

技术进展

编者按:自 20 世纪 90 年代以来,自然科学与工程技术发展的一个重要趋势是向微型化迈进。微化工技术顺应可持续发展与高技术发展需要而产生,并被公认为是化学工程领域的优先发展方向之一。微化工技术着重研究时空特征尺度在数百微米和数百毫秒范围内的微型设备和并行分布系统中的过程特征和规律;微化工系统包括微热、微反应、微分析、微分离等系统,对于以生产为目的的化工过程而言,微热和微反应系统是其核心部分。为促进我国微化工技术研究的进一步发展,本刊编辑部在本期编发了 3 篇有关微反应、微混合和微萃取方面的研究论文:《微反应器研究与应用新进展》、《微混合技术——颗粒材料制备的关键之一》及《微型离心萃取器在萃取工艺实验研究中的应用》,希望引起读者的关注。

——本刊编辑部

微反应器研究与应用新进展

黑瑟尔·沃尔克 勒韦·霍尔格
(美因兹微技术研究所, D-55129 美因兹, 德国)

摘要:近 5 年许多研究和开发活动集中于进行小尺度反应这一未开发领域。着重分析了基于微反应器的生产装置设想的可行性以及它是否是一个理智的选择。侧重介绍了微反应器在热交换、光化学反应和电化学反应、气相/液相反应以及不同种类气相反应等方面的应用实例。指出应采取冷静乐观的态度对待微反应器和微化学工程,它不仅需要现代的加工方法,还特别需要大量的适用知识。

关键词:化学工程;微反应器;微制造技术;热交换;气相/液相反应;气相反应;微结构;微通道

中图分类号:TQ03-39

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)07-0009-08

Recent progress in the research and application of microreactors

Volker Hessel, Löwe Holger

(Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH, D-55129 Mainz, Germany)

Abstract: Over the last five years, many activities have focused on the unexploited field of carrying out reactions on small scales. An important point is the analysis of possible plant concepts for microreactors and whether these are a sensible option. Some applied examples of microreactors for heat transfer, photochemical and electrochemical processing, gas/liquid reaction and various gasphase reactions are introduced emphatically. It is pointed out that we should tackle microreactors and microchemical engineering with sober optimism, which requires besides modern fabrication methods especially considerable knowledge of the proper applications.

Key words: chemical engineering; microreactors; microfabrication techniques; heat exchange; gas/liquid reaction; gas-phase reaction; microstructure; microchannels

刚一接触,会觉得进行微化学反应是一个革命性的想法,化学家和化学工程师对其都较生疏且常常对其有些畏惧。实际上,这一做法从根本上说并不新奇。德国巴斯夫(BASF)公司的 Wörz 引用了 1934 年美国微化学学会成立时关于这一问题的夸张提法:认为“微反应器实际上并不新颖,因为每个毛细管都是一个微反应器”^[1]。然而,这一思想系统的正确发展曾被引向歧路,并不时被纠正,这也是事实。近 5 年左右,许多研究和开发活动集中于进行小尺度反应这一未开发领域。

1 微化学工程——一个奇特的新兴学科

微反应器,更确切地应称为微结构或微通道反应器,包含结构奇特的多种反应器和其他微加工器件,内部结构定义在微小尺寸范围,但现在没有界定明确的尺寸上限和下限,其中包括混合器、吸收器、蒸发器、萃取器等微加工器件。

有时,在术语“微反应器”和所谓的“微全分析系统(μ TAS)”之间并没有明确的界限,这在微混合物中表现得特别明显。而从方法和目的(而不是从手

收稿日期:2004-06-09

作者简介:黑瑟尔·沃尔克(1964-),男,博士,德国美因兹微技术研究所研发部副主任,从事混合与反应技术、过程工程、多相催化及电化学过程等方面的研究, hessel@imm-mainz.de。

段)出发可给出更好的定义,例如可定义为“微反应技术”,或更一般的“微化学加工”等。这样的定义描述了其真正的特征:当使用上述内部尺寸非常小的系统时,将兴趣和知识与化学加工工程所追求增大效益的传统紧密联系起来,但这种联系并不排除吸引新事物,如使一些过程从间歇向连续的转变。所以,在许多场合下提到微反应器时,人们期望的是加工方式的改变与活动范围的变小。另外,“微化学与热系统”(micro chemical and thermal systems, MICRO-CATS)也是描述微反应器作为化学工程发展方向的恰当术语。

微制造技术是整个微化学加工发展的先导;实际上微制造技术与化学工业的不断发展共同促进了微反应器加工技术的发展。该结论源于这样的事实:即微制造可以提供产生微小内部结构设备的可靠的技术基础。其发展的重要特征是不断提高结构的精度,从而为获得极小尺度铺平道路,这可能会引起结构形式和原料的改变,且其可能达到的水平还难以预见。

对于完全依靠许多平行器件的化学工程过程来说,每个微结构的精度是绝对需要保证的。目前的微结构技术如微蚀刻,可实现典型尺寸大于 $10\ \mu\text{m}$ 的结构。只要具有这一能力,在工艺上很重要的化学工艺操作,如微混合就可以实现了。现代微技术为化学器件和生产装置提供了宽泛的微型化程度,已知的微反应器的功能单元、装配系统或整个生产装置的典型特征尺寸范围从纳米级(如催化剂中的小孔)到微米级(如催化剂层的通道)到大尺寸(如类通风厨设备)。如在液/液接触的情形下,微混合器注射喷嘴的宽度直接影响所形成液柱的直径,该直径可以决定液柱破裂后的液滴尺寸。

下文的介绍中,主要侧重微反应器在热交换、气相/液相反应和不同类型气相反应中的应用。而下文中未提到的领域,比如混合、有机合成、分离及其他过程等领域中,微反应器也得到了成功应用。关于后者,读者可参照其他以微化学工程为主题的工艺评论。

2 光化学反应和电化学反应过程用微反应器

至今仍有一些工艺过程在实验室和化工生产中不能很好地实现,对于这些反应过程,微反应器可能有望对这些过程进行重新评价。其中包括电化学反应和光化学反应等。

对于小规模的光化学过程和实验室规模设备,

采用透明的微反应器(如混合反应器)可有利于使薄流体层靠近辐射源。美国麻省理工学院(Massachusetts Institute of Technology, MIT)的研究人员在装有微型紫外灯($\lambda = 366\ \text{nm}$)的耐热玻璃(pyrex)/硅微反应器中,以苯甲酮为反应物合成频哪醇,他们研究了不同流速、停留时间下反应混合物对于紫外光的吸收情况,并与同一混合物在高性能液相色谱中测试的结果进行了比较,结果表明这些紫外光谱是准确的,可用于监测该反应过程^[2]。

德国美因兹微技术研究所(Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH, IMM)研制了一种平行盘片结构的电化学微反应器,该反应器结合了薄层电池技术的优点(在没有电解质的情况下电流效率可达 100%)和微化学过程的优点(如绝热过程、良好的传质)。使用该装置,可以提高由 4-甲氧基甲苯合成对甲氧基苯甲醛反应的选择性^[3]。

3 热交换

3.1 烷烃氯化过程的快速加热

由德国 Axiva 公司进行的烷烃氯化^[4]是利用微反应器的一个成功实例,该实例是以“按需求微型化,而不是尽可能微型化”的原则为基础的。目前仍在使用的管式反应器需要太长的时间才能达到一定的温度,局部最高温度甚至会高于目标温度,产生类似于热点的负面作用。为改善这一问题,IMM 研制了一种由外部加热的单片电路加热模块。该加热模块的微结构盘片是通过湿法化学蚀刻金属箔制造的,这种方法并不昂贵,且可以大规模工业生产。用该模块在给定的外部输入能量下可以将体系快速加热到所需要的温度。

进行该反应仍需要一个普通管式反应器,正如研究人员所预见的那样,这一方面并没有什么工艺改进的工作。而且,相关过程的压力损失和可靠性问题仍有争议。但用这一新旧结合型的微反应装置,转化率约增加 10%,且空时产率可达到 $240 \sim 430\ \text{g}/(\text{h}\cdot\text{L})$ 。

这一过程清楚地表明:应用相对简单(但概念新颖)的手段可以对现有工艺进行显著的改进。

3.2 通过形状复杂的微换热器进行工艺优化

不言而喻,用简单方案解决所面临的全部问题显然是不够的。例如,BASF 公司的维生素前体化学生产过程就主要得益于传热的改进。从理论上考虑,他们认为应该研制一种形状复杂的微换热器,因此在部分重叠盘片的两面都加工有高纵横比的微通

道。除了发展了这种具有大换热面积的精巧通道结构外,他们还研制了一种新的微蚀刻技术。所发展的微反应器首先应用于解决 BASF 公司所关心的过程关键问题。

该问题涉及在绝热条件下反应时间对过程的影响,结果发现将实际反应时间降低到 2 s 并未提高产率。这表明至少在目前选择的温度条件下,该过程实际上是在最佳条件下进行的。由于从前并不了解这一情况,且这些最佳条件并不是深思熟虑后选择的,因此通过利用微反应器可以确定最佳工艺条件^[5]。然而,微反应器还可以为 BASF 做更多的事情。对温度变化与停留时间变化的共同影响的研究表明,还存在比目前已知的更佳的工艺条件。通过这些研究,用 IMM 的微换热反应器,维生素前体的产率提高了 10% ~ 15%。

因此,这一微反应器给出了普通实验室设备所不能得出的生产工艺优化信息。然而,在研究初期,研究目标并不是用这一装置作为生产工具。如此,通过研究得到了重要的经验并节约了较大的成本,表明研制微反应器的花费是值得的^[1]。

3.3 不同装配尺寸的微换热器

德国卡尔斯鲁厄研究中心 (Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, FZK) 的微系统技术研究所 (Institut für Mikroverfahrenstechnik) 对微制造和微换热器的特征已经进行了 10 多年的系统研究。他们研制的几乎所有器件都基于同一制造概念,用一种成型工具进行超精细车削,因此这些装置容易彼此连接。一些错流和逆流微换热器就是按此程序制造的,它们的内部比表面积大,例如,在 1 cm³ 体积中内部比表面积有 150 cm²,相当于 15 000 m²/m³。每种换热器都有不同的装配尺寸,肯定是在生产中应用的,例如,在高达 1 m³/h 的体积流量下,实现了可达 200 kW 的高功率和可达 25 kW/(m²·K) 的高传热系数。

FZK 最近的工作集中在电热模块方面^[6]。采用这类装置实现了快速的温度循环^[7]。工艺的改进结果表明,重整反应可以是这些装置及 FZK 的其他微换热/反应器的一个应用领域^[8-9]。且可以通过使流体暴露于盘片上的成列肋片来实现换热器性能进一步的改善,从而取代大量的微通道。据报道,靠这种新奇的装置在质量流量为 370 kg/h 时,其传热系数可达到 54 kW/(m²·K)。

德国化学工程和生物技术协会 Karl-Winnacker 学院 (Karl-Winnacker-Institut of DECHEMA e. V.) 进行了一项理论研究,旨在考察轴向传热对一个假想模

型装置性能的影响,他们将其基本几何参数设定为与上述换热器相当^[10]。结果表明,在给定的边界条件下,用玻璃作为结构材料是合理的。当采用钢或铜作结构材料时,所传输的热量耗散于微换热器的全部表面上,这与一般的换热器不同。钢或铜的高热导率降低了相应的微装置的效率。与之相反,玻璃换热器得益于 1 W/(m·K) 量级的低热导率,这在微型化操作中是最理想的。

德国 mgt Mikroglass Technik 公司生产的商品化玻璃微换热器的传热系数达到了 4 kW/(m²·K)^[11],比 FZK 的换热器约低 1 个数量级。这种差异的一个可能解释是在玻璃微换热器中流体流动的不均匀性。

3.4 具有射流网络的微换热器

采用精密加工方法可以有效地实现相当于介观尺度通道的换热器。采用这些方法,还可以实现比较复杂的射流构造,例如可以加工出流动流体反复冲撞的具有重叠通道的网络,这可以强化传热效率。这一实用方法有望满足特殊的工业需要。

4 气/液反应器

4.1 微型填充固定床反应器

MIT 研制了气/液/固微反应器,其中普通催化剂粉末被添加到类似于填充柱的微通道中^[12-13],用这种方法获得了较大的内部界面,这一概念被称为微型填充固定床反应器。用于共轭链烯烃的加氢反应,产率高达 100%^[12];用苯甲醇氧化制备苯甲醛得到 70% 的转化率,环己烯加氢得到 10% 的转化率^[13];最近也被用于氟化反应^[14]。特别重要的是该研究小组进行了 10 个固定床反应器排列装置的尝试^[13],特别研制的流体分配结构使气/液流可以实现复杂的均分。

4.2 降膜式微反应器和微型鼓泡柱

IMM 研究气/液接触的目的在于,证实微反应器的设想在技术上是可接受的。其中,有关降膜的尝试,因为良好的传质和传热性能而引起关注。这种性能可以通过使降膜液层的厚度进一步减小并导入微通道而进一步改善,化学和光学测定表明,用该方法可以得到厚度仅 20 μm 的液膜,相当于 20 000 m²/m³ 的传质比表面积^[15]。降膜微反应器的比表面积比目前所有的商用设备(包括可能是最佳系统的冲击喷嘴)约高 1 个数量级。

IMM 的另一微器件即微鼓泡柱,也得到了相似的数据。这种装置中的流体与单个的气/液流有可比性^[16]。在单通道装置中,发现了已知的各种流动

方式,如泡状、嵌条状、环状和喷雾流动等;在多通道装置中,观察到了各个通道出现不同流动方式,这极可能是由于很难使气体和液体流达到均匀分布的结果。

微泡柱和降膜式微反应器已成功用于元素氟对甲苯进行直接氟化反应^[15]。德国柏林 Adlershof 应用化学研究所 (Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e. V., ACA) 进行的跟踪研究表明^[15],与实验室鼓泡柱(有机化合物实验室氟化反应的最常用工具)相比,微泡柱和降膜式微反应器一般获得了更高的转化率和选择性,此外所需的合成时间也大大缩短,比如,当用实验室鼓泡柱实现一个典型的试验方案需要 3 h 时,微鼓泡柱和降膜微反应器完成同样的任务(指合成同样绝对量的产物)仅需 10 min。

5 气相反应器

5.1 加氢反应

德国开姆尼茨工业大学 (Technische Universität Chemnitz) 对催化剂覆盖的 FZK 微反应器中的 *cis*, *trans*, *trans*-1,5,9-环十二碳三烯 (CDT)、1,5-环丁二烯 (COD) 和苯的部分气相加氢进行了详细的研究^[17]。尽管改善传质和传热也是有益的,但是与其他微反应器的研究不同,其研究的主要目的在于催化剂覆盖的微反应器中的精细结构中反应体系很窄的停留时间分布的影响。这一特征与一般的填充固定床的流动行为完全不同,后者总是受不规则“通道”的影响。Wörz 也支持这一基本估计^[1]。一个特别的演示性实验证明,拥有多通道盘片的阵列反应器的选择性转化性能,比将同样的盘片堆积的要好,后者堆积时要切成许多小片并不规则地布置。在其他参数相同的情况下,第一个实验进行规则布置,第二个实验进行不规则的流体导引。通过结构材料铝本身的阳极氧化修饰实现了催化层的多孔性。

5.2 选择性氧化反应

德国 Chemnitz 工业大学用 FZK 微反应器还进行了 1-丁烯选择氧化成马来酸酐^[18]和乙烯选择氧化成环氧乙烷^[19]的研究。在纯氧气氛中进行乙烯选择氧化的结果表明:在微反应器内,该实验在爆炸限内是安全的,并检测到了高达 29% 的产率和约 50% 的选择性。

德国 MPI für Kohlenforschung 进行了相似目的的更广泛的研究^[20]。他们还研究了微反应器中不同氧分压和总压下的乙烯氧化合成,这就要求在反应

装置前面必须应用特别的微混合器。IMM 为此研制了一种特殊的微反应器,该反应器包含一个由微混合器给料的催化剂盘片堆^[21]。采用这一微装置,即使只用多晶银作催化剂(不同于工业上应用的负载催化剂),就可以得到 65% 的选择性和 24% 的转化率。同样地,本来在爆炸限内的混合物,在此则变成了安全的过程^[20]。

5.3 与安全性相关的过程:氢气/氧气反应

德国 MPI für Kohlenforschung 还研究了爆炸极限比乙烯氧化宽得多的反应,即在 FZK 微反应器中使氢气和氧气接触进行反应^[22]。这一反应具有工业意义,例如,如果使用合适的催化剂和稳定的水溶液,该反应能够实现由元素直接产生过氧化氢,而不用通过蒽醌工艺。但是,MPI 工艺采用无选择性催化剂,仅以生成水为目的。结果发现,即使这种极端危险的过程,当在有限空间进行时,或多或少地是无害的,而该过程在其他场合已经发生了许多灾难性的事故。德国斯图加特大学 (University Stuttgart) 用一个特殊研制的微反应器进行了同样的反应,其结果证实了这一结论^[23]。

MPI 的实验得到的水的转化率接近 100%。MPI 还致力于研究各种类型微反应器方法可以达到的反应极限。他们只使用气体进行冷却,结果观察到超过 100℃ 的强温升,在许多其他的微反应器研究中是很不常见的,常常被当作等温操作。在此还不能不提斯图加特大学的一个发现:在微反应器中,尽管存在铂催化剂,但是没能引发氢与氧的反应,这可由硅结构材料具有的良好散热性来解释^[23]。这 2 个结果都表明:用微反应器进行挑战性的反应——没人怀疑 H_2/O_2 反应属于此类反应,需要宽广的知识基础,还需要制作特殊的微反应器。

FZK 和位于德国 Friedrichshafen 的 Astrium 公司合作研制一种燃烧氢气和氧气的微反应器,例如,可在外层空间应用^[24]。针对实际的应用条件,实现了 150 L/h 的生产量,甚至在这样的高流量下也实现了全部转化的安全操作。这一工作的另一值得注意的特征是所使用的模块化反应器组合,其中包括混合器、反应器和换热器等 FZK 标准器件。用这些不同的膜片在生成物中发现了光谱的类型和量都差异很大的产物。

5.4 氮的氧化

MIT 制造的硅微反应器中包含极薄的盖片,因其易碎性被称为膜,在其内侧负载催化剂涂层。在氮氧化过程中,改变膜片的材料和厚度可以有效地

控制反应和热耗散之间的相互影响^[25]。在一膜反应器组合中进行氨氧化反应,结果只观察到 N₂ 和 NO 组分;而在另一种组合中,结果探测到大量的前一情形中根本没有的 N₂O 组分。由于微反应器良好的传热性能,结果观察到了该反应的点火/熄灭变化行为。当系统启动或关闭时,温度呈连续光滑曲线,而没有伴随滞后作用,即出现温度突跃或突降(点火或熄灭)。

5.5 甲醇氧化制甲醛

瑞士洛桑理工学院(EPFL Lausanne)使用基于 MIT 设计的微反应器于 700~900℃ 下由甲醇氧化合成甲醛^[26]。他们在试验前先进行了各种设计形式对温度均匀性、升温速率与冷却速率的影响研究,预期可以得到高达 1 200℃/s 的冷却速度。EPFL 还在另一研究中进行了同样的反应,但却是在钠蒸气存在的情况下采用了不同设计形式的 FZK 微反应器^[27]。

5.6 丙烷的非氧化脱氢

瑞士洛桑理工学院还研究了在含丝状催化剂(直径 3~10 μm)的床层中进行丙烷的非氧化脱氢^[28]。这一研究与膜反应器工艺类似。通过该膜,可以从产品混合物中分离出各组分,结果获得了超过平衡值的转化率。

5.7 周期性过程:异戊二烯氧化和异丙醇脱水

德国埃尔兰根工业大学(TU Erlangen)在一个 IMM 微反应器中进行气相氧化异戊二烯生成柠檬醛的周期性操作,并通过快速改变反应物的浓度试图提高产率^[29]。最初其选择性达到了 25%,虽然这些结果并未超过非周期性过程,不过人们期待周期性的微反应器在安全性和过程控制并最终在停留时间分布方面具有优势。

瑞士洛桑理工学院研究了微反应器中温度的周期性波动^[30],对 IMM 微反应器中异丙醇脱水生成丙烯和二异丙醇的瞬时行为进行了定量分析。

5.8 工业气相研究

在上述主要由大学和研究所进行研究的同时,一些公司对气相反应进行了工业研究,该类研究主要是可行性研究。美国 DuPont^[31]和德国 BASF 公司^[1,32]是这方面的先驱,之后还有德国 Axiva 公司。美国 UOP 公司最近也注意到了这一领域,并从工业角度对促进微反应器进展的主要研究者进行了综述^[33]。

DuPont 公司在内部评价研究的框架内在微反应器中进行了几种反应。其装置由一系列硅盘片组

成^[31],每一盘片作为一个功能单元,例如微换热器和催化室。催化剂以固体颗粒的形式装入,就像一个微小型固定床。在由甲基甲酰胺合成异氰酸甲酯时,获得与工业合成类似的转化率,但其选择性较低^[31]。这种差异据称是由于反应区内温度分布不理想所造成的。

BASF 公司主要采用 FZK 和 IMM 的装置,重复进行了微反应器的系列测试。在一项用普通反应器进行的工业研究中,银催化脱氢反应中使用醇衍生物生产相应的醛,结果出乎预料地发现,选择性明显降低。这是因为人们已经知道用非取代反应物即甲醇生成甲醛时,其性能是第一流的。作为解决这一问题的尝试,决定改变反应器的设计,特别是将目标定为缩短停留时间和改善热量耗散。首先应用的反应器设计是盘状多管反应器,确实只能满足上述两项要求之一^[32]。而目前测试了一种 FZK 微反应器,结果表明它能够满足上述两项要求,并积累了过程优化的重要数据。

发现微反应器中可以达到 96% 的选择性与 55% 的转化率,这表明原则上如果给定上述工艺条件,所开发的用于甲醇衍生物的工艺路线,可以转化为更不稳定的衍生物。然而必须阐明要达到一定生产规模这一做法如何实现,对微反应器的研究并未回答这一问题,但淘汰了不充分的数据。作为一种敏感的分析工具,它能够提供一种有效方法,以便给出可预测的最佳反应器性能。考虑到目前所用的大量开发时间和与之相关的高成本,这对微反应器的应用是一个有说服力的成功实例。

在最近的工作中,BASF 公司采用微反应器系统由胺和醛合成希夫(Schiff)碱,合成 2 位取代的 1,3,4-苯衍生物以及有关的加氢配方^[1]。

5.9 泰勒制催化剂

在气相微反应器应用方面的报道中,越来越多的工作是开发合适的催化剂,其中的一些催化剂被明确地称为泰勒制(taylor-made)催化剂。例如,关于在 TiO₂ 表面上的纳米铂颗粒^[34],特别的 ZSM-5 沸石层^[35],以及用于改变工艺的催化剂^[36]。目前已经认真地进行了工业目的的尝试。

5.10 燃料电池用微重整器

上面提到的许多研究都是探索性的,主要目的在于研究其可行性,涉及这一研究的各个方面。而在专用于重整技术的气相微型或微小型反应器开发方面,目前已进行了工业目的的尝试^[8,36-37]。这是一项复杂的工作,因为氢的形成就包括几个不同的

过程,反应的步骤复杂。此外,要求换热器能够优化能量平衡,液体反应物的使用需要微蒸发器^[38]。而且,还需要进一步降低 CO 含量,使之达到燃料电池可接受的水平,即对这一装置不再有毒性。总而言之,组成一个微重整器通常需要 3~6 个微反应器器件。

节省空间和减小质量是重整器开发中的基本技术目标,在微小型空间仅制造一个或几个器件是不够的。人们已分别进行了长期和多方面的研究,特别是 FZK 的研究小组^[8],美国的 Battelle 与 Richland^[39]和太平洋西北国家研究所(PNNL)^[36-38,40]的研究。FZK 开发的甲醇蒸汽重整反应器,负载有涂覆催化剂的微结构金属薄片,金属薄片被嵌入到 2 个盘状壳体部件之间。PNNL 的研究是使用微反应器进行与能量供应和温度控制有关的机动任务^[37],特别是集中于外层空间和军事用途。外层空间研究的实例是在微反应器中生成燃料,例如对于未来的火星计划,应用 Sabatier 反应和水-气逆变换反应^[41]。

尽管还有许多有待解决的技术问题,微重整器无疑对汽车工业有重要意义,并已经得到关注。为扩展可能的应用领域,已经对可提供远高于或远低于汽车用功率的重整器进行了评估。这包括备用电池,如作为便携式计算机的能源或边远地带的家用能源(独立供应)。已研制的器件包括:用于 50 kW 燃料电池的微蒸发器(体积 0.3 L)^[38];30 W 微加热器(质量 200 g,效率 85%)^[42];以及 10~100 W 便携式能源(基本单元长度 21 cm)^[37]。一个汽车用压缩蒸汽重整反应器(总体积 4 L)中可以达到异辛烷 90% 的转化率并用于 50 kW 燃料电池中^[36]。

5.11 催化剂的筛选

类似地,重整装置的较大商业用途在于固态催化剂的筛选系统^[43]。在这方面,值得一提的是现在已有商用的非微制造的装置。因此该领域专家们就是否确实需要用微反应器筛选催化剂问题上并未取得共识。然而,他们一致认为,如果筛选被不断地推向进步,即使在仅仅二元或三元混合物体系中,所研究的数量也将变得非常大。

另一方面,人们做了大量的努力去制造用于催化剂筛选的特殊微反应器并研究这些系统的特征。例如,对于不同工程概念的系统,研究表明大量的样品可以被快速可靠地测定。不同热源内部反应会引起在多个反应区与目标温度发生偏离,还可能引起多股流体产生不希望的交叉,人们对检测这些现象

给予了关注。对选定的系统,已经证明对数据精度相应的影响不大(还可参考文献[44-45])。

开姆尼茨工业大学研究了一种 IMM 堆叠筛选反应器,该反应器有 35 个催化剂盘片(总体积 10 cm³),每一盘片装载不同的催化剂^[44-45]。安装于机械手上的毛细管被连接到微型反应室中,并用一系列动作从中取样,对 30 次/h 左右的探测行为进行分析。他们已经对甲烷氧化时 Pt/Zr/V(Al₂O₃)系统的活性进行了检测。

MPI 研制了一种多管筛选反应器,其中包括固定床催化剂^[46-47]。其第一代气相反应器为铜制,有 16 个平行通道,用于低温过程;第二代气相反应器为不锈钢制,有 49 个平行通道,可用于 600℃ 或 6.5 MPa 条件下;而具有 29 孔的三相间歇式反应器,可在 200℃ 或 12 MPa 条件下使用;通过气相色谱或高效液相色谱自动取样进行产物分析。随后 IMM 进行了类似的研究,他们研制了一种有 48 个平行组件的结构套件。通过制造后续模块,可以从这种套件制造不同的系统^[48]。经过选择,微结构化浓度测量盘片和微小型固定床可被用作反应室。柏林 Adlershof 应用化学研究所给出了微小型反应室平行操作的进一步可能性^[49],在单块陶瓷的多个平行通道中包含不同涂覆的催化剂。

在 MIT,制造了一种进行动力学研究的错流式微反应器,其中的固定床短而宽^[50]。该装置的主要特征在于力求使床层堆叠不一致的影响最小化。他们的措施为:通过产生压力屏障和通过经由分支喷流的 256 个喷嘴进行精细的配料。这是将微型化技术研究的优点(如绝热、所需样品量少)与普通筛选技术的优点(这里指:对成分已知的催化剂在固定床中进行测量)结合的最佳方法。

美国 Symyx Technologies 公司研制了一种 256 个微通道全部平行的催化剂筛选微反应器,通过微结构化的通道网络,实现了反应孔等速流以及对反应产物的 256 通道平行检测^[51]。这一反应器采用的催化剂被置于石英盘片上的浅孔中,催化剂本身由自动机构用一系列的传统合成路线合成。进行检测时,将反应产物选择性吸收到氧化硅凝胶覆盖的盘片上,随后将选择好的染料喷到此盘片上,然后使该盘片成像。

在微反应器中进行快速筛选并不完全局限于高度平行的方法。由法国里昂电子物理化学高等学校(ESPE-Lyon)的 CNRS-LGPC 实验室提出的用脉冲技术进行的瞬时系列筛选确实是一种行之有效的方

法^[52-53]。多相反应的研究依赖于贵重的过渡金属配合物。由于其复杂的多步骤合成,它通常只在极小量下使用。他们用该方法对多相系统,不论是液/液系统还是气/液系统的催化剂均匀化都进行了研究。脉冲注射使人们能够在合理的产量上(测试频率 500 次/d)仅使用极少量的催化剂(1~2 μmol)。通过其他场合得到的动力学数据知道,用装备了 IMM 微混合器的测试装备得到的结果是有效的。

对于乙醇脱水生成乙烷以及乙醇与乙酸酯化反应的芯片进行了研制,这可以看作对固定多相催化剂筛选研究的第一步^[54]。用硅芯片作为催化剂进行环己烯脱氢的例子也已提出^[55]。

6 结语

过去5年,几乎所有的从事微反应器研究的人员都对其广泛应用持冷静态度,这有益于其进一步发展。很明显,微反应器不是目前解决所有过程的转化率和选择性问题的“万能药”。相反,如果某过程不适合于微反应器,那么就很可能确实得到坏的结果,比如在微反应器中不能充分混合的缓慢多相反应。活跃在这一领域的微型化技术人员,不可避免地要与化学、反应动力学、热力学以及微射流学等的局限和运气作斗争,并去实践这些问题。就好比,如果没有测试课程训练驾驶的话,就是一辆汽车也不能最终制造好。另一方面,工业界对其发展必须要有耐心,给它所需的时间,必须支持它并将其引向正确的方向。如果满足了这两方面的条件,这一技术的全部潜力就会得到发挥。这一过程正在进行,而且人们可能倾向于认为这是不可逆转的。因此,让我们抓住这一新奇的技术,它不仅需要现代的加工方法,还特别需要大量的适用知识,这是对待微反应器的明智态度。

参考文献

- [1] Wörz O. Microreactors as tools in chemical research[A]. In: Proceedings of the 5th International Conference on Microreaction Technology(IMRET 5)[C]. Strasbourg, France, 2001. 377 - 386.
- [2] Lu Hang, Schmidt M A, Jensen K F. [J]. Lab on a Chip, 2001, (1): 22 - 28.
- [3] Löwe H, Ehrfeld W, Küpper M, et al. Electrochemical microreactor: a new approach in microreaction technology[A]. In: Ehrfeld W. Proceedings of the 3rd International Conference on Microreaction Technology(IMRET 3)[C]. Berlin: Springer-Verlag, 2000. 136.
- [4] Bayer Th, Heinichen H, Leiprand I. Using micro heat exchangers as diagnostic tool for the process optimization of a gas phase reaction[A]. In: Knoll P M. Proceedings of the VDE World Microtechnologies Congress(MICRO tec 2000)[C]. Berlin: VDE Verlag, 2000.
- [5] Wörz O, Jäckel K P, Richter Th, et al. [J]. Chemical Engineering & Technology, 2001, 24(2): 138 - 142.
- [6] Brandner J, Fichtner M, Schubert K. Electrically heated microstructure heat exchangers and reactors[A]. In: Ehrfeld W. Proceedings of the 3rd International Conference on Microreaction Technology(IMRET 3)[C]. Berlin: Springer-Verlag, 2000. 607.
- [7] Brandner J, Fichtner M, Schubert K, et al. A new microstructured device for fast temperature cycling for chemical reactions[A]. In: Proceedings of the 5th International Conference on Microreaction Technology(IMRET 5)[C]. Strasbourg, France, 2001.
- [8] Pfeifer P, Fichtner M, Schubert K, et al. Microstructured catalysts for methanol-stream reforming[A]. In: Ehrfeld W. Proceedings of the 3rd International Conference on Microreaction Technology(IMRET 3)[C]. Berlin: Springer-Verlag, 2000. 372.
- [9] Mayer J, Fichtner M, Wolf D, et al. A microstructured reactor for the catalytic partial oxidation of methane to syngas[A]. In: Ehrfeld W. Proceedings of the 3rd International Conference on Microreaction Technology(IMRET 3)[C]. Berlin: Springer-Verlag, 2000. 187.
- [10] Stief T, Langer O U, Schubert K. Numerical investigations on optimal heat conductivity in micro heat exchangers[A]. In: Proceedings of the 4th International Conference on Microreaction Technology(IMRET 4)[C]. Atlanta, USA, 2000. 314.
- [11] Freitag A, Dietrich T R. Glass as a material for microreaction technology[A]. In: Proceedings of the 4th International Conference on Microreaction Technology(IMRET 4)[C]. Atlanta, USA, 2000. 48.
- [12] Losey M W, Schmidt M A, Jensen K F. A micro packed-bed reactor for chemical synthesis[A]. In: Ehrfeld W. Proceedings of the 3rd International Conference on Microreaction Technology(IMRET 3)[C]. Berlin: Springer-Verlag, 2000. 277.
- [13] Losey M W, Isogai S, Schmidt M A, et al. Microfabricated devices for multiphase catalytic process[A]. In: Proceedings of the 4th International Conference on Microreaction Technology(IMRET 4)[C]. Atlanta, USA, 2000. 416.
- [14] de Mas N, Jackman J R, Schmidt M A, et al. Microchemical systems for direct fluorination of aromatics[A]. In: Proceedings of the 5th International Conference on Microreaction Technology(IMRET 5)[C]. Strasbourg, France, 2001.
- [15] Jähnisch K, Baerns M, Hessel V, et al. [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2000, 105(1): 117 - 128.
- [16] Haverkamp V, Emig G, Hessel V, et al. Characterization of a gas/liquid microreactor, the micro bubble column: determination of specific interfacial area[A]. In: Proceedings of the 5th International Conference on Microreaction Technology(IMRET 5)[C]. Strasbourg, France, 2001. 202.
- [17] Dietzsch F, Hönicke D, Fichtner M, et al. The formation of cycloalkenes in the partial gas phase hydrogenation of *c*, *t*, *t*-1, 5, 9-cyclododecatriene, 1,5-cyclooctadiene and benzene in microchannel reactors[A]. In: Proceedings of the 4th International Conference on Microreaction Technology(IMRET 4)[C]. Atlanta, USA, 2000. 89.
- [18] Kah S, Hönicke D. Selective oxidation of 1-butene to malic anhydride comparison of the performance between microchannel reactors and fixed bed reactor[A]. In: Proceedings of the 5th International Conference on Microreaction Technology(IMRET 5)[C]. Strasbourg, France, 2001.
- [19] Kursawe A, Hönicke D. Epoxidation of ethene with pure oxygen as a model reaction for evaluating the performance of microchannel reactors[A]. In: Proceedings of the 4th International Conference on Microreaction Technology(IMRET 4)[C]. Atlanta, USA, 2000. 153.
- [20] Kestenbaum H, Lange de Olivera A, Schmidt W, et al. [J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 2000, 130: 2741 - 2746.

- [21] Richter T, Ehrfeld W, Gebauer K, *et al.* Metallic microreactors: components and integrated systems[A]. In: Ehrfeld W, Rinard I H, Wegeng R S. Process Miniaturization: Topical Conference Preprints of the 2nd International Conference on Microreaction Technology (IMRET 2) [C]. New Orleans, USA: AIChE, 1998. 146.
- [22] Hagendorf U, Janicke M, Schüth F, *et al.* A Pt/Al₂O₃-coated microstructured reactor/heat exchanger for the controlled H₂/O₂ reaction in the explosion regime[A]. In: Ehrfeld W, Rinard I H, Wegeng R S. Process Miniaturization: Topical Conference Preprints of the 2nd International Conference on Microreaction Technology (IMRET 2) [C]. New Orleans, USA: AIChE, 1998. 81.
- [23] Vesper G, Friedrich G, Freygang M, *et al.* A modular microreactor design for high-temperature catalytic oxidation reactions[A]. In: Ehrfeld W. Proceedings of the 3rd International Conference on Microreaction Technology (IMRET 3) [C]. Berlin: Springer-Verlag, 2000. 674.
- [24] Görke O, Haas-Santo K, Schubert K, *et al.* A microstructure reactors system for the controlled oxidation of hydrogen for possible application in space[A]. In: Proceedings of the 5th International Conference on Microreaction Technology (IMRET 5) [C]. Strasbourg, France, 2001. 313 – 321.
- [25] Franz A J, Ajmera S K, Firebaugh S L, *et al.* Expansion of microreactor capabilities through improved thermal management and catalyst deposition[A]. In: Ehrfeld W. Proceedings of the 3rd International Conference on Microreaction Technology (IMRET 3) [C]. Berlin: Springer-Verlag, 2000. 197.
- [26] Alepee C, Vulpescu L P C, Renaud P, *et al.* Microsystems for high temperature gas phase reactions[A]. In: Proceedings of the 4th International Conference on Microreaction Technology (IMRET 4) [C]. Atlanta, USA, 2000. 71.
- [27] Maurer R, Claivaz C, Fichtner M, *et al.* A microstructured reactor system for the methanol dehydrogenation to water-free formaldehyde[A]. In: Proceedings of the 4th International Conference on Microreaction Technology (IMRET 4) [C]. Atlanta, USA, 2000. 100.
- [28] Wolfrath O, Kiwi-Minsker L, Renken A. Filamentous catalytic beds for the design of membrane microreactor[A]. In: Proceedings of the 5th International Conference on Microreaction Technology (IMRET 5) [C]. Strasbourg, France, 2001. 192.
- [29] Walter S, Liauw M. Fast concentration cycling in microchannel reactors [A]. In: Proceedings of the 4th International Conference on Microreaction Technology (IMRET 4) [C]. Atlanta, USA, 2000. 209.
- [30] Rouge A, Renken A. Forced periodic temperature oscillations in microchannel reactors[A]. In: Proceedings of the 5th International Conference on Microreaction Technology (IMRET 5) [C]. Strasbourg, France, 2001. 230.
- [31] Lerou J J, Harold M P, Ryley J, *et al.* Microfabricated mini-chemical systems: technical feasibility[A]. In: Ehrfeld W. Microsystem Technology for Chemical and Biological Microreactors: Papers of the workshop on Microsystem Technology [C]. Weinheim: Verlag Chemie, 1996. Vol. 132. 51.
- [32] Jäckel K P. Microtechnology: application opportunities in the chemical industry[A]. In: Ehrfeld W. Microsystem Technology for Chemical and Biological Microreactors: Papers of the workshop on Microsystem Technology [C]. Weinheim: Verlag Chemie, 1996. Vol. 132. 29.
- [33] Oroskar A R, Van den Busche K, Abdo S F. Intensification in microstructured unit operations: performance comparison between mega and microscale[A]. In: Proceedings of the 5th International Conference on Microreaction Technology (IMRET 5) [C]. Strasbourg, France, 2001. 153.
- [34] Kunz Th, Mohr J, Ruzzu A, *et al.* [J]. *Microsystem Technologies*, 2000, 6(4): 121 – 125.
- [35] Rebrov E V, Seijger B G, Calis H P A, *et al.* Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolites on prefabricated stainless steel microchannels [A]. In: Proceedings of the 4th International Conference on Microreaction Technology (IMRET 4) [C]. Atlanta, USA, 2000. 250.
- [36] Fitzgerald S P, Wegeng R S, Tonkovich A L Y, *et al.* A compact steam reforming reactor for use in an automotive fuel processor[A]. In: Proceedings of the 4th International Conference on Microreaction Technology (IMRET 4) [C]. Atlanta, USA, 2000. 358.
- [37] Daymo E A, Van der Wiel D P, Fitzgerald S P, *et al.* Microchannel fuel processing for man portable power[A]. In: Proceedings of the 4th International Conference on Microreaction Technology (IMRET 4) [C]. Atlanta, USA, 2000. 364.
- [38] Zilka-Marco J, Tonkovich A L Y, LaMont M J, *et al.* Compact microchannel fuel vaporizer for automotive applications[A]. In: Proceedings of the 4th International Conference on Microreaction Technology (IMRET 4) [C]. Atlanta, USA, 2000. 301.
- [39] Jones E, Holaday J, Perry S, *et al.* Sub-watt power using an integrated fuel processor and fuel cell[A]. In: Proceedings of the 5th International Conference on Microreaction Technology (IMRET 5) [C]. Strasbourg, France, 2001.
- [40] Matson D W, Martin P M, Tonkovich A L Y, *et al.* Fabrication of a stainless steel microchannel microcombustor using a lamination process [A]. In: Proceedings of the SPIE Conference vol. 3514: Micromachined Devices and Components IV [C]. Bellingham, Washington: SPIE-The International Society of Optical Engineer, 1998. 386 – 392.
- [41] Van der Wiel D P, Zilka-Marco J L, Wang Y, *et al.* Carbon dioxide conversions in microreactors [A]. In: Proceedings of the 4th International Conference on Microreaction Technology (IMRET 4) [C]. Atlanta, USA, 2000. 187.
- [42] Drost M K, Wegeng R S, Martin P M, *et al.* Microheater[A]. In: Proceedings of the 4th International Conference on Microreaction Technology (IMRET 4) [C]. Atlanta, USA, 2000. 308.
- [43] Engstrom J R. High-throughput screening in heterogeneous catalysis [A]. In: Proceedings of the 5th International Conference on Microreaction Technology (IMRET 5) [C]. Strasbourg, France, 2001.
- [44] Zech T, Hönicke D. Efficient and reliable screening of catalysts for microchannel reactors by combinatorial methods[A]. In: Proceedings of the 4th International Conference on Microreaction Technology (IMRET 4) [C]. Atlanta, USA, 2000. 379.
- [45] Zech T, Hönicke D, Lohf A, *et al.* Simultaneous screening of catalysts in microchannels: methodology and experimental setup[A]. In: Ehrfeld W. Proceedings of the 3rd International Conference on Microreaction Technology (IMRET 3) [C]. Berlin: Springer-Verlag, 2000. 260.
- [46] Hoffmann C, Schmidt H W, Schüth F. [J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 198(2): 348 – 354.
- [47] Thomson S, Hoffmann C, Ruthe S, *et al.* [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 220(1 – 2): 253 – 264.
- [48] Müller A, Drese K, Gnaser H, *et al.* [J]. *Catalysis Today*, 2003, 81(3): 377 – 391.
- [49] Rodemerck U, Ignaszewski P, Lucas M, *et al.* Parallel synthesis and testing of heterogeneous catalysts[A]. In: Ehrfeld W. Proceedings of the 3rd International Conference on Microreaction Technology (IMRET 3) [C]. Berlin: Springer-Verlag, 2000. 287.

此微通道混合难以实现大处理量的要求。且微器件不能采用常规的方法进行加工,需要采用一些现代化的加工手段,因此其加工成本相对较高。由此可见,微通道混合是一种很好的基础研究的工具,但作为工程应用还有相当的难度,需要进一步发展一些新的制备技术。

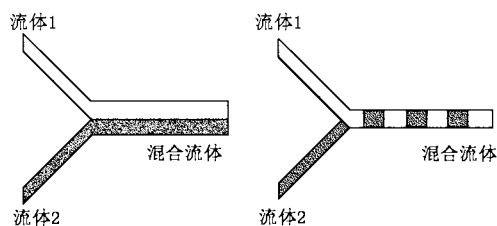


图 1 微通道混合的原理示意图

1.2 膜分散混合的基本原理

膜分散混合技术^[7-10]是在膜法制乳的基础上发展起来的,膜分散混合的基本原理如图 2 所示。待混合的两股流体分别在膜两侧流动,分散相一侧的压力大于连续相一侧的压力,在压差的左右下,分散相一侧的流体在压力差的作用下透过膜孔,以小液滴的形式与连续相一侧的流体相接触,实现流体的混合。由于液滴的尺寸都在微米量级,所以称之为微尺度混合。由膜分散混合的基本原理可以看到,膜分散混合同样具有混合尺度可控、混合比例可调以及混合均匀性好等优点,但与微通道混合相比,由于微滤膜孔径本身就有一定的分布,因此膜分散混合尺度调控的准确性不如微通道混合,且均匀性也不像微通道混合那样好。但由于采用微孔膜作为分散介质,这就好比成千上万个微通道混合器的并联操作,因此膜分散混合还具有处理量大且能耗小的特点。

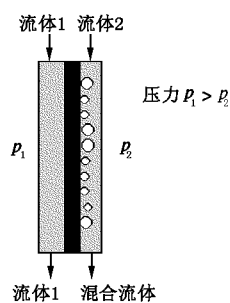


图 2 膜分散混合的原理示意图

2 微混合制备无机颗粒材料的研究进展

2.1 微通道混合制备颗粒材料

尽管人们普遍认为在微反应器内要严格控制沉淀物的产生,但如果控制产生的颗粒尺寸远小于微通道的几何尺寸,则利用微反应器制备超细颗粒并不是不可想象的。2000 年 Lowe 等^[11]尝试采用微混合反应器制备微晶粒子的方法,他们选用的微混合器是德国美因兹微技术研究所以(Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH)生产的一种交叉型微混合器,这种微通道的宽度和深度分别为 70 mm 和 140 mm。这个微系统包括混合和反应 2 个部分,在混合区引入沉淀剂产生晶种,且利用煤油将反应液分割成一段段液柱,再进入微反应区进行反应,这样可以有效地控制最终颗粒的大小,并防止堵塞现象。

Lowe 等^[11]以制备草酸铜颗粒为对象,在微系统中进行固体草酸铜颗粒的制备工作,发现利用微混合器可以制备出分布均匀的小颗粒草酸铜。他们通过研究提出了利用微系统制备颗粒材料的 2 个基本条件,一是所得到的颗粒尺寸要远小于微通道的尺寸,另一个要求是颗粒在设备内的停留时间要足够短。对于第一个要求利用微系统是很容易达到的,

(上接第 16 页)

- [50] Ajmera S K, Delattre C, Schmidt M A, *et al.* A novel cross-flow microreactor for kinetic studies of catalytic processes[A]. In: Proceedings of the 5th International Conference on Microreaction Technology (IMRET 5)[C]. Strasbourg, France, 2001. 414 - 423.
- [51] Bergh H S, Engstrom J R, Guan S, *et al.* A microfluidic high-throughput screening reactor for catalyst discovery[A]. In: Proceedings of the 5th International Conference on Microreaction Technology (IMRET 5)[C]. Strasbourg, France, 2001. 408.
- [52] de Bellefon C, Caravieilh S, Grenouillet P. Application of a micromixer for the high throughput screening of fluid-liquid molecular catalysts [A]. In: Proceedings of the 5th International Conference on Microreaction Technology (IMRET 5)[C]. Strasbourg, France, 2001.
- [53] de Bellefon C, Tanchoux N, Caravieilh S, *et al.* [J]. *Angewandte*

Chemie, 2000, 112(19): 3584 - 3587.

- [54] McCreedy T, Wilson N G. Micro fabricated reactors for on-chip heterogeneous catalysis[A]. In: Proceedings of the 5th International Conference on Microreaction Technology (IMRET 5)[C]. Strasbourg, France, 2001.
- [55] Besser R S, Fort J, Surangaliker H, *et al.* Microreactor-based system for rapid catalyst development[A]. In: Proceedings of the 5th International Conference on Microreaction Technology (IMRET 5)[C]. Strasbourg, France, 2001. 499.

编者注:该文摘译自 Hessel Volker, Löwe Holger. *Microchemical engineering: components, plant concepts, user acceptance*[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2003, 26(1): 13 - 24; 26(4): 391 - 408; 26(5): 531 - 544. ■