

海外纵横

欧洲微反应器技术的发展与应用现状

刘 涛

(拜耳技术工程(上海)有限公司工艺开发部,上海 201507)

摘要:介绍了近年来欧洲微反应器技术的发展,简单总结了它在实验研究与工业生产中的应用,并阐述了这一技术的发展方向;研制新的微反应器模块以拓展其适用范围;开发新的基于微反应器技术的生产工艺,使它在工业生产尤其是小规模生产中得到更多的应用。

关键词:微反应器;过程强化;模块化;小规模生产;欧洲;发展

中图分类号:TQ052

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2007)10-0066-03

Development of microreactor technology and application in Europe

LIU Tao

(Bayer Technology and Engineering (Shanghai) Co. Ltd., Shanghai 201507, China)

Abstract: The recent development of microreactor technology in Europe is introduced, and its application in lab research and industrial production is summarized. Two development prospects of the technology are pointed out: ① Invention of new microreactor modules will expand its application; ② Development of new production processes based on the microreactor technology will promote its application in commercial production, especially in small-scale production.

Key words: microreactor; process intensification; modular; small-scale production; Europe; development

微反应器技术也被称为微化工技术,是现代化工技术一个极其重要的发展方向。同传统化工技术相同,微反应器技术也使用反应器、混合器、换热器等单元组件,但是与传统化工装置相比,微反应装置的流体通道尺寸非常小(通常为 $10 \sim 300 \mu\text{m}$),比表面积非常大(可达 $10\,000 \sim 50\,000 \text{ m}^2/\text{m}^3$),因此在这些微结构装置中可实现反应物料的瞬间混合和对反应温度的精确控制。利用微反应器技术,化学工程师可以开发新的生产工艺,实现对反应过程的精确控制,获得更高的反应收率和选择性,实现反应过程的连续化和自动化。此外,微反应器技术消除了过程的放大效应,小试工艺的最佳反应条件可以直接用于工业生产,从而大大缩短了工艺研发时间^[1]。

在过去的 10~15 年中,微反应技术发展非常迅速。随着该技术的进步与成熟,它在工艺开发乃至商业化生产中正得到日益广泛的应用^[2-6]。从世界范围来讲,欧洲的微反应器技术,尤其是德国的微反应器技术最为先进^[2-3]。本文将对近年来微反应器技术在欧洲的发展与应用现状做一简单的介绍,希望能对微反应器技术在中国的推广与发展有所帮助。

1 微反应器技术与设备

据不完全统计,目前世界上已有 30 多家微反应器技术与设备供应商,其中欧洲公司占了约 60%^[2-3]。表 1 列出了欧洲几家有代表性的微反应器技术供应商和它们所提供的微反应系统。这些系统各有特点,代表了当前微反应器设计与制造的先进水平和发展方向。

表 1 欧洲微反应供应商及其微反应系统

供应商	微反应系统
德国 Ehrfeld Mikrotechnik BTS 公司	模块化微反应系统
德国美茵兹微技术研究所(IMM, Institute of Microtechnique Mainz)	微反应器
德国西门子(Siemens)公司	Siprocess 微工艺系统
法国康宁(Corning)公司	Mini-lab 系统
英国 Syrris 公司	AFRICA 系统

Ehrfeld 公司是德国拜耳公司的一家子公司,专门从事微反应器产品的设计制造、工艺开发和应用推广。Ehrfeld 公司可提供模块化设计的微反应器模块。模块化设计使化学工程师可以根据化工过程的

具体要求选用所需的微反应器模块,很方便地组装出用于不同化工过程的微型工厂,来进行小试实验和工业化生产。

根据用途,Ehrfeld公司的微反应器模块可以分为3类:①通用型的模块,如微反应器、微换热器、微混合器等;②特别设计的具有特殊用途的模块,如用于低温反应的低温反应器、用于催化剂筛选的弹仓式反应器、用于微米与纳米颗粒生产的阀式混合器等;③辅助模块,如连接模块、检测与控制模块等。

根据连接方式的不同,Ehrfeld公司的微反应器模块可分为2类:一类是采用管道连接方式的模块,另一类是采用无管道连接方式的模块。当将微反应器模块与传统的化工设备混合使用时,可选择前者,这些模块可以很容易地与传统的化工设备以管道相连接。第2类模块可用于建立整套独立的微反应器生产系统。无管化连接最大限度地消除了反应体系中的死体积,充分利用了微反应器系统换热效率高、混合效果好的优点,提高了反应器系统有效容积的利用率。另外,无管化连接也使微反应器系统的组装与构建更灵活方便,结构更紧凑,所需要的空间更小。

Ehrfeld公司的微反应器模块一般适用压力可达10 MPa,适用温度为 $-20 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 。此外,针对一些特殊用途,Ehrfeld公司也提供以特殊材质制造的模块组件,以适用于更苛刻的工艺条件,如可承受 -100°C 的低温反应器和可承受 650°C 的高温反应器。另外,考虑到微反应器内通道尺寸很小,在反应中可能会有堵塞现象发生,Ehrfeld公司提供的微反应器模块都可以很方便地拆装和清洗。根据处理量的不同,这些模块既可以用于实验室内的小试研究,也可以用于几十到上千吨/年规模的工业化生产。

德国美茵兹微技术研究所是世界上最早从事微反应器技术开发的研究机构之一,已成功开发出了适用于各种化工过程的微反应器组件,可用于小试研究与实际生产。IMM微反应器组件的处理能力从几十到几百升/小时,用户可根据具体的工艺要求选取相应的组件。这些组件相互之间通过管道连接,可以很方便地与传统化工设备混合使用。我国西安惠安公司就有一套中试规模的IMM的微反应器装置用于生产硝化甘油^[4]。

随着人们对微反应器技术的兴趣的增加,越来越多的公司正在加入到微反应器的研究开发中来,许多公司都在推出自己的微反应器系统,这些系统各具特色。例如,在2006年法国康宁公司向市场推

出了他们的微反应器Mini-lab系统,这是一个高度集成的模块化装置,它包括混合、反应、换热等功能模块,所有模块均由玻璃制造。这一系统既可以用于实验室里的工艺研发,也可以用于几十吨/年的小规模生产。康宁公司希望这一系统能够在高端的特殊化学、精细化学和医药化学品生产中得到应用。在2006年西门子公司也推出了他们的微反应器系统——Siprocess。这也是一个集成的模块化系统,Siprocess的一个特点是每个模块都安装了用于测量和控制的电子系统,使得人们对反应过程的控制更加容易、更加精确。

为了满足实验与生产的需要,各种新模块还在不断地被研制出来。由于微反应器还是一项处于快速发展中的新技术,模块的设计制造尚未形成统一标准,各个公司的微反应器系统差异很大。同时也由于微反应器技术尚处于推广普及阶段,市场规模较小,模块的加工制造不能形成大批量生产,这就使得模块的制造成本较高,这在一定程度上阻碍了微反应器技术的普及和应用。不过随着微反应器技术应用的增加,模块的制造成本会逐步降低。

2 微反应器技术的应用

在微反应器技术发展早期,它主要被用于小试研究,包括工艺条件优化、催化剂筛选、反应动力学测定等。目前,微反应器技术已经成为一种高效的筛选技术^[5],这是由于:①微反应器对反应条件的精确控制,使得实验条件的变换更加准确;②微反应过程为连续过程,实验参数的变换更加便捷;③与传统的烧瓶等小试装置相比,微反应器中的反应体积更小,每次实验所需要的反应物料的量很小,使用相同的反应物料,微反应器可以提供更多的信息。

由于微反应器技术所表现出来的优势,近年来它在工业生产上也得到越来越多的应用。据统计,目前已有20多家工厂在使用微反应器技术^[3]。很多欧洲公司和研究机构,尤其是大型的化工和医药公司都在致力于开发和应用于微反应器的新生产工艺^[2-3]。表2所列出的就是文献中所报道的一些有代表性的实例。

在精细化工和药物有机合成中,微反应器技术的应用得到了最为广泛和深入的研究。目前市场上已经有多种成熟的基于微反应器技术的生产工艺。例如,拜耳公司开发的用于低温有机反应的微反应器生产工艺,可以用于生产液晶产品中间体,如二氟甲苯和取代苯硼酸。与传统生产工艺相比,新工艺

具有生产过程连续,反应条件温和,收率高、能耗低,生产安全等优点^[4]。

表 2 微反应技术的应用

应用场合	公司	工业应用
精细化学品 合成	美国 CPC 公司	药物合成(Ciprofloxazin [®])
	荷兰 DSM 公司	里特(Ritter)反应
纳米颗粒 制备	西安惠安公司	硝化甘油
	克莱恩(Clariant)公司	颜料
	拜耳先灵(Scheering)医药公司	复配(Formulations)
日用化学品 和聚合物	拜耳(Bayer)技术服务公司	催化剂
	德固赛(Degussa)集团	环氧丙烷
	西门子子公司	聚丙烯酸酯
	美国 UOP 公司	过氧化氢

近年来,纳米材料的制备也逐渐成为微反应器技术的一个重要应用领域^[1,4]。例如,克莱恩公司已经建立了 1 万 t/a 颜料的微反应生产装置。又如,拜耳公司的研究人员开发了纳米催化剂的微反应器生产工艺。得益于微反应器对反应条件包括反应停留时间的精确控制,他们可以很好地控制纳米材料的形态与粒径分布,连续地生产出粒径分布窄、性能稳定的纳米颗粒。

在其他领域,如大宗化学品以及高分子合成中微反应器技术也得到越来越多的应用。例如,西门子子公司开发了利用微反应器制备聚丙烯酸酯的生产工艺,生产能力达 2 000 t/a^[3-4];UOP 公司建立了用微反应器技术生产过氧化氢的中试装置,并计划建造一个 15 万 t/a 的生产装置^[5];德固赛集团开发了基于微反应器技术的用于环氧丙烷生产的大型微反应器。这个反应器的外观和体积与传统反应器相近,但其内部反应通道却与我们所说的微反应器相同^[3,5]。

当然,微反应器技术也有自身的局限性,并不是所有的化学反应都适合在微反应器中进行^[6]。首先,微反应器的通道尺寸很小,很容易被固体颗粒堵塞;其次微反应器内的体积很小,反应物在其中的停留时间通常很短。如果一个反应具有以下特点,那么微反应器将不是合适的选择:很慢的液-固反应,反应无放热或吸热现象,传统工艺的选择性和收率已经很高的反应。

与之相反,如果一个反应过程具备以下特点,那么微反应器技术将会带来较大改进:快速的液相反

应,强放热或强吸热反应,原有工艺选择性不高的反应。

有研究表明,在精细化工领域只有约 30% 的有机反应过程适于在微反应器中进行^[4],但由于有机反应种类众多,这仍然是一个很大的应用领域。同时,随着具有各种新功能、新特点的微反应器模块被开发出来,微反应器技术的应用范围也正得到拓展。原来无法在微反应器中进行的反应,现在也可以在微反应器中进行了。如 Ehrfeld 公司的弹仓式反应器,就可以用于液-固和气-固反应,它的阀式反应器适合于有固体颗粒产生的反应^[4]。

3 结论与展望

微反应器技术是一种全新的过程强化技术,许多反应过程在微反应器中变得更经济、更快速、更安全、更环保。近年来欧洲微反应器技术得到了快速的发展,许多新模块被研制出来,使得其在工艺研发与商业化生产中正得到越来越多的应用。虽然由于这一技术本身的特点使得它目前只可用于部分的化学反应过程,这一技术仍然具有非常广阔的应用前景。目前,微反应器技术正处于商业化应用的起始阶段,工业生产的应用实例正在增多。随着更多的功能模块和更多的工艺过程被开发出来,这一技术在实际生产中将得到更广泛的应用。

参考文献

- [1] 李斌.微反应器技术在精细化工中的应用[J].精细化工,2006,23(1):1-7.
- [2] Jeremie Bouchaud, Lars Stuibler. Micro reaction in Europe and Asia: status of R&D and industry, applications and markets [C] // Microproducts Breakthrough Institute (MBI), 2004 Micro Nano Breakthrough Conference, Oregon, 2004-07-28.
- [3] Yole Development. Microreaction technologies: microtechnologies for chemical process intensification [R/OL]. 2007-02-28. http://www.yole.fr/pages/An/products/Report_sample/mrt.pdf.
- [4] Mleczko L. Micro reaction technology for small-scale production [C] // Bayer Technology Services, 3rd International Technology Excellence Congress in Process & Pharmaceutical Industry, Shanghai, 2007-04-18.
- [5] Helmut Pennemann, Volker Hessel, Holger Lowe. Chemical microprocess technology: From laboratory-scale to production [J]. Chem Eng Sci, 2004, 59: 4789-4794.
- [6] Roberge D M. Microreactor technology: A revolution for the fine chemical and pharmaceutical industries [J]. Chem Eng Technology, 2005, 28(2): 318-323. ■