

微反应器技术在化学工业节能降碳方面的应用

王法军^{1,2}

1. 深圳清华大学研究院微流控绿色制造研发中心；2. 深圳智微通科技有限公司

摘要：微反应器技术是化工过程强化的新兴技术，通过微结构元件在微尺度空间内实现精准调控，解决传统化工设备存在的问题，如放大效应、粗放控制和高能耗等。它具有强化混合、高度可控、本质安全化等优势，广泛应用于化学工业的节能降碳。该技术可以提高能量利用效率、降低后处理能耗、减小装备尺寸，并在二氧化碳捕集及利用方面展现应用潜力。此外，微反应器技术也可以通过提高反应效率和选择性来减少废物排放，降低生产成本，同时实现环境和经济效益。

关键词：微反应器；节能降碳；过程强化；精准调控

微反应器技术是一种新兴的化工过程强化技术，其以微结构元件为核心，在微米或者亚毫米的受限空间内实现化工过程的精准调控，以“数量放大”为基本准则实现实验室内研究成果的可靠快速放大，而以化学工业为代表的流程工业领域目前仍以大型设备为主，存在如下亟须解决的问题：1) 放大效应明显，创新难度高；2) 时空分辨率低，过程控制粗放；3) 装备投资大，占地面积大；4) 极端条件响应慢，安全隐患大；5) “三废”排放量大，处理能耗高。微反应器技术因其具有强化混合、过程高度可控、本质安全化以及放大过程快速可靠等优势，在化学工业的节能降碳方面具有广泛的应用。

1 微反应器技术提高能量利用效率

微反应器具有优异的热质传递性能，其比表面积处于 $10^4 \sim 10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 量级，高于大型传热设备 1 ~ 2 个数量级^[1]，且微反应器内流体停留时间分布更加可控，温度可在短时间内达到均匀分布^[2]。如图 1 所示，对于强放热快反应过程，工业上一般采取间歇釜式滴加工艺，并且采用较低温度的冷却循环水。主要的原因是受到间歇反应釜热质传递速率的限制，如果在短时间内使大量的反应物完成反应，会在短时间内放出大量的热，间歇釜

应热的积累，产生大量副产物，也会有冲料和爆炸的风险。而利用微反应器则可以在相对较高的温度下完成放热反应，例如，SHEN 等人^[3]选择以异辛醇为底物， $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 混合酸为硝化试剂的模型反应进行研究，该反应涉及快速、强放热的液-液非均相反应过程。在微反应器内该硝化反应可在 $15 \sim 25^\circ\text{C}$ 下进行，与间歇

釜式滴加工艺相比，具有更高的安全性和效率。

而利用微反应器则可以在相对较高的温度下完成放热反应，例如，SHEN 等人^[3]选择以异辛醇为底物， $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 混合酸为硝化试剂的模型反应进行研究，该反应涉及快速、强放热的液-液非均相反应过程。在微反应器内该硝化反应可在 $15 \sim 25^\circ\text{C}$ 下进行，与间歇

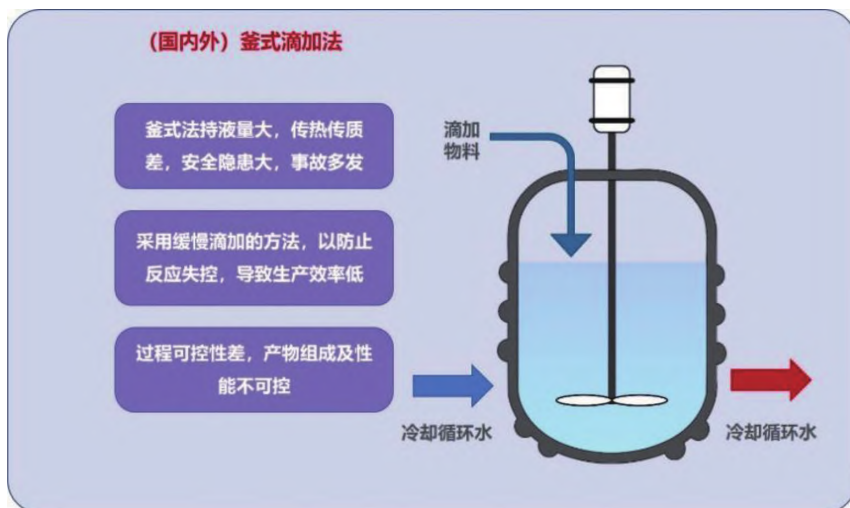


图 1 釜式滴加工工艺示意图及生产弊端

釜式工艺的 15℃ 以下的反应温度相比有所提高,且反应时间被缩短至 7.2 s,降低了整体能耗,提高了反应效率。此时异辛醇的转化率为 98.2%,且未产生副产物。

针对存在不稳定中间体的反应过程,一般也需要在较低温度下进行,以防止中间体受热分解,但是利用微反应器可以提高相应的反应温度,主要是因为微反应连续化过程可以实现较短时间内的中间体原位生成与利用,不会产生中间体的积累。有研究者^[4]采用 Balz-Schiemann 反应来制备芳基氟化物,其中涉及热不稳定的重氮盐中间体,在传统的间歇釜式工艺中,其反应温度需要维持在 0 ~ 5℃。

而研究者在酸性水溶液体系中以亚硝酸钠为重氮化试剂与芳伯胺进行连续重氮化反应得到四氟硼酸芳基重氮盐,反应温度在 25℃ 左右,停留时间为 10 ~ 20 s。接着利用四氟硼酸芳基重氮盐发生连续热分解反应,其停留时间为 1 min,可以得到较高的芳基氟化物产率(94% ~ 96%)。

此外,Kowalski 酯增碳反应的第一步也是在低温条件下进行的反应,形成卤化甲基锂,然后再加入酯进行第二步反应。在间歇釜式工艺中,温度高于 -78℃ 会导致卤化甲基锂中间体的显著分解,形成亚甲基化合物。DEGENNARO 团队^[5]研究表明,在微反应连续流条件下,氯甲基锂可以在比间歇釜式方法更高的温度下进行反应。在 -20℃ 下混合反应,产品收率在 30%。将温度降低至 -40℃,可以定量生产产品,生产率大于 98%。

2 微反应器技术降低产品后处理能耗

微反应器技术能够精确控制反应条件,无需使一种反应物过量,而可以在化学计量比下进行反应,不仅提高了原料利用率,也减少了副产物的产生,降

低了产品提纯处理的能耗和废物的排放,对节能环保具有积极意义。此外,微反应器技术还可以通过提高反应的选择性来减少废物排放。在传统间歇釜式反应器中,由于存在局部热点及不均匀的浓度分布,反应釜内不同的空间位置会存在反应条件的差异,这会导致副产物的产生。而微反应器技术通过其高效的传热和传质性能,可以在均匀的温度与浓度分布下进行连续反应,微反应器的这一特点被广泛地用于医药产品的高效合成中。

XIE 等人^[6]成功设计并应用了一种新型三流体混合的膜分散微反应器来合成低杂质含量的哌拉西林。在最佳条件下,微反应器中合成的哌拉西林含量可达 94.90%,两种关键杂质的含量分别被降至 0.080% 和 0.035%,满足药典标准。与传统间歇釜式反应器相比,微反应器不仅提高了产率,降低了杂质含量,大大降低了产品后处理的难度及能耗,还显著缩短了反应时间,展现了在工业规模合成哌拉西林方面的潜力。

PAN 等人^[7]成功开发了一种基于膜分散微反应器的系统,用于大规模生产头孢唑啉,实现了高产量和低聚合物杂质含量的目标。在 200 kg 的生产规模下,该系统能够达到 90% 的产量,同时将聚合物杂质含量控制在 0.008% 以下,远低于中国药典规定的 0.04% 标准。试验结果表明,通过优化微反应器系统中的流速、温度和反应物比例等关键参数,可以显著提高头孢唑啉的产

量并降低聚合物杂质含量。在放大生产过程中,作者调整了 DMF 的用量并采用了惰性气体保护,确保了从实验室规模到 200 kg 生产规模的平稳过渡。这一成果不仅提高了头孢唑啉的生产效率和产品质量,还为抗生素的合成提供了一种新的可持续方法,确保了医疗应用的安全性和可靠性。上述两个案例所使用的膜分散微混合器结构如图 2 所示。

此外,微反应器技术在活性药物成分(APIs)的合成中也展现出优势,可以在温和且受控的条件下进行目标化合物的连续合成,从而提高产量和纯度。例如,在合成 2-苯乙醇与乙酰酐的反应中^[8],微反应器能在短短 15 min 内实现 95% 的高产量,远高于传统间歇釜式工艺。此外,微反应器的小型化设计和精确控制能力使其在处理敏感和危险试剂时更具安全性,减少了反应风险和副产品的形成。微反应器技术也可以提供在杂质分析方面更为精确地控制,可以实时监测和分析反应过程中的杂质。通过集成自动化和化学传感器,如紫外-可见光谱和红外光谱,微反应器能够实时观察反应过程,及时发现和控制杂质的形成。这种实时监测能力对于 APIs 的合成至关重要,有助于确保最终产品的质量和一致性。

3 微反应器技术减小装备尺寸

传统的化工设备往往体积庞大,

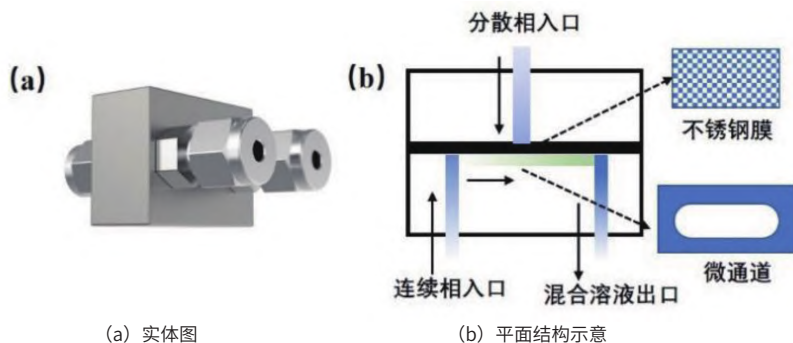


图 2 膜分散微反应器示意

占地面积广,而在相同的产能下微反应器则更加小巧轻便,不仅节省了空间,还降低了设备的制造成本、运输成本以及系统运行能耗,提高了系统在面对极端工况下的响应性。Velocys 公司采用微反应器技术进行 Fischer-Tropsch (FT) 合成^[9],将生物质转化为液体燃料(BTL)。通过在较小规模的工厂中实现经济有效的生产,克服了生物质原料不易集中和运输成本高的问题。

该项目中所使用的微通道反应器具有薄的反应通道,显著改善了热和质量传递,优化了催化剂的活性和寿命,从而提高了反应器的生产力。此外,其模块化设计允许根据工厂的实际产量需求灵活添加或移除反应器,柔性高。这种技术不仅适用于将生物质转化为液体燃料,还为海上天然气转化为液体(GTL)提供了可行性,因其模块小、制造快速且占地面积小,有助于加快现场安装。

DSM Fine Chemicals 与 Karlsruhe Institute for Micro Process Engineering 的合作项目展示了微反应器技术在精细化学品生产中的应用优势^[9]。这项合作中他们开发的微反应器仅有 70 cm 长,但其产能却能达到 1 200 ~ 1 700 kg/h。这种微反应器在几个月的生产周期内总共生产了 600 t 产品,显示出了其在工业规模化生产中的潜力。产能的提高主要归功于微反应器技术的几个关键特点。首先,微反应器提供了更大的表面积与体积比,这有助于改善热和质量传递,从而加速反应过程并提高反应的选择性。其次,微反应器可以实现更精确的过程控制,减少副产品的生成,从而提高原子经济性。

此外,由于反应器的尺寸较小,它们可以在室内制造,这有助于加快现场安装速度,降低建设成本。微反应器的使用带来了环境和经济上的双重效益,也为使用可再生原料和开发新的化学品生产路径提供了可能性。

4 微反应器技术用于 CO₂ 捕集及利用

目前,我国一次能源消费中化石能源占比仍然很高,煤电依旧是保障我国电力安全及供应的主力。此外,调峰应急电力生产也需依赖化石能源,单纯依赖能效提升及清洁能源替代等路径,我国可能无法顺利实现“30 60”目标,所以深度脱碳过程必须依靠 CCUS 才能实现^[10]。而微反应器技术可以从 CO₂ 捕集利用及储存的角度(CCUS)进行碳减排,因为它对于气液非均相反应来说具有很好的强化效果,可以用于 CO₂ 的吸收和转化。

HEIDARYAN 等人^[11]针对微反应器中 CO₂ 吸收过程进行了深入分析,比较了多种醇类和甘油类溶剂与业界常用的乙醇胺+水(30wt.%)混合溶剂的性能。研究发现,在 15℃ 的温度条件下,以 0.05 L/min 的溶剂流速和 1 L/min 的气流速操作时,乙二醇作为吸收剂实现了高达 91.57% 的 CO₂ 吸收率,显示出其作为乙醇胺溶剂替代品的巨大潜力。

此外,乙二醇在 15℃、0.01 L/min 的溶剂流速和 1 L/min 的气流速下,达到了 18.2s⁻¹ 的液相体积传质系数,比乙醇胺+水(30wt.%)混合溶剂高出 1.3 倍,表明在低温和低流速条件下,甘油类溶剂可以作为乙醇胺的有效替代品。研究还发现,增加溶剂流速可以显著提升吸收效率和传质系数。而在本研究中,微反应器技术的应用显著提高了液相体积传质系数,最高可提升 100 倍,这不仅为 CO₂ 吸收提供了新的视角,也为微反应器技术在工业规模应用中的实际可行性提供了有力证据。

CO₂ 的资源化利用也一直是学术界和产业界研究的热点问题之一,CO₂ 作为原料,除了可以合成尿素、甲醇、碳酸丙烯酯等高附加值有机物外,无机纳米材料的合成应用也非常广泛。WANG 等人^[12]成功利用微结构膜分散微型反应器增强了混合和质量传递性能,实现

了碳酸钙(CaCO₃)纳米颗粒的可控制备。通过 CO₂/Ca(OH)₂ 沉淀反应,研究者制备出了平均直径在 34.3 ~ 110 nm 的 CaCO₃ 颗粒。实验结果表明,通过调整连续相流速、分散相流速和 Ca(OH)₂ 的体积分数等操作条件,可以有效控制纳米颗粒的大小。与无膜反应器相比,使用微孔膜的反应器显著增强了混合性能,没有膜的情况下无法制备出纳米颗粒。这些发现证实了微结构反应器在制备纳米颗粒过程中的重要性,尤其是在提高混合和质量传递效率方面。

本研究不仅为 CaCO₃ 纳米颗粒的工业制备提供了一种新方法,也为其他纳米材料的合成提供了有价值的参考。通过精确控制反应条件,可以实现纳米颗粒尺寸的精确调控,这对于材料科学和工业应用具有重要意义。

5 结论与展望

微反应器技术以其卓越的热质传递性能和过程控制能力,在化工领域展现出显著优势,特别是在提高能量利用效率、降低产品后处理能耗、减小装备尺寸以及 CO₂ 捕集与利用等方面。未来,这一技术将继续推动化学工业的技术创新及产业升级,微反应器技术与数字化、智能化的结合将使反应过程的精准调控和远程监控成为可能。此外,耐高温、耐腐蚀材料的应用也将进一步拓宽微反应器的应用领域,市场需求的变化和对精细化工产品需求的增加将促使微反应器技术适应市场变化,提供更高效、环保的合成路径。绿色化学和可持续发展将成为微反应器技术发展的重要方向,利用微反应器技术来减少废物排放和能耗,助力实现碳减排目标,为化工行业的绿色转型和可持续发展贡献力量。

参考文献:

- [1] 张鹏飞,刘兆利.微反应器在化工领域中的应用[J].化工进展,2016,35(1):10-17.

- [2] YAN Z, TIAN J, WANG K, et al. Microreaction processes for synthesis and utilization of epoxides: A review[J]. Chem Eng Sci, 2021, 229: 1-19.
- [3] SHEN J, ZHAO Y, CHEN G, et al. Investigation of Nitration Processes of iso-Octanol with Mixed Acid in a Microreactor[J]. Chinese J Chem Eng, 2009, 17 (3) : 412-418.
- [4] YU Z, LV Y, YU C, et al. Continuous flow reactor for Balz-Schiemann reaction: a new procedure for the preparation of aromatic fluorides[J]. Tetrahedron Lett, 2013, 54 (10) : 1261-1263.
- [5] DEGENNAROL, FANELLI F, GIOVINE A, et al. External Trapping of Halomethylithium Enabled by Flow Microreactors[J]. Adv. Synth. Catal, 2015, 357, 21-27.
- [6] YU X, HUANG G, WANG Y, et al. Synthesis of piperacillin with low impurity content using a new three-feed membrane dispersion microreactor[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 387: 124178.
- [7] Pan Y, Zhao S, Wang L, et al. Large-scale production of cefazolin in a microreactor with a low impurity content and high yield[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 497: 154887.
- [8] BHASKAR KV, RASHED M, Bhat KS, et al. A continuous flow microreactor as a practical tool for the synthesis of active pharmaceutical ingredients[J]. Process Safety and Environmental Protection. 2024, 192, 437-449.
- [9] LEROUJ, TONKOVICHAL, SILVAL, P, et al. Microchannel reactor architecture enables greener processes[J]. Chemical Engineering Science, 2010, 65 (1) , 380-385.
- [10] 阳平坚, 彭栓, 王静, 等. 碳捕集, 利用和封存 (CCUS) 技术发展现状及应用展望[J]. 环境科学. 2024, 44 (1) : 404-416.
- [11] HEIDARYANE, AGHEL B, SAHRAIES, et al. Enhanced carbon dioxide absorption using alcohol solvents in a microreactor: Comparison with MEA+ water mixture[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2023, 151, 105105.
- [12] WANG K, WANG YJ, CHEN GG, et al. Enhancement of Mixing and Mass Transfer Performance with a Microstructure Minireactor for Controllable Preparation of CaCO₃ Nanoparticles[J]. Ind. Eng. Chem. Res, 2007, 46, 6092-6098.

上接 P19 页

备也非常重要: 高效的、专为废热应用设计的换热器通常具有更高的工作效率和更低的总体拥有成本 (TCO)。这样做不仅可以避免因扩展或升级能源生产设施而产生的额外费用, 还能显著提高整个系统的经济效益。

对于那些不能直接利用的废热, 可以通过热泵技术将其温度提升至更高水平, 或者通过热网分配给其他企业和公共事业部门。此外, 废热还可以储存在金属、热油或熔融盐等储能介质中, 以实现时间上的灵活调度。这类储能装置的放热温度通常介于 100 ~ 400℃, 非常适合用于流程工业中常见的高温蒸汽需求。

不过, 仅仅依赖废热利用并不能完全解决能源问题。事实上, 废热利用本身也有能效方面的考量。如果能够通过工艺优化、智能化控制或是寻找替代路

从废热到电力: 聚焦 ORC (有机朗肯循环) 技术

- 与蒸汽动力技术的关系: ORC (有机朗肯循环) 类似于传统的蒸汽动力发电工艺。
- 有机工质: ORC 使用一种有机工质, 沸点低于水。
- 温度要求: ORC 系统可在低至 80℃ 的温度下运行。
- 热传导: 废热用于加热有机工质。
- 蒸发过程: 加热的工质蒸发生成蒸汽。
- 膨胀过程: 蒸汽驱动涡轮机, 为发电机提供电力。
- 循环系统: 工质冷却后凝结, 重新恢复到液态。
- 高效发电: ORC 技术能够高效地将废热转化为电能。
- 应用领域: ORC 系统广泛应用于工业、地热资源以及工业和商业废热利用领域。
- 降低碳排放: 通过废热利用, ORC 技术有助于减少二氧化碳排放。

径来减少 (甚至是避免) 废热的产生, 那么最终的能源成本将会更加令人满意。总之, 合理规划和综合利用各种手

段, 才能真正实现节能减排的目标, 同时保证生产效率不受影响。