

文章编号:1006-9941(2008)06-0762-04

微反应器在强放热反应中的应用

宋红燕, 王 鹏, 孟文君, 韩骏奇, 孟子暉, 周智明

(北京理工大学化工与环境学院, 北京 100086)

摘要:在微反应器中进行强放热化学单元反应是未来含能材料工艺技术发展的一个重要趋势。同常规反应器相比,微反应器在安全、节能、降耗、降低环境污染方面以及提高反应速率、缩短反应时间等方面具有突出的优势。本文概述了微反应器的优点、结构,并对微反应器在含能材料合成过程中强放热单元反应中的应用进行了综述。

关键词:应用化学;微反应器;含能材料;强放热反应;硝化反应;硝酸酯炸药

中图分类号:TJ55; TQ052; O69

文献标识码:A

1 引 言

微反应器是用微加工技术制造的一种流体流动通道,其特征尺度在数百微米内的化学反应器。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^[1]。20 世纪 90 年代初,芯片反应器及芯片实验室首次面世,微化工技术的概念就迅速引起相关领域专家的浓厚兴趣和关注。2003 年 4 月召开首届“微通道和微小型通道”国际会议,限定微通道的特征尺度在 10 μm ~ 3.0 mm 范围内^[1]。微化工技术在国内开展始于 20 世纪 90 年,中国科学院和清华大学先后开展了微反应技术的基础研究,研制了多种微型仪器^[2]。

含能材料合成或大规模生产的难题是安全性较差,感度较高,往往伴随有强放热现象,控制不当极易引起爆炸。而微反应器在传热、安全等方面有着独特的优势,将微反应器应用于含能材料的合成是未来含能材料生产发展的重大趋势之一。本文综述了微反应器在常见强放热反应过程,尤其是在含能材料合成过程中的所涉及的硝化等过程中的应用,希望能引起国内外有关学者对微反应器在含能材料生产及研究过程中应用的重视。

2 微反应器的优点

同常规反应容器(如烧瓶)相比,微反应器的结构特征决定了其特殊优势,主要表现在以下几个方面。

2.1 比表面积大,传递速率高,接触时间短,副产物少

微反应通道特征尺度小,微通道比一般为 5000 ~ 50000 $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ ^[3],单位体积/面积上传热、传质能力显著增强^[4]。微换热器中传热系数达 25000 $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[5],即使是反应中瞬间释放出大量热量,也可以及时移出;微混合器中流层厚度在几十微米,混合时间可达毫秒级,可以精确控制物料在反应条件下的停留时间^[6],能有效消除因反应时间长而产生的副产物。

2.2 快速、直接放大

传统放大过程存在着放大效应,通过增大生产设备体积和规模达到放大目的,过程耗时费力,不能根据市场需求立即作出相应的反应,具有滞后性。而微反应系统呈多通道结构,每一通道相当于一独立反应器,在扩大生产时不再需要对反应器进行尺度放大,只需并行增加微反应器的数量,即所谓的“数增放大”^[7-8]。

2.3 安全性高

由于微反应系统的特征尺度小、传质和传热快,能有效地进行链式反应,从而能有效地控制反应在爆炸极限内稳定地进行^[6];由于换热效率极高,即使反应突然释放大热量也可以及时移走,从而保证反应温度维持在设定范围以内,最大程度上减少了发生事故可能性^[9]。

2.4 操作性好

微反应系统是呈模块结构的并行系统,具有便携性好特点,可实现在产品使用地分散建设并就地生产、供货,真正实现将化工厂便携化,并可根据市场情况增减通道数和更换模块来调节生产,具有很高的操作弹性。反应产生三废大大低于传统工艺,废弃物的处理系统也可以模块化、微型化,并同生产模块集成在一起。此外,微反应可降低生产设备的成本和原料的用量,可显著减少人力和物力的投入,从而有利于科学

收稿日期:2008-04-23;修回日期:2008-07-07

基金项目:爆炸科学与技术国家重点实验室开放课题(No. KFJJ06-1)

作者简介:宋红燕(1984-),在读硕士研究生,主要从事含能材料合成。

e-mail: soho_yan2003@163.com

通讯联系人:孟子暉, e-mail: mengzh@bit.edu.cn

家对具体反应甚至一些危险反应的研究,使得微反应器成为科学研究的理想工具。

3 微反应器的构造

微反应器本质上讲是一种连续流动的管道式反应器。它包括化工单元所需要的混合器、换热器、反应器、控制器等^[10]。目前,微反应器总体构造^[11]可分为两种:

一种是整体结构,这种方式以错流或逆流热交换器的形式体现,可在单位体积中进行高通量操作。在微反应器的整体结构中只能同时进行一种操作步骤(例如反应、混合、分离),最后由这些相应的装置连接起来构成复杂的系统。

另一种是层状结构,这类体系由一叠不同功能的模块构成,在一层模块中进行一种操作,而在另一层模块中进行另一种操作。流体在各层模块中的流动可由智能分流装置控制。对于更高的通量,某些微通道反应器或体系通常以并联方式进行操作。

4 微反应器在强放热反应中的应用

在大多数含能材料的合成过程中常伴有剧烈的放热反应,在这些反应过程中一旦温度控制不好,就会在短时间释放大量的热量和气体,从而引起冒料等一系列严重后果^[12]。在强放热反应过程中,一般很难控制反应温度,也很难实现高效快速混合。对强放热反应过程,常规反应器一般采用逐渐滴加的方式加料,即使这样,在滴加的瞬时局部也会因过热而产生一定量的副产物。

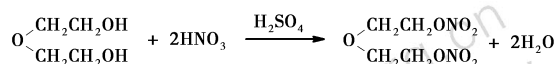
相对常规反应器,微反应器因有较高的比表面积而能缩短反应时间,从而实现快速传热并保持恒温;而且微反应器能提供快速混合,能及时导出热量,反应温度可实现精确控制,因此消除了局部过热,显著提高反应的收率和选择性。所以将微反应器和强放热反应结合起来,可以减小生产危险性、减少副产物并提高生产效率。下面介绍一些微反应器在常见强放热反应过程中的应用实例。

4.1 硝化反应

含能材料合成中常见的硝化反应是一个快速的强放热反应过程^[13],在常规反应器中硝化反应如果控制不当就会引起温度飞升、冒料或爆炸等现象。

4.1.1 脂肪醇硝化

硝酸酯炸药,比如:硝化二乙二醇广泛用于枪炮发射药、固体推进剂、液体和胶体炸药。硝化二乙二醇由二乙二醇硝化制得(Scheme 1)。

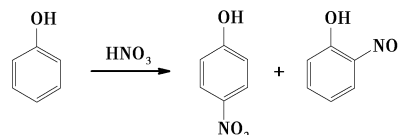


Scheme 1

该反应放热量大,过程极不容易控制,混合不均匀,局部过热,温度超过 50℃ 极易发生爆炸,世界范围内发生过一起硝化二乙二醇爆炸事故。微反应器应用于该反应,可有效地控制反应速度和温度,大大降低爆炸的可能性。本课题组在微反应器中进行了硝化二乙二醇的合成研究,产量为 9.3 g/h,产率可达 90.6%。同时本课题组还在微反应器中以 21.9 g/h 的速度合成了太根,产率为 81.9%。

4.1.2 芳烃硝化

芳烃硝化是合成许多含能材料如 TNT 中间体的重要反应。在该反应过程中如果反应物混合不均会导致一系列副产物,例如芳香酸、芳香醛甚至一些易爆副产物。微反应器由于有较大的比表面积,具有独特的传热性能,可以高效地控制放热反应,冷却反应器,从而提高体系的安全性和选择性。在微反应器中进行芳烃的硝化反应,可有效控制产率和选择性。Ducry 和 Roberge^[14]通过检测反应放出的热量比较了微反应器和常规反应器中芳烃自催化硝化反应(Scheme 2)。

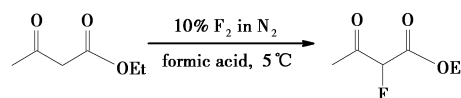


Scheme 2

在苯酚硝化常规反应中,即使反应液体积较小(1 L),放出的热量仍会导致反应温度上升 55℃。相比之下,在微反应器中,温度的增加不到 5℃。这样的温度控制大大提高了硝化反应的选择性和产率,产率由 55% 提高至 75%,产物纯度也有所增加,聚合物副产物也明显的减少。

4.2 氟化反应

氟化反应是典型的强放热反应过程,易爆、安全性低,很难大规模生产^[15]。Chambers 及同伴首次在微反应器中进行直接氟化反应,成功地控制了 β-二羰基化合物的氟化反应的进程^[16](Scheme 3)。

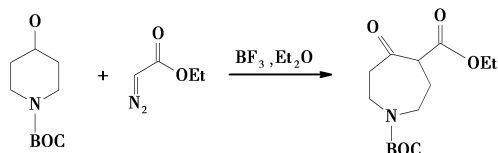


Scheme 3

在此反应中,用注射器将反应液注入反应器中, F_2 混在 N_2 气流中进入反应器,反应器通道尺寸约为500 μm ,反应液经过通道覆盖器壁,气流经过通道中心,从而为反应进行提供更大的接触面积,进而减少了停留时间并获得了较高的产率,转化率达99%,产率73%。利用微反应器也最大限度地减小了氟化反应中 F_2 和HF的用量,使得反应能比较安全地进行。

4.3 重氮环化反应

重氮环化反应与硝化和氟化反应相似,通常伴有强放热现象,有时还释放出大量 N_2 ,带来严重的危险性。最近,Zhang和同伴^[17]将微反应器技术应用于重氮环化反应,以提高产率和安全性(Scheme 4)。

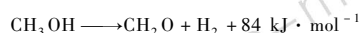
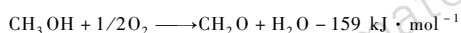


Scheme 4

在常规装置中, $-25\text{ }^\circ\text{C}$ 时该反应产率达到90%,但重氮化合物的加入易导致反应温度迅速上升到 $45\text{ }^\circ\text{C}$,并有氮气生成,反应放热剧烈,一旦温度控制不好,就会短时间释放大量的氮气而引起冒料。Zhang等人直接将小试条件应用到微反应器,通过快速传热防止了危险的发生,同时减少了副产物生成。反应1.8 min,产率达89%,而且以91 g/h的速度合成了产品,收率与小试收率几乎一致。

4.4 氧化反应

在银催化下,甲醇制甲醛是重要的工业合成甲醛的方法。在一个大气压,850~923 K温度范围内,甲醛:空气摩尔比约为1:1时,该反应如下(Scheme 5)。



Scheme 5

该反应为强放热反应,需要在极短时间内(约0.01 s)接触反应,并产生大量的副产物,如: CO_2 , CO , H_2 ,水和甲酸甲酯、蚁酸。

为克服以上问题,有人将微反应器应用于甲醇的氧化反应^[18]。使用碳玻璃微反应器后(见图1),在温度783 K,接触时间3 ms的条件下可得到很高的转化率(约75%)和选择性(约90%)。

4.5 高温热重排反应

某些热重排反应(Scheme 6),反应温度越高所需

时间越短,但反应速度也随反应温度的升高而加快,所释放的热量可能会使反应失控。间歇式反应采用逐渐加料的办法,并使用溶剂回流来稳定反应温度,缺点是反应时间很长(12~27 h),收率低(80%~85%)。使用微反应器在3~10 min的停留时间内,以远高于常规反应温度的220~260 $^\circ\text{C}$ 进行反应,不使用溶剂便可取得非常高的收率(98%)^[19]。

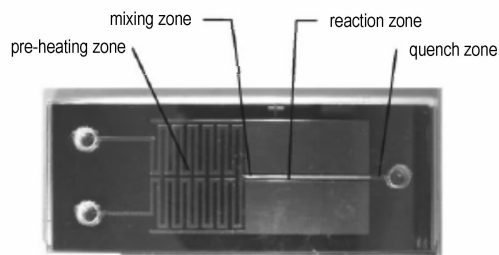


图1 装银催化剂的碳玻璃微反应器

Fig. 1 Silicon-glass microreactor filled with silver catalyst

1—pre-heating zone, 2—mixing zone,

3—reaction zone, 4—quench zone



Scheme 6

5 展望

微通道反应器可以有效消除传质、传热的限制,适用于强放热反应的研究,因而对含能材料的合成中危险性最大的强放热反应过程提供了崭新的解决方案。

同常规反应容器相比较,在微反应器中进行的反应,具有反应速度快、反应物用量和副产物少、容易控制等优点,有效地控制了强放热反应的温度和速度,避免了冒料或爆炸等危险情况的发生。微反应器这些独特的优势,决定了它在含能材料合成方面的重大应用价值,这将是微反应器和含能材料技术领域未来的重要发展趋势之一。但由于微反应器通道直径微小,极易引起通道堵塞,因而目前微反应器仅限于液液和液气相反应,有固体参加和生成的反应受到了极大的限制。因此,微反应器堵塞问题也将是未来研究的一个重点。

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.

CHEN Guang-wen, YUAN Quan. Micro-chemical technology [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2003, 54(4): 427-439.

- [2] 关婷婷,郑成,苏育志. 微型化工过程的研究现状和发展趋势[J]. 广东化工, 2005(12): 8-10.
GUAN Ting-ting, ZHENG Cheng, SU Yu-zhi. The present situation of researches and the developments' trend of micro-chemical process[J]. *Guangdong Hua Gong*, 2005(12): 8-10.
- [3] 穆金霞,殷学锋. 微通道反应器在合成反应中的应用[J]. 化学进展, 2008,20(1): 60-75.
MU Jin-xia, YIN Xue-feng. Application of microfluidic reactors on synehsis reactions[J]. *Progress in Chemistry*, 2008,20(1): 60-75.
- [4] Thayer A M. Harnessing microreactios[J]. *Chemical and Engineering News*, 2005,83(22): 43-52.
- [5] Schönfield H, Hunger K, Cecilia R, et al. Enhanced mass transfer using a novel polymer/carrier microreactor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2004,101(1-3): 455-463.
- [6] 刘娟,郑成,陈永亨. 微反应器的研究与进展[J]. 广州化工, 2005,33(6): 6-9.
LIU Juan, ZHENG Cheng, CHEN Yong-heng. Research and development of micro-reactor[J]. *Guangzhou Chemical Industry and Technology*, 2005,33(6): 6-9.
- [7] 郑亚锋,赵阳,辛峰. 微反应器研究及展望[J]. 化工进展, 2004, 23(5): 461-467.
ZHENG Ya-feng, ZHAO Yang, XIN Feng. Research and projects of microreactors[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2004, 23(5): 461-467.
- [8] Pennemann H, Hessel V, Loewe H. Chemical microprocess technology-from laboratory-scale to production [J]. *Chemical Engineering Science*, 2004,59(22-23): 4789-4794.
- [9] 钟平,黄南平. 微反应器技术在有机合成中的应用[J]. 化学试剂, 2007,29(6): 339-344.
ZHONG Ping, HUANG Nan-ping. The latest advance of the application of microreactor technology [J]. *Chemical Reagents*, 2007, 29(6): 339-344.
- [10] 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.
LI Bin. The latest advances of the application of microreaction technology in fine chemical industry[J]. *Fine Chemicals*, 2006,23(1): 1-7.
- [11] 王乐夫,张美英,李雪辉,等. 微化学工程中的微反应技术[J]. 化学反应工程与工艺, 2001,17(2): 174-179.
WANG Le-fu, ZHANG Mei-ying, LI Xue-hui, et al. Microreaction technology in microchemical engineering [J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, 2001,17(2): 174-179.
- [12] Schneider M A, Maeder T, Ryser P, et al. A microreactor-based system for the study of fast exothermic reactions in liquid phase: characterization of the system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2004,101(1-3): 241-250.
- [13] Halder R, Lawal A, Damavarapu R. Nitration of toluene in a microreactor[J]. *Catalysis Today*, 2007. 125(1-2): 74-80.
- [14] Ducry L, Roberge D M. Controlled autocatalytic nitration of phenol in a microreactor[J]. *Angewandte Chemie, International Edition*, 2005, 44(48): 7972-7975.
- [15] Kawai K, Ebata T, Kitazume T. The synthesis of fluorinated materials in microreactors[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2005,126(6): 956-961.
- [16] Chambers R D, Spink R C H. Microreactors for elemental fluorine [J]. *Chemical Communications (Cambridge)*, 1999, (10): 883-884.
- [17] Zhang X, Stefanick S, Villani F J. Application of microreactor technology in process development[J]. *Organic Process Research & Development*, 2004,8(3): 455-460.
- [18] Cao E, Gavriilidis A. Oxidative dehydrogenation of methanol in a microstructured reactor[J]. *Catalysis Today*, 2005,110(1-2): 154-163.
- [19] Bogaert-Alvarez R J, Demena P, Kodersha G, et al. Continuous processing to control a potentially hazardous process: conversion of aryl 1,1-dimethylpropargyl ethers to 2,2-dimethylchromenes (2,2-dimethyl-2H-1-benzopyrans) [J]. *Organic Process Research & Development*, 2001,5(6): 636-645.

Application of Microreactor in Strong Exothermic Reactions

SONG Hong-yan, WANG Peng, MENG Wen-jun, HAN Jun-qi, MENG Zi-hui, ZHOU Zhi-ming
(School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100086, China)

Abstract: Compared with traditional technology, microreactor shows advantages in safety, energy consumption, less pollution, quick response rate, short reaction time and so on. The advantages, structures of microreactor were introduced, and its applications in the strong exothermic reaction process were summarized.

Key words: applied chemistry; microreactor; energetic materials; strong exothermic reaction; nitration reaction; nitroester explosive