

· 成果快报 ·

科学基金研究成果加速微化工 由实验室走向工业应用

刘卫锋* 赵玉潮 董正亚

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

[关键词] 微化工; 微反应; 微反应器; 自然科学基金

1 微化工科学和技术的起源

化学工业发展的一个重要趋势就是安全、高效、节能,这一目标有望通过微化工技术将设备小型化、模块化和化工过程集成化得以实现^[1-3]。微化工技术是现代新型化工技术,也是重要的过程强化技术,研究对象为时空特征尺度在数微米到数百微米间的微化工系统。由于特征尺度小,微反应器内流体接触面积大、扩散距离短,具有极高的传质传热速率,能有效提高过程的效率,因而特别适用于快速、强放热等受传质传热影响较大的反应过程。由于微化工设备内物料瞬时持有量少,即使发生危险,造成的损害极为有限,其本征安全性高。另外,该技术可通过数量叠加实现过程放大,可减少从实验室向工业应用转化过程的成本及时间。

20世纪90年代初,微化工技术迅速引起相关领域专家的浓厚兴趣和极大关注。1993年,美国西北太平洋国家实验室(PNNL)在微热泵、微反应、微分离系统等方面开展了系列研究^[4]。1995年,关于微反应系统在化学、化工、生物中应用的研讨会在德国的美因茨(Mainz)举行,这次研讨会被学术界认为是微化工学科在全世界蓬勃发展的起点。1997年,首届国际“微反应技术”学术会议(IMRET)成功举办,迄今已举办14届,发展成为了全球微化工领域研究者的每隔1—2年的例行交流会。2000年以来,中国科学院大连化学物理研究所和清华大学等单位相继开展了微化工技术的研究。

2 微化工学科的现状与发展趋势

微化工反应器特征尺寸一般在数十至数百微米之间,气—液两相易于形成规整及界面可控的两相流型,显著强化相间传质过程,在化学工业中涉及的气—液吸收、气—液反应或气—液—固三相催化反应过程中有着广泛的应用前景。

在气—液流动方面,尽管众多学者认为液弹内循环流动是Taylor流传递强化的重要原因,但尚未出现定量描述传递强化程度的研究结果,仍有待于从实验或理论分析上进行阐释。对气—液传质过程方面的认识主要局限于对整体的传质特性的经验性归纳,迫切需要采用合适的实验及数值模拟方法来表征各流型下局部浓度场,进而揭示传质过程的内在机制,并建立可应用于不同操作条件下的普适性关联式。对于Taylor流传质过程,尤其需要深入考察该流型下各流动参数(如气泡及液弹长度、气泡速度、液膜流动及厚度等)对不同气—液接触界面上局部传质过程的影响^[5-8]。

针对液—液微反应器,如何高效地强化其内部液—液两相流体的混合、传质过程,提高目的产物的选择性和收率以及资源、能源的利用率,对实现节能减排具有重要意义。尽管关于微反应器结构设计及原理方面的研究已进行了许多,但其混合(传质)效果的定量评价仍面临困难,针对这种情况需开发高时空分辨率的分析方法,形成有效评价微混合/反应器性能的行业标准,为其放大生产奠定基础。在液—液两相流体传质方面,其研究多集中在特定流动状况,尤其是弹状流情形,而实际传质与反应过程

收稿日期:2016-01-06;修回日期:2016-04-29

* 通信作者,Email: liuwf@dicp.ac.cn

中,流动状况随传质、反应深度增加呈动态变化,反应过程将会发生流型转换现象,因此需研究各种流动状况下的传质特性,并拓展到流型动态演变过程中^[9-11]。

随着微尺度下基础研究的迅速发展,微化工技术已逐步成为过程强化领域的典型范例。然而,微化工技术的工业应用仍面临着诸多难题。从微通道内的基础研究及技术开发过程中不难发现,对于具有不同动力学特征的反应过程,其整体性能受通道结构、尺度等微反应器特征参数以及操作条件的影响程度差异显著。这涉及到微反应器内反应、传质传热与流体停留时间之间高度耦合问题,基于传统设备的化工理论和方法难以解决上述时间的匹配问题。这要求对微通道内的流动、传质、传热现象和机理,以及反应过程行为和反应动力学等基础研究进一步深入和发展。另外,微反应技术的数目放大模式也面临着物料分配的难题,特别是多相反应过程。对于某一工业过程,往往需要数千甚至数万个反应通道,而传统分散理论无法提供物料均一分配的设计支持。因此,微反应数目放大过程的流体分配机理、均匀性与反应特性等方面仍需大量研究投入。

3 我国微化工的发展

基于微化工技术的过程强化主要以尽可能提高混合、传热、传质速率为目标,对完全受传递控制的瞬间反应过程具有重要参考价值,但对中速或慢速反应而言,需要深入研究过程传递与反应间的耦合协调作用规律;由于缺乏这方面的理论知识和工程基础,目前在微反应器设计时多通过试错法进行,或采用冗余设计,最终导致研发的盲目性、复杂性,增加成本,甚至降低过程控制程度乃至反应性能。由于这些问题的存在,尽管这一学科已引起了国内外学术界、企业界的高度重视和积极参与,但迄今仍未见有较多的工业应用报道,尤其是涉及混合、传热与反应的耦合过程。

清华大学骆广生等借鉴膜乳化技术^[12-13],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示范装置。

我所2001年成立微化工技术研究组,由陈光文研究员担任研究组组长。在国内率先开展微化工技术研究,以微尺度下多相体系的“三传一反”过程规

律为研究对象,通过建立集基础研究、工程设计、应用开发于一体的微化学工程与技术研发平台,实现从源头机理上解决化工过程中存在的实际问题。

基于对微化工技术的流动、热质传递特性及工业应用的多年研究,陈光文研究员团队发现,对于不同动力学特征的反应过程,其整体性能受通道结构、尺度等微反应器特征参数的影响程度差异显著,这主要是由反应特征时间、停留时间、传质特征时间及传热特征时间的匹配问题引起的。由于微化工系统的高度集成化,流动、混合、传质、传热与反应过程被压缩、耦合在一个微小(尺寸受限)空间,使传递对反应的影响更加显著、复杂,因此亟需系统研究微尺度下传递对反应的调控机制和强化方法,以指导设计高性能的微化工系统。

在国家自然科学基金面上项目“燃料电池车用氢源系统微型化技术”(项目批准号:20122201)的资助下,陈光文研究员团队开展了以甲醇制氢系统微型化技术的开发为主要研究内容,对微通道内的传热与反应行为进行理论分析、数值模拟和实验研究,研制出具有高性能的甲醇氧化重整催化剂、CO选择氧化催化剂、燃烧/气化器,为开发出与燃料电池配套的微型化kW级甲醇制氢系统奠定了基础。基金项目结题后,陈光文研究员团队利用前期研究基础继续前行,在接下来的三年时间里成功开发出产氢量为 $1\text{Nm}^3/\text{h}$ 的微型氢源系统,如图1所示,并已经作为产品出售。



图1 $1\text{Nm}^3/\text{h}$ 的微型氢源系统实物图

在国家自然科学基金重大项目课题“微化工过程中的传递现象与多相反应规律”(项目批准号:20490208)和国家自然科学基金国际合作项目“微反应器内气—液传递过程强化行为研究”(项目批准号:20911130358)的资助下,陈光文研究员团队系统地研究了微时空尺度内的多相流动、传递和反应的基本规律,以及过程放大行为^[14-17],提出了一种精确测量微反应器系统液—液传质性能的简单有效方

法—时间外推法^[18]。该方法提出了描述微通道内弹状流传质的单元模型,在此基础上发展了一种基于气泡溶解速度的在线测量传质系数的方法,系统研究了高压系统中的气—液传质特性,并提出了一种预测传质系数关联式^[19];实验首次证实微通道内存在泄漏流现象,揭示了系统压力对流动与传递的作用规律^[20-21];为了进一步强化微通道反应器的传质能力,设计了一种全新、高效的大功率超声微反应器,揭示了超声微反应器的气泡运动行为以及流动与传质强化机制^[22]。这些基础研究为微反应系统优化设计与操作提供理论基础,研究表明微通道反应器的总体积传质系数较传统尺度化工设备提高了1—3个数量级。在大量基础性研究结果的支撑下,陈光文研究员团队也在积极推进微化工技术的工业应用,2009年首次开发了8万吨/年规模的用于磷酸二氢铵工业生产的微通道反应系统,成功实现了工业生产运行(图2);2013年完成了5000吨/年规模的Mg(OH)₂阻燃剂的中试,实现了微纳材料的可控制备;2014年完成了万吨级石油磺酸盐的微反应系统工业示范运行试验(图3),产品各项指标均有显著提高,而且显著降低了过程能耗。

经过十多年的发展,中科院大连化物所微化工技术研究组在陈光文研究员的带领下和自然科学基金的长期持续资助下,已初步形成集基础研究、



图2 微反应系统工业应用(8万吨/年磷酸二氢铵)



图3 万吨规模石油磺酸盐生产示范运行的微反应系统

应用开发及微加工技术于一体的微化学工程与技术研发平台,在微通道换热器和微通道反应器的设计、制造、封装以及多相传递和反应等方面做了大量卓有成效的研究。鉴于对微化学工程与技术的贡献,2012年陈光文研究员获得国家杰出青年科学基金。

4 展望

微化工技术的发展已有二十多年的历史,因其所具有的优异传质特性以及快速直接放大的能力,引起了国内外企业界的高度重视,并积极进行微化工技术的研究与开发。作为一个多学科交叉的新兴研究领域,针对微尺度内的传递与反应间的协调控制机制等重要科学问题,尚需持续深入研究。

微化工技术的最终目的是实现工业应用,服务国家经济发展。因此,需要“产学研用”等产业链上的不同部门积极开展实质性合作,开展不同类型的化工过程或反应类型的工业示范运行,为微化工技术的设计、放大与运行维护提供基础,逐步实现微化工技术的大规模应用,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。

参 考 文 献

- [1] 陈光文,袁权. 微化工技术. 化学学报, 2003, 54(4): 427—439.
- [2] Jähnisch K, Hessel V, Löwe H, Baerns M. Chemistry in Microstructured Reactors. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43(4): 106—446.
- [3] Jensen KF. Microreaction engineering-is small better? *Chem Eng Sci*, 2001, 56(2): 293—303.
- [4] Wegeng RS, Call CJ, Drost MK. Chemical system miniaturization. American Institute of Chemical Engineers Spring National Meeting, New Orleans, USA, 1996, 1.
- [5] Yue J, Luo LA, Gonthier Y, Chen GW, Yuan Q. An experimental study of air-water Taylor flow and mass transfer inside square microchannels. *Chem Eng Sci*, 2009, 64: 3697—3708.
- [6] Triplett KA, Ghiaasiaan SM, Abdel-Khalik SI, Sadowski DL. Gas-liquid two-phase flow in microchannels Part I: two-phase flow patterns. *Int J Multiphase Flow*, 1999, 25: 377—394.
- [7] Zhao TS, Bi QC. Co-current air-water two-phase flow patterns in vertical triangular microchannels. *Int J Multiphase Flow*, 2001, 27: 765—782.
- [8] Kawahara A, Chung PMY, Kawaji M. Investigation of two-phase flow pattern, void fraction and pressure drop in a microchannel. *Int J Multiphase Flow*, 2002, 28: 1411—1435.
- [9] Engler M, Kockmann N, Kiefer T, Woias P. Numerical and experimental investigations on liquid mixing in static micromixers. *Chem Eng J*, 2004, 101: 315—322.

- [10] Zhao YC, Chen GW, Yuan Q. Liquid-liquid two-phase flow patterns in a rectangular microchannel. *AIChE J*, 2006, 52(12): 4052—4060.
- [11] Su YH, Zhao YC, Chen GW, Yuan Q. Liquid-liquid two-phase flow and mass transfer characteristics in packed microchannels. *Chem Eng Sci*, 2010, 65: 3947—3956.
- [12] Xu JH, Luo GS, Li SW, Chen GG. Shear force induced monodisperse droplet formation in a microfluidic device by controlling wetting properties. *Lab Chip*, 2006, 6: 131—136.
- [13] Xu JH, Tan J, Li SW, Luo GS. Enhancement of mass transfer performance of liquid-liquid system by droplet flow in microchannels. *Chem Eng J*, 2008, 141: 242—249.
- [14] Yue J, Chen GW, Yuan Q. Hydrodynamics and mass transfer characteristics in gas-liquid flow through a rectangular microchannel. *Chem Eng Sci*, 2007, 62(7): 2096—2108.
- [15] Yue J, Luo LA, Gonthier Y, Chen GW, Yuan Q. An experimental investigation of gas-liquid two-phase flow in single microchannel contactors. *Chem Eng Sci*, 2008, 63(16): 4189—4202.
- [16] Su YH, Zhao YC, Chen GW, Yuan Q. Liquid-liquid two-phase flow and mass transfer characteristics in packed microchannels. *Chem Eng Sci*, 2010, 65(13): 3947—3956.
- [17] Yue J, Luo LA, Boichot R, Gonthier Y, Chen GW, Yuan Q. Flow Distribution and Mass Transfer in a Parallel Microchannel Contactor Integrated with Constructal Distributors. *AIChE J*, 2010, 56(2): 298—317.
- [18] Zhao YC, Chen GW, Yuan Q. Liquid-liquid two-phase mass transfer in the T-junction microchannels. *AIChE J*, 2007, 53(12): 3042—3053.
- [19] Yao CQ, Dong ZY, Zhao YC, Chen GW. An online method to measure mass transfer of slug flow in a microchannel. *Chem Eng Sci*, 2014, 112: 15—24.
- [20] Yao CQ, Zhao YC, Ye CB, Dang MH, Dong ZY, Chen GW. Characteristics of slug flow with inertial effects in a rectangular microchannel. *Chem Eng Sci*, 2013, 95: 246—256.
- [21] Yao CQ, Dong ZY, Zhang YC, Mi Y, Zhao YC, Chen GW. On the leakage flow around gas bubbles in slug flow in a microchannel. *AIChE Journal*, 2015, 61(11): 3964—3972.
- [22] Dong ZY, Yao CQ, Zhang XL, Xu J, Chen GW, Zhao YC, Yuan Q. A high-power ultrasonic microreactor and its application in gas-liquid mass transfer intensification. *Lab Chip*, 2015, 15(4): 1145—1152.

NSFC accelerate the process of micro chemical engineering from lab research to industrial application

Liu Weifeng Zhao Yuchao Dong Zhengya
Dalian Institute of Chemical Physics, CAS, Dalian 116023

Key words micro-chemical engineering; microreaction; natural science foundation