

微化工技术研究进展

陈光文

(中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023)

摘要:微化学工程与技术着重研究微时空尺度内的微型设备和并行系统中的过程特征和规律。由于特征尺度的微型化,表(界)面作用增强,传递作用较常规尺度的设备中提高了 2~3 个数量级。开展微化工技术研究旨在增强化工过程安全性、促进过程强化和化工系统小型化,提高能源、资源利用效率,达到节能降耗之目的;其成功开发与应用将对化学化工领域产生重大影响。本文将讨论微化学工程与技术的最新研究进展。

关键词:微化工技术;微型化;微反应器;微混合器;微换热器;过程强化

中图分类号:TQ016;TQ-9

文献标识码:C

文章编号:0253-4320(2007)10-0008-06

Advance and prospect of microchemical engineering and technology

CHEN Guang-wen

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: Microchemical technology is a new direction originating in the early 1990s. This technology focuses on the study of the chemical engineering process properties and principles of the microchemical devices and micro chemical systems. Because of the small dimension of the micro devices, the specific surface area increases, the surface effect is enhanced, and the effect of transportation (flow, heat transfer and mass transfer) lead to a remarkable increase of transfer rates, which exceed those of conventional-sized devices by 2-3 orders of magnitude. The application of microchemical technology can improve greatly the efficiency of systems and diminish their volumes and weights. The application of microchemical technology will make a great effect on the whole field of chemical Engineering. The recent advance on microchemical engineering and technology will be discussed in this paper.

Key words: microchemical technology; miniaturization; microreactor; micromixer; microheater; process intensification

微反应器是指流体流动通道特征尺度在数百微米范围的反应器。微通道内,流体以微米级厚的薄层相互接触,可实现快速微观混合;同时流体与反应器壁间有很大的接触面积,可显著提高换热效率。对由混合、传递控制的反应过程,混合和传质、传热的高度强化能够显著提高反应速率,同时提高反应选择性。通道特征尺度小于火焰传播的临界尺度以及微反应器内的小反应物持有量,因而微反应器具有内在安全性,将其应用于强放热及易燃易爆的反应过程,能显著提高反应过程的安全性,并实现连续生产。由于微反应器结构的模块化,可实现直接放大,推进实验室成果的实用化进程。

微化工技术是 20 世纪 90 年代初兴起的多学科交叉的科技前沿领域,是集微机电系统设计思想和化学化工基本原理于一体,并移植集成电路和微传感器制造技术的一种高新技术,涉及化学、材料、物理、化工、机械、电子、控制学等各种工程技术和学

科。微化学工程着重研究时空特征尺度在数百微米和数百毫秒以内的化工微型设备和并行分布系统的设计、模拟、生产和应用等过程的基本特征和规律。由于微反应技术具有强的传热和传质能力,可大幅度提高反应过程中的资源和能量的利用效率,减小过程系统的体积或提高单位体积的生产能力,实现化工过程强化、微型化和绿色化。微化工技术的发展将会对化学化工领域产生相当的影响^[1-5]。

1 过程强化原理

微化工技术思想源自于常规尺度的传热机理。对于圆管内层流流动,管壁温度维持恒定时,由公式(1)可见,传热系数 h 与管径 d 成反比,即管径越小,传热系数越大;对于圆管内层流流动,组分 A 在管壁处的浓度维持恒定时,传质系数 k_c 与管径成反比(公式(2)),即管径越小,传质系数越大。由于微通道内流动多属层流流动,主要依靠分子扩散实现

收稿日期:2007-09-29

基金项目:国家自然科学基金(20490208, 20676129)、863 计划(2006AA05Z233)和北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室开放基金(KFJJ06-1)共同资助

作者简介:陈光文(1967-),男,博士,研究员,从事微化学工程与技术研究工作,0411-84379031, gwchen@dicp.ac.cn.

流体间混合,公式(3)可知,混合时间 t 与通道尺度平方成正比。通道特征尺寸减小不仅能大大提高比表面积,而且能大大强化过程的传递特性。

$$Nu = hd/k = 3.66 \quad (1)$$

$$Sh = k_c d/D_{AB} = 3.66 \quad (2)$$

$$t = d^2/D_{AB} \quad (3)$$

其中 Nu 为努塞尔数、 Sh 为谢伍德数、 D 为扩散系数。

化工过程中进行的化学反应受传递速率或本征反应动力学控制或两者共同控制。就瞬时和快速反应而论,在传统尺度反应设备内进行,受传递速率控制,而微尺度反应系统内由于传递速率呈数量级提高,因此这类反应过程速率将会大幅度提高;如氧碘化学激光器中的激发态氧发生器(氯气与双氧水碱溶液反应)^[6]、烃类直接氟化^[7]。慢反应主要受本征反应动力学控制,其实现过程强化的关键手段之一在于如何提高本征反应速率,通常可采用提高反应温度、改变工艺操作条件等措施;而中速反应则由传递和反应速率共同作用,也可采取与慢反应过程类似的措施。目前工业应用的烃类硝化反应大多属于中慢速反应过程,反应时间在数十分钟至数小时,在微反应器内可采用绝热硝化并同时改变工艺条件可使反应时间缩短至数秒。因此,从理论上分析几乎所有反应过程皆可实现过程强化。

2 微化学工程与技术发展现状与趋势

20世纪50年代末,著名的物理学家 Richard Feynman 曾预言,微型化是未来科学技术发展方向。

在各种时空尺度内,半个多世纪来的自然科学与工程技术发展的一个重要趋势是微型化,尤其是计算机为代表的信息技术的更新换代和微机电系统(MEMS)的发展已将“微型化”观念渗透到人类生活和工作的各个领域,并对人类文明进程产生重大的影响。

20世纪80年代初,Tuckerman 和 Pease 首次提出了“微通道散热器”的概念,成功地解决了集成电路大规模和超大规模化所面临的“热障”问题。1985年 Swift 等首先研制出用于2种流体热交换的微尺度换热器。20世纪90年代初,“微反应技术”概念就迅速引起发达国家的研究机构和大公司的关注,美国、德国、英国、法国、日本等重要的研究机构、高校以及许多大化工公司(如 DuPont、Bayer、BASF、UOP 等)相继开展了微化学工程与技术的研究。自1997年开始,每年举办一届以“微反应技术”为主题的国际会议;2003年4月召开首届“微通道和小通道”国际会议。

DuPont 公司的中心研究室于1993年利用微电子加工技术制造了首个芯片反应器,用于生产甲基异氰酸甲酯(MIC)和氰氢酸等有毒物质,预计该微反应器可年产18 t MIC。德国政府于2001年批准的微反应技术在工业过程中应用的示范项目(DEMIS™)及欧盟第六框架所实施的 Impulse 计划,旨在加速推进“微反应技术”的实用化进程。日本也非常重视这一技术,日本政府在2000年制定的“国家产业技术战略”中已把微反应器技术列为新的化工技术之一优先加以资助,同时成立国家级的研究

(上接第7页)

- [33] Kano M, Hasebe S. Data-based and model-based blockage diagnosis for stacked microchemical processes[J]. Chem Eng Sci, 2007, 62: 1073 - 1080.
- [34] Stephanopoulos N, Solis E O P, Stephanopoulos G. Nanoscale process systems engineering: Toward molecular factories, synthetic cells, and adaptive devices[J]. AIChE Jour, 2005, 51(7): 1858 - 1869.
- [35] Reed C A. Molecular architectures, accounts of chem[J]. Research, 2005, 38(4): 215 - 216.
- [36] Amaral L A N, Ottino J M. Complex systems and networks: Challenges and opportunities for chemical and biological engineers[J]. Chem Eng Sci, 2004, 59: 1653 - 1666.
- [37] Charpentier J C, McKenna T F. Managing complex systems: Some trends for future of chemical engineering[J]. Chem Eng Sci, 2004, 59: 1617 - 1640.
- [38] Westerhoff H V. Systems biology and silicon cell: Order out of Chaos, Proceedings of 16th ESCAPE and 9th Intern Symp On PSE[C]// Marquardt W, Pantelides C. Amsterdam: Elsevier, 2006: 81 - 93.
- [39] Hosseini M W. Molecular tectonics: From simple tectons to complex molecular networks[J]. Accounts of Chemistry, 2005, 38(4): 313 - 323.
- [40] Kinbara K, Aida T. Toward intelligent molecular machines: Directed moyions of biological and artificial molecules and assemblies[J]. Chem Rev, 2005, 105(4): 1377 - 1400.
- [41] Floudas C A. Research challenges, opportunities and synergism in systems engineering and computational biology[J]. AIChE Jour, 2005, 51(7): 1872 - 1884.
- [42] Li J, Kwauk M. Exploring complex systems in chemical engineering: The multiscale methodology[J]. Chem Eng Sci, 2003, 58(3/4/5/6): 521 - 535.
- [43] 郭慕荪. 化学工程的多层次结构[J]. 中国科学: B 辑化学, 2006, 36(5): 361 - 366.
- [44] Li J, Zhang J, Ge W, et al. Multi-scale methodology for complex systems [J]. Chem Eng Sci, 2004, 59: 1687 - 1700. ■

中心,以推进微反应技术在精细化工及核化工领域的应用。美国则更多的关注于微反应技术在国家安全领域的应用,如微能源和微动力系统、微型化学激光器、星载化工厂等。目前,德国的多家从事微化工技术研究和开发的单位纷纷来中国推广该技术,其目的是瞄准并抢占中国巨大的潜在市场。

中国科学院大连化学物理研究所于 2000 年开展微化工技术研究,并成立微化工技术课题组,同时组建了微加工中心,为开展微化工技术的研究奠定了良好的基础。国内开展与“微化工技术”相关研究的单位还有清华大学^[8-9]、华东理工大学^[10-11]等高校。

3 微尺度通道内的化学反应

目前,微反应器的研究工作主要集中在以下方面^[12-16]:生产过程、能源与环境、化学研究工具、药物开发和生物技术、分析应用等。

3.1 催化剂制备技术

微反应器比表面积大,但比颗粒催化剂仍小 3 个数量级,而且其主体体积小,在构型和尺度方面与传统的反应器有明显差异,因此如何在微反应器内制备高效催化剂是微反应技术能否成功应用的关键技术之一^[17]。由于微反应器内绝对表面积很小,与蜂窝整体催化剂类似,需对基体进行预处理再制备过渡涂层(wash-coating)作为催化活性组分的过渡载体,以提高比表面积,最后在此载体上制备出催化剂。基体预处理可增强同催化剂层的粘附,延长催化剂寿命;对 FeCrAl 材质,可采用阳极氧化、热氧化处理法和化学处理法。催化剂制备方法有溶胶-凝胶、悬浮液、喷涂、浸渍、电泳沉积、电化学沉积和非电解镀层、化学气相沉积和物理气相沉积(阴极喷射、电子束蒸发、激光脉冲沉积)等,也可采用原位接枝或原位聚合将活性组分固定于微通道表面。此外,纳米材料以其“自我修复、更新、置换”等高性能化的表面特性以及酶的专一选择性^[18],将使微型化学化工系统更加高效、可靠。微化工技术与酶和纳米催化技术相结合将是 21 世纪的高新技术的主流之一,将大大促进微化工技术的发展。

3.2 气相反应

强放热反应多为传质控制过程。气-固催化反应通常是一复杂反应过程,因而热量、质量传递性能将会影响转化率和目的产物的选择性。对气相反应研究较多的主要有氧化反应^[19-21](如爆炸极限内的 H_2-O_2 燃烧反应、丙烯部分氧化生成丙烯酸、乙

烯选择氧化制环氧乙烷、醇类氧化脱氢、甲苯选择氧化等),加氢反应^[22]、氨氧化^[23]等。

由于微反应技术固有的优点,在实现燃料电池电动汽车和分散电源所需的氢源系统微型化的进程中将会发挥更大的作用,目前许多研究者多在从事这一技术的研究与开发^[14,24]。PNNL 的研究者^[25]对甲烷、甲醇、辛烷等烃、醇类制氢的反应过程进行研究,所设计的微型燃料处理系统由微通道反应器和微通道换热器组合而成。中国科学院大连化学物理研究所也开展了燃料电池氢源系统微型化技术的研究^[26-28],微通道反应器中甲醇氧化重整和 CO 选择氧化反应在空速分别为 $180\ 000\ h^{-1}$ 和 $500\ 000\ h^{-1}$ 条件下转化率接近 100%,显示出微通道反应器超强的传热、传质能力。

微反应器还可用于某些有毒害物质的现场生产。DuPont 公司等研究了微通道反应器内的乙酰胺(methylformamide, MFA)氧化制甲基异氰酸甲酯反应,该反应是一个剧毒的高温强放热催化反应过程。由于微反应器的体积小,在进行毒害物质的现场生产时,即使发生事故,所能泄露的有毒物质的量也很少,因此系统具有内在的安全性。

由于微反应器具有良好的传递性能,还可由于进行强放热反应的本征动力学研究,以及组合化学如催化剂、材料、药物等的高通量筛选^[16,29]。

3.3 气-液反应

微反应器具有良好传递性能,且主体体积小与内在安全性,可实现强放热(吸热)反应、受传质控制的反应、易爆和有毒物质的现场生产等过程的连续操作。目前所开展的反应主要有芳环化合物的直接氟化、液相加氢、硝化、气-液吸收。

芳环化合物的直接氟化是一个强放热、易爆炸的反应过程。Janisch 等^[30]采用微鼓泡塔和微降膜反应器进行甲苯的直接氟化实验。由于液体在壁面形成数十微米厚的液膜,气-液相界面积相当大,微鼓泡塔中的气-液流型可能为弹状流和环状流,比表面积高达 $14\ 800\ m^2/m^3$;降膜微反应器可高达 $27\ 000\ m^2/m^3$,比常规的实验室鼓泡塔和工业反应器高一两个数量级;收率和选择性大于实验室常规反应器评价结果,而完成反应所需时间由几小时缩短为几秒。Löebbecke 等^[31]采用 N_2O_5 作硝化剂,开展了芳烃硝化反应的研究,结果显示在微反应器内的硝化反应可于室温下进行,而常规反应器需在 $-80\sim -20\ ^\circ C$ 下进行。由于微反应器的优良传递性能和混合效果,可精确控制反应物与产物的停留时

间,因此能有效抑制副反应,从而使定向硝化成为可能。

3.4 液-液反应

液-液微反应器可实现流体间快速高效混合,并有很高的传热和传质能力,可实现液-液反应的优化操作。研究工作主要包括硝化反应^[32]、液-液萃取(核燃料后处理^[33])、乳状液生产、纳米粒子合成^[34]、高通量筛选、电化学微反应器、光化学反应、电渗流驱动的液相微反应等过程。在生化分析、精细化工等领域呈现出良好的潜在发展趋势。

4 微化工系统的放大与集成

微化工系统最主要的特征之一——易于并行放大(numbering-up,或称数量放大,即通过设备单元并联)。放大主要有2种途径:内部放大和外部放大。内部放大包括具有多通道和多尺度结构的单元芯片、单元芯片集成组装成单元器件;外部放大则由多个单元器件并行组装成微化工系统。由于微化工系统内存在多尺度结构,因此并行放大需要研究各控制参量的非均匀分布及其控制对系统整体行为的影响,着重解决因并行放大而引入的设备尺度与微时空尺度之间的相互作用机制以及对传质、反应乃至系统整体行为的影响规律,建立微化工系统并行放大的基本原理^[35]。

5 国内研究工作进展

中国科学院大连化学物理研究所于2000年开展了微化学工程领域的基础与应用研究,在化工过程强化与化工设备微型化等方面取得了具有国际影响的一些成果^[14,36]。经过6年多发展,已形成了集微加工技术平台、微化学工程与技术的基础研究及应用开发于一体的完整的研发体系。在微通道换热器和微通道反应器的设计、制造、封装以及传递和反应等方面做了大量卓有成效的研究^[37-45],为微化工系统的设计、工程放大等提供坚实的基础。

5.1 微型氢源系统

质子交换膜燃料电池(PEMFC)是未来电动汽车、潜艇的最佳候选电源,且在移动式电源、家用电站、水下机器人、航空航天等方面有广阔应用前景。氢源技术是质子交换膜燃料电池技术商业化的瓶颈之一。由于目前氢气储存、输送、分配及加注等环节尚存在诸多技术难点,因而无法满足各种规模的燃料电池对分散氢源的需求。而以醇类、烃类等富氢燃料通过重整的方式移动或现场制氢为燃料电池提

供氢源具有能量密度大、能量转换效率高、容易运输和携带等特点,在经济性和安全性方面也具有优势,是近期乃至中期最现实的燃料电池氢源载体之一。氢源技术实用化的根本前提是氢源系统必须实现微型化。

大连化学物理研究所开发了千瓦级质子交换膜燃料电池用的微型氢源系统。系统集成有甲醇氧化重整、CO选择氧化、催化燃烧/原料汽化、微换热等子系统。研制成高性能的甲醇氧化重整催化剂,因此该系统无需CO水气变换子系统。该系统具有启动快、CO含量低、比功率高(1.0 kW/L)等优点,可稳定供氢1.0 m³/h,重整气(干气)中H₂体积分数高于55%,CO质量分数低于25 × 10⁻⁶。目前已有产品提供给高校作为微化学工程与技术的教学演示实验使用。千瓦级甲醇重整微型氢源系统的成功研制,为我国氢能及燃料电池技术多元化发展奠定了重要技术基础。

5.2 微混合技术

许多化工过程为强放热快速反应过程,主要受传热和传质过程控制。利用微混合技术的快速高效混合特性,可以实现过程强化和微型化。大连化学物理研究所微化工技术组开展了单微通道内的流动、混合、传质等,多通道的多尺度结构和流体均布技术的设计及微混合系统的放大与集成、制造与封装等基础与应用基础研究。2007年9月研制成的10万t/a的用于液-液(液氨稀释)混合、气-液(氨气吸收)混合过程的微混合系统成功地进行了工业生产规模试运行(图1)。微混合系统具有无振动、低噪音,混合、换热效果好、操作稳定等现有工艺所无可比拟的优越性,其中换热器体积较传统换热器小2个数量级。该项目的成功实现工业应用,必将促进微反应技术在新的化工过程的推广应用。

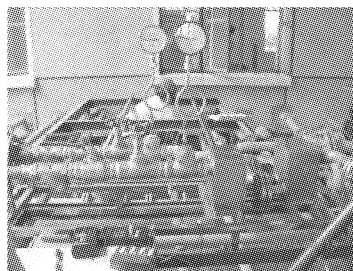


图1 10万t/a规模微混合系统工业试验

5.3 芳烃硝化反应

化学工业中的许多反应过程为强放热,普遍存在爆炸危险。我国化学工业由于技术和装备落后,

特别是在设备放大和过程调控方面存在许多问题,化工生产过程安全性较差。2005 年吉林石化分公司双苯厂“11·13”爆炸及其所引发的松花江重大水污染就是一起沉痛的悲剧事件。

有机物硝化是一强放热快速反应,若生成热量不及时移出体系,极易引起爆炸。传统硝化反应常在带冷却夹套的搅拌釜式反应器内进行,换热面积小,传热速率有限,只能通过降低反应速率以避免因热量积累而导致反应失控,因而反应釜体积大、反应时间长,如氯苯硝化制二硝基氯苯的反应时间需 6~16 h。中国科学院大连化学物理研究所利用微反应器所具有的高效传热、传质能力,进行二硝基氯苯和二硝基甲苯的合成实验,硝化反应时间仅小于 5 s,可实现该反应过程强化和微型化。

5.4 纳米材料合成

清华大学化学工程联合国家重点实验室借鉴膜乳化技术,按多个微通道串并原理,设计了膜分散式微结构混合器,开展了均相及非均相(液-液、气-液)体系的微尺度混合与分散、微尺度传质及微反应过程的应用基础研究。2005 年成功开发了万吨级的膜分散微结构反应器制备单分散纳米碳酸钙的工业装置。

6 微化工技术发展突破口、目标和前景

由于微化工技术的研究初期主要在高校和科研机构的实验室研究,产业界虽有关注但介入不多,因此对微化工系统的放大和集成技术的研究机会少,大大减缓了微反应技术的实用化进程。经过 10 多年的研发与宣传推广工作,目前微化工技术已处于应用前夜。国内开展微化工技术的研究时间短,若能在研究初期就与产业界合作,可以加速微化工技术的产业化进程,在过程放大和系统集成方面积累经验,形成具有自主知识产权的专利技术。

微化工技术最有希望的应用领域主要包括空间探索等国家安全以及传统化工技术的更新换代。前者如火星“化工厂”、微型核反应堆(高效传热、高效燃料后处理技术)、微型化学激光器、微推进器、高能炸药的安全生产等;化工过程则包括高效传热传质设备(微混合器、微换热器、微热泵、微分离器等)、精细高值化工产品(尤其是强放热、易燃易爆过程、危险品生产等,如直接氟化、硝化等)、材料高通量制备(催化材料、纳米材料、功能材料等)、微型氢源和燃料电池(车载系统)、微型化集成技术(反应、换热、分离高度集成)、新一代半导体等器件的冷却技术以及

基于微反应技术的新过程开发与应用。

微化工技术难点包括微反应系统的结构设计、制造、装配、密封技术、参数测量技术(无接触测量技术)、系统自动控制技术、催化剂的壁载或填充技术、微反应器防腐技术等。因此需大力加强微化学工程与技术的基础与应用基础研究:微尺度化工系统中的表面和界面现象,微尺度系统中的流动、传热、混合和传质特征,微时空尺度下的化学反应行为和特征规律,微时空尺度化学反应过程的动力学研究以及催化剂工程化技术;微反应芯片表面处理技术(耐腐蚀性),微尺度化学反应系统的优化、集成及其过程模拟和并行放大规律,微化工设备的结构优化和标准化设计,微化工设备接口标准化设计,微化工设备的先进制造与封装技术,微反应器件的使用性能和使用寿命评价标准。为微化工系统的设计开发提供理论依据,同时也将推进微尺度化学工程理论的发展。

21 世纪的化学工业,面临着前所未有的机遇和挑战。微化工技术的成功开发与应用将会改变现有化工设备的性能、体积、能耗和物耗,并会极大地拓宽它的应用面,将是现有化工技术和设备制造的一项重大突破,也将对整个化学化工领域产生重大影响。

参考文献

- [1] 陈光文,袁权.微化工技术[J].化工学报,2003,54(4):427-439.
- [2] Jensen K F. Microreaction engineering is small better? [J]. Chem Eng Sci, 2001, 56(2):293-303.
- [3] Wegeng R S, Drost M K, Brenchley D L. Process intensification through miniaturization of chemical and thermal systems in the 21st century [C]// Proc 3rd Int Conf Microreaction Technology (IMRET3). Berlin: Springer, 2000:2-13.
- [4] Ehrfeld W, Hessel V, Löwe H. Microreactors: New Technology for Modern Chemistry [M]. London: Wiley-vch, 2000.
- [5] Service R F. Miniaturization puts chemical plant where you want them [J]. Science, 1998, 282:400.
- [6] Wilhite B A, Gong Y F, Jensen K F. Design of a MEMS-based microchemical oxygen iodine laser (COIL) system [J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 2004, 40(8):1041-1055.
- [7] Sandford G. Elemental fluorine in organic chemistry (1997-2006) [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2007, 128(2):90-104.
- [8] Li S W, Xu J H, Wang Y J, et al. Mesomixing scale controlling and its effect on micromixing performance [J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62(13):3620-3626.
- [9] 骆广生,徐建鸿,李少伟,等.微结构设备内液-液两相流行为研究及其进展[J].现代化工,2006,26(3):19-23.

- [10] Wu W, Qian G, Zhou X G, *et al.* Peroxidation of methyl ethyl ketone in a microchannel reactor[J]. *Chemical Engineering Science*, 2007, 62(18/19/20): 5127 - 5132.
- [11] 涂善东, 周幅彦, 于新海. 化学机械系统的微小化与节能[J]. *化工进展*, 2007, 26(2): 253 - 261.
- [12] Jähnisch K, Hessel V, Lowe H, *et al.* Chemistry in Microstructured Reactors[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(4): 406 - 446.
- [13] Mason B P, Price K E, Steinbacher J L, *et al.* Greener approaches to organic synthesis using microreactor technology [J]. *Chemical Review*, 2007, 107(6): 2300 - 2318.
- [14] Holladay J D, Wang Y, Jones E. Review of developments in portable hydrogen production using microreactor technology[J]. *Chemical Reviews*, 2004, 104(10): 4767 - 4789.
- [15] Jaramillo T F, Ivanovskaya A, McFarland E W. High throughput screening system for catalytic hydrogen-producing materials [J]. *J Comb Chem*, 2002(4): 17 - 22.
- [16] Weigl B H, Bardell R L, Cabrera C R. Lab-on-a-chip for drug development[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2003, 55(3): 349 - 377.
- [17] Meille V. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces [J]. *Applied Catalysis A-General*, 2006, 315: 1 - 17.
- [18] Kanno K, Fujii M. Microreactor: New device for organic and enzymatic synthesis[J]. *Journal of Synthetic Organic Chemistry Japan*, 2002, 60(7): 701 - 707.
- [19] 曹彬, 陈光文, 袁权. 微通道反应器内氢气催化燃烧[J]. *化工学报*, 2004, 55(1): 42 - 47.
- [20] Hönicke D. Microchemical reactors for heterogeneously catalyzed reactions[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1999, 122, 47 - 62.
- [21] Ge H, Chen G W, Yuan Q, *et al.* Gas phase partial oxidation of toluene over modified V_2O_5/TiO_2 catalysts in a microreactor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 127(1/2/3): 39 - 46.
- [22] Tadepalli S, Halder R, Lawal A. Catalytic hydrogenation of *o*-nitroanisole in a microreactor: Reactor performance and kinetic studies [J]. *Chemical Engineering Science*, 2007, 62(10): 2663 - 2678.
- [23] Rebrov E V, de Croon M H J M, Schouten J C. Development of the kinetic model of platinum catalyzed ammonia oxidation in a microreactor [J]. *Chem Eng J*, 2002, 90: 61 - 76.
- [24] Seo D J, Yoon W L, Yoon Y G, *et al.* Development of a micro fuel processor for PEMFCs [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 50(2/3): 719 - 723.
- [25] Tonkovich A Y, Jimenez D M, Zilka J L, *et al.* Microchannel chemical reactors for fuel processing[C]// *Proc 2nd Int Conf Microreaction Technology*, AIChE, New Orleans, USA, 1998: 45 - 53.
- [26] Chen G W, Li S L, Yuan Q. CO selective oxidation in a microchannel reactor for PEM fuel cell[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2004, 101(1/2/3): 101 - 106.
- [27] Chen G W, Li S L, Yuan Q. Pd-Zn/Cu-Zn-Al catalysts prepared for methanol oxidation reforming in microchannel reactors[J]. *Catalysis Today*, 2007, 120(1): 63 - 70.
- [28] 曹卫强, 陈光文, 初建胜, 等. 甲醇水蒸气重整催化剂 Cr_2O_3-ZnO 的制备及其催化性能[J]. *催化学报*, 2006, 27(10): 895 - 898.
- [29] Ajmera S K, Delattre C, Schmidt M A, *et al.* Microreactors for measuring catalyst activity and determining reaction kinetics, in *Science and Technology in Catalysis 2002* [M]. Kodansha Ltd: Tokyo. 2003: 97 - 102.
- [30] Jähnisch K, Baerns M, Hessel V, *et al.* Direct fluorination of toluene using elemental fluorine in gas/liquid microreactors[J]. *J Fluorine Chemistry*, 2000, 105(1): 117 - 128.
- [31] Antes J, Türcke T, Kerth J, *et al.* Investigation, analysis and optimization of exothermic nitrations in microreactor processes [C] // *Proc 5th Int Conf Microreaction Technology (IMRET5)*, Strasbourg, France, Springer-Verlag, Berlin, 2001: 446 - 453.
- [32] Burns J R, Ramshaw C. A microreactor for the nitration of benzene and toluene[J]. *Chemical Engineering Communications*, 2002, 189(12): 1611 - 1628.
- [33] Hotokezaka H, Tokeshi M, Harada M, *et al.* Development of the innovative nuclide separation system for high-level radioactive waste using microchannel chip-extraction behavior of metal ions from aqueous phase to organic phase in microchannel[J]. *Progress in Nuclear Energy*, 2005, SI 47(1/2/3/4): 439 - 447.
- [34] Wang H Z, Li X Y, Uehara M, *et al.* Continuous synthesis of CdSe-ZnS composite nanoparticles in a microfluidic reactor[J]. *Chemical Communications*, 2004(1): 48 - 49.
- [35] Hessel V, Lowe H. Microchemical engineering-components, plant concepts user acceptance[J]. *Chem Eng Technol*, 2003, 26(1): 13 - 24; 26(4): 391 - 408; 26(5): 531 - 544.
- [36] Tsouris C, Porcelli J V. Process intensification-Has its time finally come? [J]. *Chemical Engineering Progress*, 2003, 99(10): 50 - 55.
- [37] Zhao Y C, Chen G W, Yuan Q. Liquid-liquid two-phase flow patterns in a rectangular microchannel[J]. *AIChE Journal*, 2006, 52(12): 4052 - 4060.
- [38] 曹彬, 陈光文, 袁权. 逆流式微通道换热器设计与操作特性分析[J]. *化工学报*, 2005, 56(5): 774 - 778.
- [39] Chen G W, Li S L, Jiao F J, *et al.* Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over $TiO_2-\gamma-Al_2O_3$ catalysts in microchannel reactors [J]. *Catalysis Today*, 2007, 125(1/2): 111 - 119.
- [40] Yue J, Chen G W, Yuan Q, *et al.* Hydrodynamics and mass transfer characteristics in gas-liquid flow through a rectangular microchannel [J]. *Chemical Engineering Science*, 2007, 62(7): 2096 - 2108.
- [41] 乐军, 陈光文, 袁权, 等. 微通道内气-液传质研究[J]. *化工学报*, 2006, 57(6): 1296 - 1303.
- [42] 赵玉潮, 应盈, 陈光文, 等. T型微混合器内的混合特性[J]. *化工学报*, 2006, 57(8): 1884 - 1890.
- [43] 葛皓, 陈光文, 袁权, 等. 微反应器内甲苯气固催化氧化反应动力学[J]. *化工学报*, 2007, 58(8): 1967 - 1972.
- [44] 李淑莲, 陈光文, 李恒强. 甲醇自热重整制氢 $Cu-ZnO/Al_2O_3$ 催化剂[J]. *催化学报*, 2004, 25(12): 979 - 982.
- [45] 陈光文, 李淑莲, 袁权, 等. 钾助剂对 Rh/Al_2O_3 催化富氢条件下 CO 选择氧化反应性能的影响[J]. *催化学报*, 2005, 26(9): 809 - 814. ■