. Для кинетических испытаний катализатор активировался (процесс восстановления оксида меди в металлическую медь) путем его нагрева при 220 °С в потоке, состоящем из 50 % N₂, 30 % H₂, 20 % H₂O. Получена следующая кинетическая модель:

$$r = 12.06 \exp(-19.596/RT) \times P_{CO} P_{H_2O}^{0.5} (1 - \beta) \quad (6)$$

(в моль/(г_{кат} · ч))

где r – скорость; $\beta = (1/K_g)(P_{CO_2}P_{H_2}/P_{CO}P_{H_2O})$; K_g – константа равновесия реакции ПКМУ; P_j – парциальное давление компонента j .

Для определения характеристик CMS-мембраны (проницаемости и сепарационного фактора) были выполнены серии экспериментов с использованием отдельных газов (СО, СО₂, Н₂, Аг, СН₄ и N₂) и смеси, содержащей СО, СО₂, Н₂ и Н₂O. Проницаемость компонента j через мембрану определялась по эмпирическому уравнению массопереноса:

$$F_j = U_j (P_j^F - P_j^P) \quad (7)$$

(в м³/(м² · ч · МПа))

где P_j^F , P_j^P – парциальное давление компонента j в реакционной зоне и зоне проницаемости соответственно.

Сепарационный фактор (СФ) определялся как отношение проницаемости водорода к проницаемости соответствующего газа. Получено, что проницаемость CMS-мембраны по Н₂ равна 0.13446–0.16847 м³/(м² · ч · МПа), а СФ для СО составил 34.87, для СО₂ – 15.75, для N₂ – 47.86.

Авторы работы [73] показали, что выход водорода, его извлечение и конверсия СО в НАМР-системе выше, чем в адсорбционном реакторе. Математическая модель НАМР-системы, разработанная ранее в работе [57], удовлетворительно описывает экспериментальные данные по ПКМУ.

Рассмотренные выше аппараты для извлечения СО₂ с одновременным производством водорода в настоящее время интенсивно исследуются на лабораторном уровне. Переход на промышленный масштаб, по-видимому, произойдет уже в ближайшем будущем, поскольку преимущества адсорбционных реакторов над традиционными реакторами значительны.

РЕГЕНЕРАТИВНЫЕ МЕМБРАННЫЕ СИСТЕМЫ ЖИЗНЕОБЕСПЕЧЕНИЯ В КОСМОСЕ

Извлечение и утилизация CO_2 имеет большие потенциальные приложения в химической и энергетической промышленности, а также в космической отрасли [74, 75]. Например, система жизнеобеспечения (СЖО, air revitalization system, ARS) должна обеспечивать извлечение CO_2 из атмосферы, в которой пребывают космонавты. Для кратковременных полетов CO_2 может контролироваться сорбцией на гидроксидах металлов типа LiOH . Однако для долгосрочных космических приложений требуются непрерывные регенеративные технологии, включая адсорбцию со сдвигом давления и мембраны, что в дополнении к извлечению CO_2 может также использоваться для регенерации кислорода. Одну из проблем в применении каталитических реакторных технологий в космосе представляют разбавленные концентрации CO_2 . Необходимость введения стадии предварительной концентрации CO_2 значительно усложняет процессный ряд. Применение технологии реакционной сепарации (каталитическая и сепарационная стадии объединены *in situ*) с использованием высокотемпературных мембран обеспечивает дополнительный синэнергизм, повышающий эффективность обеих стадий. Газ CO_2 обычно не считается токсичным, и его концентрация в земной атмосфере находится на уровне 330–350 млн⁻¹. Однако высокие концентрации CO_2 могут вызывать респираторные проблемы. Система жизнеобеспечения на Международной космической станции поддерживает содержание CO_2 на уровне

не около 2000 млн⁻¹, но при высокой двигательной активности космонавтов, например в космическом скафандре, этот уровень равен или ниже 5000 млн⁻¹.

Один из подходов по извлечению CO_2 – это использование реакции метанирования (Сабатье, Sabatier), в которой CO_2 каталитически реагирует с водородом, производя одновременно метан и воду:



Схема СЖО показана на рис. 5 и включает систему извлечения CO_2 , основанную на реакции Сабатье. Извлекаемый из кабины CO_2 регенерируется в снижающей его содержание подсистеме, где он каталитически реагирует с H_2 . (Водород генерируется вместе с O_2 в электролизной системе.) Вода – реакционный продукт реакции Сабатье – поступает в водоотделительную систему и посредством электролиза обеспечивает дополнительное поступление кислорода в кабину. Кинетика реакции Сабатье была изучена авторами [76, 77]. Реакция (8) экзотермическая, и равновесная конверсия CO_2 значительно снижается при температуре более 300 °С. Для проведения реакции использовались нанесенные Ni-, Ru-катализаторы [78, 79], механизм реакции приведен в работе [80]. Мембранный реактор с SiO_2 -водопроницаемой мембраной и промышленным катализатором 0.5 % Ru/ Al_2O_3 ранее был исследован авторами [81]. Были применены смеси H_2/CO_2 в диапазоне 1–5, которые подавались в реакционную зону при повышенном давлении (0.2 МПа) для получения высокой конверсии CO_2 . Интересное приложение мембранного реактора при извлечении CO_2 с производством CH_4 и воды

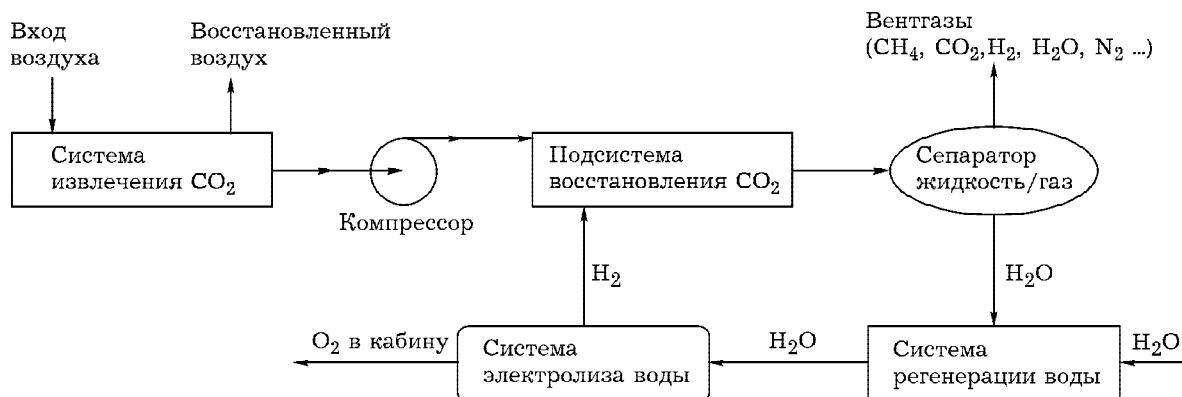


Рис. 5. Стандартная система жизнеобеспечения с подсистемой восстановления CO_2 [75].

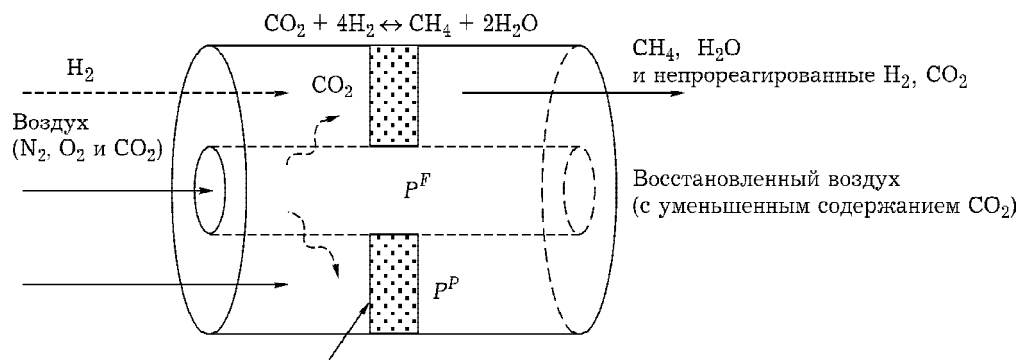
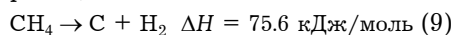


Рис. 6. Схема мембранного реактора для орбитальной системы жизнеобеспечения и поддержанием уровня CO₂ ≤2000 млн⁻¹ [75].

предложено в работе [82]. Образовавшийся метан был конвертирован на Ni/SiO₂-катализаторе в графитовый углерод и водород по реакции:



В этой двухстадийной реакторной системе около 70 % CO₂ конвертировалось в графитовый углерод.

Система жизнеобеспечения на базе мембранного реактора (MR-based air revitalization system, MARS) была исследована в отношении оптимального количества катализатора, площади мембраны и других характеристик [75]. MARS – замкнутая система жизнеобеспечения с обратной связью и предназначена для контроля влажности, уровня CO₂ и CH₄ в кабине и поддержания необходимого количества кислорода. Известно, что один человек потребляет обычно 850 г O₂/сут и выдыхает около 1 кг CO₂/сут. В космическом движении кислород производится электролизом, который расщепляет воду на O₂ и H₂. Если используется адсорбция на гидроксидах металлов для извлечения выдыхаемого CO₂, то для шести космонавтов потребуется ~2.1 т H₂O/год. Без возврата кислорода через реакцию Сабатье (не используются произведенные H₂ и CO₂), около 2.2 т CO₂ и 233 кг H₂ должны быть выведены с вентгазами в космос. Система MARS конвертирует CO₂ и H₂ в воду и метан. Вторичная конверсия метана (разложение по реакции (9)) требует высокой температуры и тщательно разработанной конструкции реактора, например, с псевдооживленным слоем катализатора. Описываемая система MARS пока не имеет такого реактора, но исследования по получению дополнительного водорода и углерода в контек-

сте утилизации ресурсов непосредственно в процессе уже проведены [83, 84].

Без учета возврата водорода по реакции (9) оптимальная конверсия CO₂ обеспечивается по реакции (8). На каждый выдыхаемый 1 моль CO₂ в среднем требуется 1.168 моль O₂ и 2.236 моль H₂O, чтобы обеспечить кислород для дыхания в кабине. Часть H₂O может быть возвращена по реакции Сабатье, при этом количество возвращенной воды определяется количеством водорода, производимым на борту электролизом. Это обеспечивает конверсию реакции (8), равную 58.4 %, что означает сохранение 1.168 моль H₂O и, соответственно, 1046 кг воды в год для шести космонавтов. Расчеты проведены для идеальной мембраны с конверсией CO₂ 58.4 % при идеальном транспорте CO₂ из трубки. Однако водород, подаваемый в реакционную зону, загруженную катализатором, частично проникает внутрь мембранной трубки, что приводит к его потерям. Непрореагировавший водород вместе с CO₂ и CH₄ выводится из кабины с вентгазами, хотя путем каталитического окисления он может быть возвращен в виде воды. Отношение молярной скорости H₂ в реакционной зоне к скорости воздуха в зоне проницаемости определяется как отношение продувки. Рециркулируемый воздух в кабине с учетом неидеальности мембраны содержит метан (1000 млн⁻¹), что исключает создание взрывоопасных условий при наличии водорода.

Основные характеристики предложенной системы MARS даны в табл. 2. Как видно, мембрана обладает высокой проницаемостью в отношении H₂, CO₂ и H₂O, исключая газы CH₄, CO, N₂. Результаты моделирования показали, что чем больше проницаемость мем-

ТАБЛИЦА 2

Основные параметры и диапазон условий работы системы MARS [75]

Параметр	Номинальное значение	Диапазон
Давление в зоне реакции P^F , атм	1.07	–
Давление в зоне проницаемости P^P , атм	1.00	–
Температура реактора T , °С	250	–
Скорость потока воздуха F_0^P , м ³ /ч	180	–
Проницаемость CO ₂ , м ³ /(м ² ·бар·ч)	1.2	0.8–5.0
Сепарационный фактор:		
CO ₂ /H ₂	5.0	–
H ₂ /CH ₄	60.0	–
H ₂ /H ₂ O	1.0	–
H ₂ /N ₂	79.4	–
H ₂ /O ₂	84.9	–
Концентрация в зоне проницаемости, млн ⁻¹ :		
CO ₂	5000	3000–5000
CH ₄	1000	
H ₂ O	8000	
Концентрация H ₂ O в воздухе, млн ⁻¹	8000	
Плотность катализатора ρ_c , г/м ³	$1.18 \cdot 10^6$	
Длина мембраны L , м	1.0	
Внутренний диаметр мембраны D_i , м	0.0035	
Внешний диаметр мембраны D_o , м	0.0057	
Площадь поперечного сечения A^F , м	0.14	
Порозность слоя	0.515	

брана, тем меньше должна быть ее площадь, но тем большее количество катализатора необходимо для переработки CO₂. Повышение концентрации CO₂ в кабине имеет положительный эффект, так как CO₂ в этом случае легче удалять через мембрану. Рассмотренная в данной работе MARS-система была использована для определения пригодности реакционной сепарации в системе жизнеобеспечения для космических приложений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Каталитическое производство водорода для топливных элементов с одновременным извлечением углекислого газа из реакционной среды обладает рядом преимуществ над традиционной схемой получения водорода. Использование технологии АКК позволяет в одну стадию получить водород с чистотой

95.5–99.999 %, при этом степень превращения исходного сырья выше термодинамически равновесной величины. Термическая эффективность процесса АКК выше по сравнению с таковой для стандартного процесса (79 и 71 % соответственно). Для генерации водорода в настоящее время в основном применяется природный газ. При использовании CaO-хемосорбента достигается степень превращения CH₄ 93 %, при извлечении 85 % углерода и более 90 % водорода.

Реакторы получения водорода абсорбционно-каталитической конверсией мало отличаются от традиционных аппаратов конверсии. Схемы технологии очистки водородсодержащего газа от примесей, как и катализаторы конверсии, также хорошо разработаны. Основные проблемы, связанные с использованием технологии АКК, состоят в разработке эффективных сорбентов CO₂, в определении влияния циклических условий на активность

катализаторов. В настоящее время ведутся интенсивные исследования на лабораторном уровне адсорбционных реакторов и процессов получения в них водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Мордкович В. З. // *Химия и жизнь*. 2006. № 5. С. 8.
- 2 // *Химия и бизнес*. 2004. № 3. Вып. 61. С. 63.
- 3 Sircar S. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. Vol. 41, No. 6. P. 1389.
- 4 Harrison D. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. Vol. 47. P. 6486.
- 5 Lindborg H., Jakobsen H. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. Vol. 48. P. 1332.
- 6 Rostrup-Nielsen J. R. *Catalytic Steam Reforming. // Catalysis – Science and Technology. / J. R. Anderson, M. Boudart (Eds). Berlin: Akademie-Verlag, 1984. Vol. 5. P. 280.*
- 7 Пат. США № 1938202, 1933.
- 8 Пат. США № 3108857, 1963.
- 9 Hufton J.R., Mayorga S., Sircar S. // *Separations*. 1999. Vol. 45, No. 2. P. 248.
- 10 Ding Y., Alpay E. // *Chem. Eng. Sci.* 2000. Vol. 55. P. 3929.
- 11 Ortiz A., Harrison D. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. Vol. 40, No. 23. P. 5102.
- 12 Waldron W. E., Hufton J. R., Sircar S. // *AIChE J.* 2001. Vol. 47, No. 6. P. 1477.
- 13 Yong Z., Rodrigues A. // *Adsorpt. Sci. Technol.* 2001. Vol. 19, No. 8. P. 655.
- 14 Yong Z., Mata V., Rodrigues A. // *Adsorpt. Purific. Technol.* 2002. Vol. 26. P. 195.
- 15 Xiu G.-H., Li P., Rodrigues A. // *Chem. Eng. Sci.* 2003. Vol. 58. P. 3425.
- 16 Yi K., Harrison D. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. Vol. 44, No. 6. P. 1665.
- 17 Wang Y., Rodrigues A. // *Fuel*. 2005. Vol. 84, No. 14–15. P. 1778.
- 18 Okunev A., Lysikov A., Trukhan S., Zudin V. // *Int. Hydrogen Congress and Exhibition IHEC, Istanbul, Turkey, 2005. P. 2005.*
- 19 Lysikov A., Trukhan S., Okunev A. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2008. Vol. 33. P. 3061.
- 20 О водородной энергии – вечном топливе. Меморандум столетия. Международная ассоциация водородной энергии. // *Альтернативная энергетика и экология*. 2009. Т. 4. С. 114.
- 21 Ahmed S., Krumpelt M. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2001. Vol. 26. P. 291.
- 22 Пат. США № 6713040B2, 2004.
- 23 Asprey S. P., Wojciechowski B. W., Peppley B. A. // *Appl. Catal. A: Gen.* 1999. Vol. 179. P. 51.
- 24 Amphlett J. C., Mann R. F., Peppley B. A. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1996. Vol. 21, No. 8. P. 673.
- 25 Peppley B. A., Amphlett J. C., Keams L. M., Mann R. F. // *Appl. Catal. A: Gen.* 179. 1999. P. 21.
- 26 Peppley B. A., Amphlett J. C., Keams L. M., Mann R. F. // *Appl. Catal. A: Gen.* 179. 1999. P. 31.
- 27 Idem R. O., Bakhshi N. N. // *Chem. Eng. Sci.* 1996. Vol. 51, No. 14. P. 3697.
- 28 Лукьянов Б. Н. // *Усп. химии*. 2008. Т. 77, № 11. С. 1065.
- 29 Fatsikostas A. N., Veyrikios X. E. // *J. Catal.* 2004. Vol. 225. P. 439.
- 30 Galvita V. V., Cemin G. L., Belyaev V. D., Yurieva T. M., Sobyenin V. A. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2001. Vol. 220. P. 123.
- 31 Liguras D. K., Goundani K., Veyrikios X. E. // *J. Power Sources*. 2004. Vol. 130. P. 30.
- 32 Comas J., Laborde M., Amadeo N. // *J. Power Sources*. 2004. Vol. 138. P. 61.
- 33 Polychronopoulou K., Fierro J. L. G., Efstathiou A. M. // *J. Catal.* 2004. Vol. 228. P. 417.
- 34 Fukada S., Nakamura N., Monden J. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2004. Vol. 29. P. 619.
- 35 Rample T., Heinzl A., Vogel B. // *J. Power Sources*. 2000. Vol. 86. P. 536.
- 36 Fathi M., Holmen A., Schubert K. // *Chem. Eng. J.* 2004. Vol. 101. P. 93.
- 37 Ziok H. J. // *2nd Int. Workshop on In-Situ CO₂ Removal (ISCR). Germany, Stuttgart : 2005.*
- 38 Nawaz M., Ruby J. // *Proc. of the 26th Conf. on Coal Utilization and Fuel Systems. Coal Technology Association: Clearwater, FL, 2001.*
- 39 Paterson N. A. // *2nd Int. Workshop on In-situ CO₂ Removal (ISCR). Germany, Stuttgart, 2005.*
- 40 Lin S. Y., Suzuki Y., Hatano H., Harada M. // *Energy Conv. Manage.* 2002. Vol. 43. P. 1283.
- 41 Molberg J. C., Doctor R. D. // *20th Annual Pittsburg Coal Conf. Pittsburg, 2003.*
- 42 Stöcker J., Whysale M., Miller G. Q., / *30 Years of PSA Technology for Hydrogen Production. <http://www.uop.com/objects/30yrsPSATechHydPurif.pdf>*
- 43 Brown L. F. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2001. Vol. 26. P. 381.
- 44 Harold M. P., Nair B., Kolios G. // *Chem. Eng. Sci.* 2003. Vol. 58. P. 2551.
- 45 Лукьянов Б. Н. // *Химия уст. разв.* 2007. Т. 15, № 6. P. 625.
- 46 Lukyanov B. N., Andreev D. V., Parmon V. N. // *Chem. Eng. J.* 2009. Vol. 154, No. 1–3. P. 258.
- 47 Mayorga S. G., Hufton J. R., Sircar S., Gaffney T. R. // *Phase I Final Report, DOE/GO/10059-T1, July 1997.*
- 48 Lee K. B., Beaver M. G., Caram H. S., Sircar S. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007. Vol. 46. P. 5003.
- 49 Lee K. B., Beaver M. G., Caram H. S., Sircar S. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. Vol. 47, No. 21. P. 8048.
- 50 А. с. СССР № 465897, 1974.
- 51 А. с. СССР № 111894, 1975.
- 52 Johnsen K., Ryu H. J., Grace J.R., Lim C.J. // *Chem. Eng. Sci.* 2006. Vol. 61. P. 1195.
- 53 Arstad B., Blom R., Bakken E., Dahl I., Jakobsen J. P., Røkke P. // *Energy Proc.* 2009. Vol. 1, No. 1. P. 715.
- 54 Hildenbrand N., Readmen J., Dahl I. M., Blom R. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2006. Vol. 303. P. 131.
- 55 Johnsen K., Grace J. R., Elnashaie S. E. H., Kolbjensen L., Eriksen D. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. Vol. 45. P. 4133.
- 56 Elsner M., Dittrich C., Agar D. W. // *Chem. Eng. Sci.* 2002. Vol. 57. P. 1607.
- 57 Fayyaz B., Harale A., Park B.-G., Liu P. K. T., Sahimi M., Tsotsis T. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. Vol. 44. P. 9398.
- 58 Park B.-Gi, Tsotsis T. T. // *Chem. Eng. Proc.* 2004. Vol. 43. P. 1171.
- 59 Hwang S. // *Korean J. Chem. Sci.* 2001. Vol. 16. P. 775.
- 60 Lim S. Y., Park B.-Gi, Hung F., Sahimi M., Tsotsis T. T. // *Chem. Eng. Sci.* 2002. Vol. 57. P. 4933.
- 61 Park B.-Gi., Ravi-Kumar V. S., Tsotsis T. T. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998. Vol. 37. P. 1276.
- 62 Nam S. W., Yoon S. P., Ha H. Y., Hong S., Maganyuk A. P. // *Korean J. Chem. Sci.* 2000. Vol. 17. P. 288.
- 63 Saracco G., Specchia V. // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1994. Vol. 36. P. 305.
- 64 Sanchez J., Tsotsis T. T. *Catalytic Membranes and Membrane Reactors. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.*
- 65 Xiu G. H., Li P., Rodrigues A. E. // *Chem. Eng. Res. Des.* 2004. Vol. 82. P. 192.

- 66 Xiu G. H., Li P., Rodrigues A. E. // *Chem. Eng. J.* (Amsterdam, Neth.). 2003. Vol. 95. P. 83.
- 67 Xiu G. H., Soares J. L., Rodrigues A. E. // *AIChE J.* 2002. Vol. 48. P. 817.
- 68 Xiu G. H., Li P., Rodrigues A. E. // *Chem. Eng. Sci.* 2002. Vol. 57. P. 3893.
- 69 Lee D. K., Baek I. H., Yoon W. L. // *Chem. Eng. Sci.* 2004. Vol. 59. P. 931.
- 70 Balasubramanian B., Ortiz L., Kaytakoglu S., Harrison D. P. // *Chem. Eng. Sci.* 1999. Vol. 54. P. 3543.
- 71 Ding H., Alpay E. // *Chem. Eng. Sci.* 2000. Vol. 55. P. 3461.
- 72 Ciora R.J., Fayyaz B., Liu P. K. T., Suwanmenthanond V., Mallada R., Sahimi M., Tsotsis T. T. // *Chem. Eng. Sci.* 2004. Vol. 59. P. 4957.
- 73 Harale A., Hwang H. T., Liu P. K. T., Sahimi M., Tsotsis T. T. // *Chem. Eng. Sci.* 2007. Vol. 62. P. 4126.
- 74 Lila M. M., Finn J. E. Carbon Dioxide Adsorption on 5A Zeolite Designed for CO₂ Removal in Spacecraft Cabins. / NASA/TM-1998-208752, 1998.
- 75 Hwang H. T., Harale A., Liu P. K. T., Sahimi M., Tsotsis T. T. // *J. Membr. Sci.* 2008. Vol. 315. P. 116.
- 76 Vlasenko V. M., Yuzefovich G. E., Rusov M. T. // *Kinet. Catal.* 1961. Vol. 2. P. 525.
- 77 Dew J. M., White R. R., Sliepcevitch C. M. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1955. Vol. 47. P. 140.
- 78 Brooks K. H., Hu J. L., Zhu H. Y., Kee R. J. // *Chem. Eng. Sci.* 2007. Vol. 62. P. 1161.
- 79 Aksoylu A. E., Akin A. N., Onsan Z. I., Trimm D. L. // *Appl. Catal. A: Gen.* 1996. Vol. 145. P. 185.
- 80 Marwood M., Doepper R., Renken A. // *Appl. Catal. A: Gen.* 1997. Vol. 151. P. 223.
- 81 Ohya H., Fun J., Kawamura H., Itih K., Ohashi H., Aihara M., Tanisho S., Negishi Y. // *J. Membr. Sci.* 1997. Vol. 131. P. 237.
- 82 Nishiguchi H., Fukunaga A., Miyashita Y., Ishihara T., Takita Y. // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1998. Vol. 114 (Adv. Chem. Convers. Mitigating Carbon Dioxide). P. 147.
- 83 Venugopal A., Kumar S. N., Ashok J., Prasad D. H., Kumari V. D., Prasad K. B. S., Subrahmanyam M. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2007. Vol. 32. P. 1782.
- 84 Jung J. U., Nam W., Yoon K. J., Han G. Y. // *Korean J. Chem. Eng.* 2007. Vol. 24. P. 674.