

综述与专论

微化工技术

陈光文 袁 权

(中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023)

摘 要 微化工技术是 20 世纪 90 年代初顺应可持续发展与高技术发展的需要而兴起的一门新的学科, 它着重研究时空特征尺度在数百微米和数百毫秒以内的微型设备和并行分布系统中的过程特征和规律。微化工系统通常包括了微热系统、微反应系统、微分离系统和微分析系统。微型设备的面积体积比很大, 表面作用增强, 传递作用比在常规尺度的设备中提高了 2~3 个数量级。本文就微化工技术的发展历史、基本特征、研究内容以及发展方向做一简单的介绍。

关键词 微型化 微通道 微反应器 微换热器 过程强化

中图分类号 TQ 032

文献标识码 A

文章编号 0438-1157(2003)04-0427-13

MICRO-CHEMICAL TECHNOLOGY

CHEN Guangwen and YUAN Quan

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China)

Abstract Micro-chemical technology is a new frontier originating in the early 1990s. This technology focuses on the study of the chemical engineering processes in and the principles of the micro-devices and micro-systems whose characteristic length and time scale are less than hundreds of microns and hundreds of milliseconds respectively. Micro-chemical system can be divided into four sub-systems, *i. e.* micro-heat system, micro-reaction system, micro-separation system and micro-analysis system. Because of the small dimension of the micro-devices, the specific surface area increases, the surface effect is enhanced, and the effects of transportation (flow, heat transfer and mass transfer) lead to a remarkable increase of transfer rates, which exceed those of conventional sized devices by 2—3 orders of magnitude. The application of micro-chemical technology can improve greatly the efficiency of process systems and decrease their volume and mass. The history, basic characteristics, research areas and developing orientation of micro-chemical technology are discussed in this paper.

Keywords miniaturization, microchannel, microreactor, microheater, process intensification

引 言

20 世纪是化学工程学从诞生到发展壮大的时

期, 历经了“单元操作”和“三传一反”两大历史性的发展阶段。随着科学技术的进步, 化学工程学的研究范围正逐渐向时空多尺度领域拓展^[1~3]。

2003-02-13 收到初稿。

联系人: 袁权。第一作者: 陈光文, 男, 35 岁, 博士。

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 20176057, 20122201)、国际科技合作重点项目计划 (No. 2001CB711203)、国家重点基础研究发展规划 (No. G2000026401) 及中国科学院大连化学物理研究所创新基金 (No. K2001E3) 共同资助。

Received date: 2003-02-13.

Corresponding author: Prof. YUAN Quan. E-mail: qyuan@dicp.ac.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20176057, 20122201), the Key Program for International Cooperation of Science and Technology (No. 2001CB711203), the State Key Development Program for Basic Research of China (No. G2000026401) and the Innovative Fund of DICP, CAS (No. K2001E3).

20 世纪 50 年代末, 著名的物理学家 Richard Feynman 曾预言微型化是未来科学技术发展方向。半个多世纪以来, 计算机的更新换代已将微型化所带来的方便引入了人类生活和工作的各个领域, 并对人类文明进程产生了重大的影响。

微化工技术是 20 世纪 90 年代初顺应可持续发展与高技术发展的需要而兴起的多学科交叉的科技前沿领域, 它是集微机电系统设计思想和化学化工基本原理于一体并移植集成电路和微传感器制造技术的一种高新技术, 涉及化学、材料、物理、化工、机械、电子、控制学等各种工程技术和学科^[4,5]。

常规尺度的化工过程通常依靠大型化来达到降低产品成本的目的; 微化工过程则注重于高效、快速、灵活、轻便、易装卸、易控制、易直接放大及高度集成。微化工系统呈模块结构、并行分布式进行, 可实现就地、按需生产与供货, 免除储运并且更加安全, 同时也使分散资源得到充分合理的利用, 这对人类生命、环境安全及资源综合利用具有十分重要的意义^[5-7]。此外, 国家安全所涉及的化学化工方面, 应用微化工技术能大幅度提高相应系统的效率并减少其体积和质量, 也是这个新学科的重要应用领域之一^[8]。微化工技术也将经历与微电子技术同样的历程, 它的发展也将会对整个化工领域产生革命性影响^[3,9]。

由于特征尺度的微型化, 微化工技术的发展不仅在技术领域构成了重大挑战, 也为科学领域带来许多全新的问题。在微尺度的化工系统中, 传统的“三传一反”理论需要修正、补充和创新, 系统的表面和界面性质将会起重要作用, 从宏观向微观世界过渡时存在的许多科学问题有待于发现、探索和开拓。

通常而言, 微化工技术包括微热、微反应、微分离、微分析等系统, 其中微热、微反应系统是核心部分。本文就微化工技术的发展历史、基本特征、研究内容以及发展方向做一简单的介绍。

1 发展概况

自硅集成电路问世以来, 电路的集成度提高了几个数量级。随着计算速度的进一步提高, 电路的集成度将继续提高。相应地, 每个芯片产生的热量还将大幅度增加, 这给微电子器件的热控制提出了新的挑战。微尺度换热器就是在这种背景下发展起来的一种新的冷却技术。20 世纪 80 年代初,

Tuckerman 和 Pease^[10] 率先提出了“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带来的“热障”问题。用于两种流体进行热交换的微尺度换热器首先由 Swift 等^[11] 于 1985 年研制出来。研究表明, 微尺度换热器的单位体积换热量可高达几十 $\text{MW} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

该思想源自于常规尺度的传热机理。对于圆管内层流流动, 管壁温度维持恒定时, 由公式 (1) 可见, 传热系数 h 与管径 d 成反比, 即管径越小传热系数越大。当通道尺寸在 $100 \mu\text{m} \sim 1.0 \text{mm}$ 范围内时, 空气的层流传热系数可高达 $100 \sim 1000 \text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, 水的层流传热系数亦高达 $2000 \sim 20000 \text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ 。二者均远高于常规尺度下空气和水的层流传热系数。

$$Nu = hd/k = 3.66 \quad (1)$$

同样, 对于圆管内层流流动, 组分 A 在管壁处的浓度维持恒定时, 由公式 (2) 可见, 传质系数 k_c 与管径成反比, 即管径越小传质系数越大。通道特征尺寸的减小不仅能大大提高比表面积, 而且能大大强化过程的传递特性。

$$Sh = k_c d / D_{AB} = 3.66 \quad (2)$$

微通道以其超常传热、传质能力很快切入到化学工程领域。20 世纪 90 年代初, 随着芯片反应器及芯片实验室的首次面世, 微化工技术的概念迅速引起相关领域专家的浓厚兴趣和极度关注。自 1997 年开始, 每年举办一届以“微反应技术”(Microreaction Technology) 为主题的国际会议; 2003 年 4 月将召开第一届“微通道和微小型通道”国际会议 (International Conference on Microchannels and Minichannels), 并限定通道的特征尺度在 $10 \mu\text{m} \sim 3.0 \text{mm}$ 范围内。此外, 微全分析系统 (micro total analysis system, μ -TAS) 以及微传感器等领域都有相应的国际和地区会议。

目前主要研究单位有美国的杜邦公司、麻省理工学院 (Massachusetts Institute of Technology, MIT)、太平洋西北国家研究所 (Pacific Northwest National Laboratory, PNNL) 和 UOP 等; 德国的美茵兹微技术研究所 (Institut für Mikrotechnik Mainz, IMM), BASF、Axiva、Merck、Degussa-Hüls 和 Bayer 等著名公司; 法国的 Rhône-Poulenc/Rhodia 以及荷兰和英国的 Shell 等公司^[12-16]。

杜邦公司的中心研究室于 1993 年利用微电子加工技术制造了世界上第一个芯片化工厂 (3 片直

径为 100 mm 的硅片为 1 组, 3 组再装配成为微型反应器), 用于生产甲基异氰酸甲酯 (MIC) 和 HCN 等有毒物质, 预计该微反应器可年产 18 t MIC^[1,17]. 并与 MIT 在微化工技术研究与开发方面开展了广泛的合作.

美国 PNNL 在微热泵、微反应系统等方面开展系列研究, 主要集中在微型燃料电池氢源系统的开发. 微通道反应器主体结构是一个错流式微通道换热器. 与传统反应器相比, 相同的处理能力, 反应器体积可减小 1~2 个数量级. 同时也开展了微化工技术在空间资源开发与利用的应用基础研究, 为此美国宇航局 (NASA) 已制订了启动微化工系统利用宇宙空间资源生产燃料、氧气及其他化学品以供宇航员在火星探测时使用的 15 年空间战略计划^[8,18~20].

IMM 是德国微加工技术最强的, 具备加工系列微反应器组件的能力. 主要研究强放热、易燃易爆混合物等的反应, 如在微通道反应器中进行的氢气燃烧反应, 考查微通道反应器系统安全可靠性及微反应技术应用于 PEMFC 氢源系统的可行性. 同时, 与欧洲各国的科研院校开展广泛的合作, 主要负责微反应系统组件的加工等任务^[21].

日本也开始重视这一技术, 成立了经济产业省所属的产业技术综合研究中心和以九州大学等为主体的“九州微反应器技术研究会”, 集结了全国大学、科研机构的专家学者, 正在积极促进对微反应器及其应用技术的研究开发. 日本政府在 2000 年制定的“国家产业技术战略”中已把微反应器技术列为新的化工技术之一.

20 世纪 90 年代以来, 中国科学院大连化学物理研究所相继开展了微型仪器 (微型气相色谱仪和微型分析仪器)^[22~24] 以及生命科学中毛细管电泳和芯片电泳的研究^[25,26]; 2001 年 5 月成立了微化工技术组, 并筹资 500 多万元用于微加工技术平台的建设. 目前, 微化工技术组已经开展了微热与微反应技术的基础研究^[27~30]. 清华大学和中国科学院力学研究所等就微尺度以及微重力条件下的流动、传热和传质等方面开展了研究^[31~34].

微反应技术目前仍处于萌芽时期, 系统性的基础研究工作开展得很少.

2 微化工系统的基本特征

在尺度上按机械习惯划分为: 1~10 mm 为微

小型 (mini), 1 μm~1 mm 为微型 (micro), 1 nm~1 μm 为纳米 (nano). 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, 其目标是能大幅度减小过程系统的体积或大幅度提高单位体积的生产能力. 表 1 所示为微化工系统的基本尺度范围 (单通道).

Table 1 Dimension scale of microchemical system (one channel)

dimension	0.05—1.0 mm	
section area	0.002—1.0 mm ²	
surface area	2.0—200.0 mm ²	
volume	0.1—50.0 mm ³	
flux	1 μl·min ⁻¹ —10.0 ml·min ⁻¹	liquid
	1 ml·min ⁻¹ —1.0 L·min ⁻¹	gas

微化工系统的基本技术包括材料选择、微细加工、微系统控制 (温度、压力、流向) 和集成、微装配 (如键合和封装) 以及催化剂制备等关键技术. 按其用途划分, 包括微换热器、微反应器、微分离器、微混合器、定量输液输气系统、微传感器 (速度、压力、流量、温度、湿度、pH 值和化学组成等)、微执行器 (微阀、微泵、微开关和微电机) 等关键组件^[4,5]. 微加工技术主要有精密机械加工、湿法刻蚀、干法刻蚀、电化学刻蚀、表面硅工艺技术、LIGA 技术、电火花加工 (EDM)、表面活化键合技术、激光加工等^[35]. 微加工技术是微型技术领域的一个重要而又非常活跃的技术领域, 其发展可带动微化工技术的发展.

与常规尺度的化工系统相比, 微化工系统有许多内在的、独特的优点.

2.1 单通道

(1) 微尺度 对于给定物理量 (如温度、浓度、密度或压力等) 的差值, 减小线性尺寸可提高其梯度. 因此, 当通道的特征尺度减小时, 单位体积 (或面积) 上的传热、传质的能力得到增强. 在微换热器中的传热系数可达 25000 W·m⁻²·K⁻¹, 较常规换热器大 1~2 个数量级; 在微混合器中的流层厚度可维持在几十微米, 甚至可达纳米级, 因此微混合器中的混合时间可达毫秒级.

(2) 大比表面积 微通道的比表面积可达 10000~50000 m²·m⁻³, 而常规容器的比表面积一般不超过 1000 m²·m⁻³. 因此微化工系统中的传热、传质面积大大增加, 可获得很高的传递速率,

从而在微反应系统中可以实现强放热反应的等温操作及快速混合过程。

(3) 体积小 尺寸缩减, 微反应器的体积也显著下降, 对微分析系统而言, 典型值可达几个微升。由此可减少构造材料的用量及分析试剂的用量, 具有经济性、安全性与生态效益。

(4) 独特的流动行为 在微通道中流体流动通常属于层流, 因此易于对过程进行较为精确的理论描述与模拟, 同时具有窄的停留时间分布和均匀的传质过程。

2.2 并行单元

(1) 快速放大 传统的放大过程存在着放大效应, 耗时费力, 一般需 2~5 年。由于微反应器中每一通道相当于一个独立的反应器, 因此放大过程即是通道数目的叠加 (numbering-up), 可节约时间, 降低成本, 实现科研成果的快速转化。

(2) 柔性生产 可根据市场情况增减部分单元来调节生产。微反应器具有很高的操作弹性, 理论上可通过改变反应器前后连接的管路系统用于其他反应过程。

(3) 高通量筛选 在微化工系统中, 微分析系统应用的范围最广^[36~38]。与传统分析系统相比, 其试剂用量少 (纳升)、快速、高效; 尤其分析实验室芯片 (即将传统的包括样品预处理、分离和检测等实验室分析过程集成在芯片上^[36]) 的开发和应用, 采用阵列检测可大大提高检测效率, 减少工作量, 增加可比性。应用于药物、催化剂、新材料开发等组合化学的高新技术领域, 不仅可减小昂贵试剂的使用量, 而且显著降低试验成本和缩短试验周期。

2.3 并行系统

(1) 高度集成 利用成熟的微电子工艺可将微型反应器、传感器、执行器集成到一块芯片上, 从而达到对反应器的实时监测和控制, 实现反应系统的快响应。

(2) 过程连续 许多化工过程采用间歇操作, 对于受传递控制的反应过程, 采用微反应器可实现连续操作。由于反应速率的提高, 停留时间短, 响应快, 可有效地抑制副反应, 提高了转化率和目的产物的选择性, 因而具有较高的时空收率。

(3) 等温操作 微反应器具有很强的传热性能, 能实现强放热反应过程的等温操作, 反应过程容易控制, 有效地提高了复杂反应的选择性和转化

率; 同时有可能实现在常规反应器中无法进行的反应, 以开辟新的反应过程。

(4) 过程安全 对于易燃易爆的反应过程, 由于微反应器的特征尺度小于火焰传播临界直径以及强的传热能力, 能够有效地抑制气相自由基支链爆炸反应, 使得反应过程可以在很宽的原料浓度和操作温度下安全地进行。研究表明, 抑制爆炸的主要因素在于自由基支链反应的动力学淬灭, 而非热淬灭。同时, 由于体积小, 即使发生爆炸, 也不会对环境等造成大的危害; 也可实现因安全缘故未能在大装置进行的反应。

(5) 分散生产 化工生产领域, 分散的天然资源通常运输到地以便集中加工; 尤其对于易燃易爆、有毒物质的生产, 因储存、运输等过程的不安全性, 易造成对人类和自然生态环境的极大危害。由于微反应系统是模块结构的并行分布系统, 具有便携式特点, 可实现在产品使用地分散建设并就地生产、供货, 不仅消除了危险品运输中的潜在危险, 也可显著降低安全防范所需的巨额费用。同时, 也可使分散资源得到充分合理的利用, 真正实现把化工厂带到世界的各个角落。

微反应系统最具吸引力的优点之一在于可以实现从实验室到工业过程的直接放大, 工业反应器和实验室反应器完全相同, 二者差别仅在于数量的不同。

3 微化工技术的研究状况

微化工系统包括微热、微反应、微分离、微分析等系统, 对于以生产为目的的化工过程而言, 微热、微反应系统是其核心部分。

由于微化工系统中各类基本单元的特征尺度在微米级, 其表面积与体积的比值远大于常规系统, 在宏观领域作用微小的力和现象在微观领域可能起着重要的作用。如与特征尺寸的高次方成比例的惯性力、电磁力等的作用相对减小, 而与尺寸的低次方成比例的黏性力、弹性力、表面张力、静电力等的作用相对增大, 在许多情况下表 (界) 面的微观性质成为影响系统性能的关键因素。此时, 许多宏观的规律不再适用。但由于微细尺度领域研究条件的限制 (如检测手段), 完整的微观尺度下的理论体系尚未建立, 严重地阻碍了微反应技术的进一步发展。因此, 微尺度下的表面和界面效应, 微过程的测量、分析、控制以及发生在这些过程中的传

递、分离和反应规律, 系统的集成等方面的基础性理论研究显得尤为重要, 有关的研究必将促进许多相关基础学科的发展。

现就微反应器通道内的流动、传热、传质以及反应的研究进展情况做一简要的介绍。

3.1 微尺度通道内的流动、传热与传质

3.1.1 单相流 研究微尺度下的流体流动需要考虑下列问题^[39]: 连续介质假设成立的临界尺度?

Navier-Stokes (N-S) 方程能否正确模拟流动行为? 宏观尺度上可忽略的因素在微尺度通道内的作用程度? 尺度对流动的稳定性影响程度? 测量的精确度?

实验已经证实微管内流体流动和传热行为与宏观尺度下的规律有所偏离, 如由层流到湍流过渡的临界 Reynolds 数减小, Reynolds 类比对这种粗糙通道也不适用。对此现象尚无统一的解释, 普遍的原因可归结于表面效应、端效应、可压缩性及稀薄气体效应等因素。

Knudsen 数 Kn 可用来表征稀释效应^[40]: $Kn = \lambda / L$, 其中 λ 为气体的平均自由程, L 为系统的特征尺度。 $Kn < 0.001$ 为连续介质流动; $0.001 < Kn < 1$ 为有速度滑移和温度跳跃的滑流; $1 < Kn < 10$ 为过渡流动; $Kn > 10$ 为自由分子流动。 N-S 方程与滑移流动条件相结合, 可描述稀薄气体在微通道内过渡阶段的流动情况。 对于目前研究的微反应器而言, 其通道尺寸在数百微米范围, 连续介质假设仍然成立, N-S 方程与无滑移边界条件仍适用于描述流体行为; 对于更细尺度下的气体流动, 由于表面效应和气体稀薄效应等的影响, 连续性假定不再成立, 其传递行为也不能用可压缩流体的 N-S 方程来描述。 目前, 对于过渡区及分子自由流动区气体传递行为主要根据气体的刚球模型采用 Monte-Carlo 法、分子动力学法、Lattice-Boltzmann 法等进行直接数值模拟^[41]。

3.1.2 多相流 由于多相流行为的复杂性, 微通道内的多相流文献大多涉及气液两相流过程, 表征两相流体力学的最重要的两个参数就是压降与空泡率^[42,43]。 微通道内气液两相流特征与宏观尺度有明显区别, 当通道特征尺度满足公式 (3) 时^[44], 表(界)面效应占主导地位, 气-液两相流动行为不再受重力影响, 流型转变准则主要由表面张力控制。

$$\frac{4\sigma}{(L-G)d^2g} > 1 \quad (3)$$

式中 σ 为表面张力, L 、 G 分别为液体和气体密度, d 为通道特征尺度, g 为重力加速度。

气液两相流的实验过程中可以观察到泡状流 (bubbly flow)、翻腾流 (churn flow)、弹状流 (slug flow)、弹状-环状流 (slug-annular flow) 以及环状流 (annular flow) 等流型。 由于表面张力的作用, 分层流 (stratified flow) 将不会发生。

3.1.3 微通道内的传热 微通道内的传热现象研究较深入, 主要研究方法有理论模拟与实验研究。 前者从微观的能量输运本质出发, 并运用 Boltzmann 方程、分子动力学、直接 Monte-Carlo 模拟以及量子分子动力学等方法来分析微尺度的传热机制。 后者主要进行实验研究, 根据建立在宏观经验上的惟象模型对实验数据进行关联, 并与传统的关联式比较。 目前实验大多集中于微尺度的对流传热和相变传热, 近年来对生命系统内的传热问题也有较多的关注^[41]。

20 世纪 80 年代初, Tuckerman 等^[10,45,46] 提出在芯片衬底背面采用微矩形通道, 通水冷却, 最高散热能力达到 790 W cm^{-2} , 引起微电子和传热领域的广泛关注。 Swift 等^[11] 于 1985 年研制出微尺度换热器。 PNNL 于 90 年代后期研制成功燃烧/气液一体化的微型装置以及微型热泵等^[47~49]。

Wu 和 Little^[50] 测定了微通道内的单相流体流动状况, 结果表明微通道内的流动阻力系数比传统理论预测值高; Pfahler 等^[51] 对微通道内的气体和液体的流动特性进行研究, 结果显示微通道内的流动阻力较传统理论值低, 阻力随深宽比增大而增大; Wang 和 Peng 等^[31,52] 研究了液体在微通道内的强制对流, Mala 和 Li 等^[53] 进行了水流过圆柱形微管的实验, 结果显示层流向湍流的过渡提前 ($Re < 800$)。 通道的尺度和基体材料都对流动特性有很大的影响, 导致流动阻力系数与传统理论值的偏差。

Chen 和 Yuan 等^[27] 的研究结果表明微尺度通道内的流动和传热特性与常规尺度通道有很大的差异。 在特征尺度为 $240 \mu\text{m}$ 的微通道换热器内流动状态从层流向湍流的转变提前, 即在较常规更小的 Reynolds 数 ($Re = 800$) 下流型发生转变, 摩擦系数较理论预测值大。 根据实验数据得到了摩擦系数 f 与传热特性的经验公式, 见表 2。

Table 2 Summary of f and Nu correlations

f correlations	Nu correlations	Ref.
$f = (110 \pm 8) Re^{-1} (Re < 900)$	$Nu = 0.00222 Re^{1.09} Pr^{0.4} (Re > 3000)$	[50, 54]
$f = 0.165(3.48 - \lg Re)^{2.4} (900 < Re < 3000)$		
$f = (0.195 \pm 0.017) Re^{-0.11} (3000 < Re < 15000)$		
$f = 64 Re^{-1} [1 + 30(\mu/D_h Ca)]^{-1} (Re < 2300, Ca = 30 \pm 7)$	$Nu = 9.72 \times 10^{-4} Re^{1.17} Pr^{1/3} (Re < 2000)$	[55]
$f = 0.14 Re^{-0.182} (4000 < Re < 18000)$	$Nu = 3.82 \times 10^{-6} Re^{1.96} Pr^{1/3} (2500 < Re < 20000)$	
$f = Re^{-1.98} (Re < 200 \text{ to } 700)$	$Nu = Re^{0.62} Pr^{1/3} (Re < 200 \text{ to } 700)$	[31, 52]
$f = Re^{-1.72} (Re > 400 \text{ to } 1500)$	$Nu = Re^{0.8} Pr^{1/3} (Re > 400 \text{ to } 1500)$	
	$Nu = Nu_{Gni}(1 + F) (3200 < Re < 23000)$	[56]
	$F = 7.6 \times 10^{-5} Re [1 - (D_h / (1.164 \times 10^{-3}))^2]$	
	Nu_{Gni} is Nu from Gnielinski correlation	
$dp/dx = 121.77 Re^{1.072} (Re < 650)$		[57]
$dp/dx = 19.25 Re^{1.3204} (650 < Re < 1500)$		
$dp/dx = 0.1341 Re^{2.0167} (1500 < Re < 2100)$		
$f = 4.267 Re^{-0.75} (Re < 800)$	$Nu = 0.0065 Re^{0.94} (Re < 800)$	[27]
$f = 0.858 Re^{-0.51} (800 < Re < 2000)$	$Nu = 0.0252 Re^{0.73} (800 < Re < 2000)$	
$f = 0.041 Re^{-0.11} (Re < 2000)$	$Nu = 0.0025 Re^{1.03} (Re < 2000)$	
$f = 1639 Re^{-1.48} (Re < 600)$		[58]
$f = 5.45 Re^{-0.55} (600 < Re < 2800)$		

3.1.4 微通道内的传质 微通道内的传质现象集中体现在混合、吸收(吸附)、萃取及反应等过程中^[4,19,59]。由于传质通常是与流动、换热、反应耦合在一起,增加了研究的难度。

微通道中,流体流型主要为层流,因此扩散成为传质过程的主要控制因素^[60]。扩散混合效率通常由 Fourier 数 Fo [公式(4)]来表达^[61], $Fo > 0.1$ 表明体系达到良好的混合效果, $Fo > 1.0$ 为完全混合。以液体工作介质为例,一般液体介质的扩散系数为 $10^{-9} \sim 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 扩散特征长度可取通道的水力直径,若欲在 $1 \sim 10 \text{ s}$ 的时间范围内达到良好的混合,则通道的水力直径必须在 $30 \sim 300 \mu\text{m}$ 之间。

$$Fo = D_{AB} t / l^2 \quad (4)$$

式中 t 为接触时间, D_{AB} 为扩散系数, l 为扩散特征尺度。

根据微混合器的结构型式以及混合方式不同,可以分为单通道配置微混合器(T型或Y型)、交叉指型(interdigital)微混合器、叠片式微混合器等^[4,12]。在微混合器内,由于流体流层薄,相间接触面积增加,扩散路径变短,混合时间可以达到毫秒级,从而强化了传质过程,实现两相间的均匀、超快速混合。可采用添加指示剂、可视化^[62]等实验手段来表征过程中的传质速率及效率,而精确的理论模拟报道较少。

3.2 微尺度通道内的化学反应

微反应器的研究有近 10 年的历史,主要集中在

在气相反应和气液相反应。所开展的研究工作主要有以下几大方面的应用:生产过程^[14,63~65],能源与环境^[20,28,48,66,67],化学研究工具^[68~73],药物开发和生物技术^[74,75],分析应用等^[4,5]。

3.2.1 催化剂制备技术 虽然微反应器具有大的比表面积,但与颗粒催化剂相比小 3 个数量级,而且其主体体积小,在构型与尺度方面与传统的反应器有明显的差异,因此如何在微反应器内制备出高效催化剂是微反应技术能否成功应用的关键技术之一。由于微反应器内绝对的表面积很小,与蜂窝整体催化剂类似,首先在基体上制备过渡涂层(wash-coating)作为催化活性组分的实际载体,以提高比表面积,再于此载体上制备出催化剂。常用方法有本体材料法和壁载化技术^[4,5,76,77]。

本体材料法是反应器材质本身具有催化作用,直接在贵金属薄片或板上刻蚀微通道作为反应器,如 Rh(甲烷部分氧化制合成气)^[78]、Ag(乙烯氧化制环氧乙烷)^[79]、Pt(甲烷氨氧化制 HCN)^[80]等。采用扩散焊将反应板与其他附件连接板整合密封。该方法的缺点是通道比表面积小、贵金属利用效率低且价格较高,仅限于实验室研究。

实际应用过程中大多需要对通道表面进行修饰,即在通道内壁先制备一层多孔材料如 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等作为过渡涂层,再将催化活性组分负载在该涂层上。采用壁载化技术,不仅可以增加通道内壁的比表面积(提高 2~3 个数量级),而且提高催化活性

组分的利用效率。主要有阳极氧化法^[81]、溶胶-凝胶法^[82] (包括乳胶、气溶胶)、化学气相沉积法等。

催化剂的制备方法还与反应器的封装技术有关。若采用扩散焊接技术, 通常在焊接完成后再制备催化剂, 难度较大。实验室的封装通常采用有机胶或无机胶密封。

此外, 纳米材料以其“自我修复、更新、置换”等高性能化的表面特性, 将使微化工系统更加高效、可靠。微化工技术与纳米催化技术相结合将是 21 世纪的高新技术的主流之一, 将大大促进微化工技术的发展^[3]。

3.2.2 气相反应 强放热反应多为传质控制过程, 气-固多相催化反应尤其如此。由于气-固催化反应通常是一复杂反应过程, 因而热量、质量传递的性能将会影响转化率和目的产物的选择性。气相反应研究较多的主要有氧化反应 (如爆炸极限内的 H_2 - O_2 燃烧反应、丙烯部分氧化生成丙烯酸、乙烯选择氧化制环氧乙烷、醇类氧化脱氢等)^[4,79,83-90]、加氢反应 (如苯、环三烯的部分选择加氢)^[91-93]、氨氧化^[80,94]、有毒物质 [如甲基异氰酸甲酯 (MIC)、HCN 等] 的合成等^[17,80]。

由于微反应技术固有的优点, 在实现燃料电池电动汽车和分散电源所需的氢源系统微型化的进程中将会发挥更大的作用, 目前许多研究者在从事这一技术的研究与开发。PNNL 的研究者^[95]对甲烷、甲醇、辛烷等烃、醇类制氢的反应过程进行研究, 所设计的微型燃料处理系统由微通道反应器和微通道换热器组合而成。甲醇制氢包括甲醇氧化重整、水汽变换、CO 选择氧化和 H_2 燃烧/气化一体化等多个反应以及整个系统的集成、控制等, 因此微型化的车载氢源系统是一个非常复杂的反应体系。

现有的制氢路线多数为吸热过程 (如液体燃料气化、水汽重整等), 需要额外的热量供应, 同时启动慢。采用自热重整反应 (即采用单一催化剂以实现甲醇燃烧与甲醇水汽重整反应的耦合) 能够实现热量平衡与快速启动, 这也是目前甲醇制氢反应的一个重要发展方向。微反应器由于其特征尺度微小, 能大大强化过程的传热与传质能力, 同时比表面积增大, 可以实现短停留时间 (毫秒级) 的操作, 在保证相同的生产能力的前提下反应器 (系统) 的体积可以减小 1~2 个数量级, 即系统的效率大大提高。Chen 和 Yuan 等^[28]采用图 1 所示的微反应器 (通道宽 0.5 mm, 深 0.17 mm, 长 30 mm; 反应片外型尺寸为 75 mm × 75 mm, 每片有 48 个通道, 反应器由 5 片组成) 对该过程进行研究, 实验结果表明 (图 2), 与蜂窝陶瓷整体反应器相比, 微反应器中的甲醇自热重整的反应空速 (以甲醇计) 可以提高 1 个数量级, 达到 $186000 h^{-1}$, 接触时间达到毫秒级 (约 10 ms), 反应转化率仍高于 93%, 反应干气产物流量为 $0.8 m^3 \cdot h^{-1}$, 产氢量为 $0.35 m^3 \cdot h^{-1}$, 可供 500 W 质子交换膜燃料电池使用。

重整产物经水汽变换反应后, CO 的浓度约为 1%。高浓度的 CO 易使燃料电池 Pt 电极催化剂中毒, 必须将 CO 降低到小于 $10 cm^3 \cdot m^{-3}$ 。富氢条件下 CO 选择氧化是燃料电池氢源系统中的一个非常重要的反应, 属强放热反应过程。温度对 CO 的转化率以及 CH_4 的生成量都有很大的影响 (见图 3), 随反应温度的提高, CO 转化率迅速下降, 同时副产大量的 CH_4 (体积分数高达 0.1%)。因此如何有效地控制反应温度成为该反应过程实际应用的步骤之一。

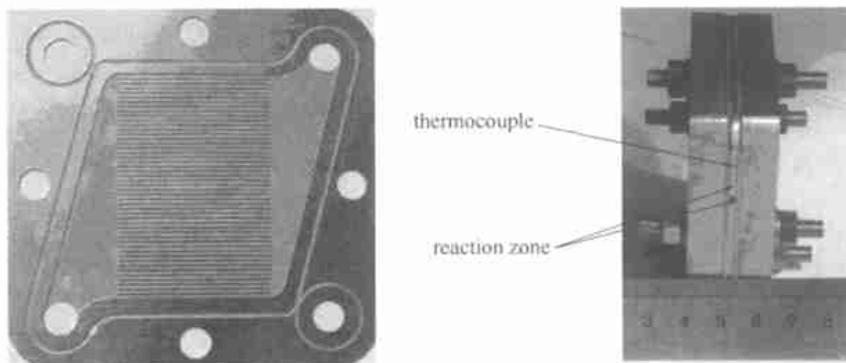


Fig. 1 Microchannel reactor

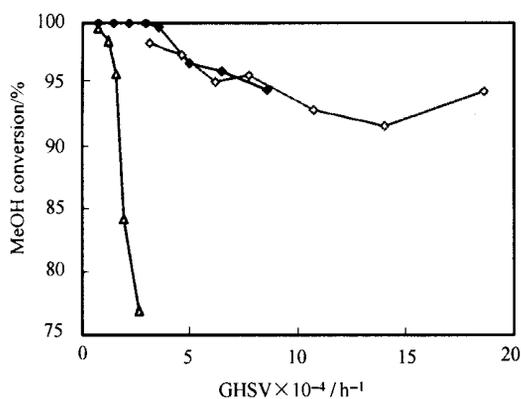


Fig. 2 Conversion vs GHSV
(reaction temperature 45°C, mole ratio of O₂ and H₂O to MeOH are 0.3 and 1.2 respectively)
stainless steel microreactor; aluminum microreactor;
ceramic monolith reactor

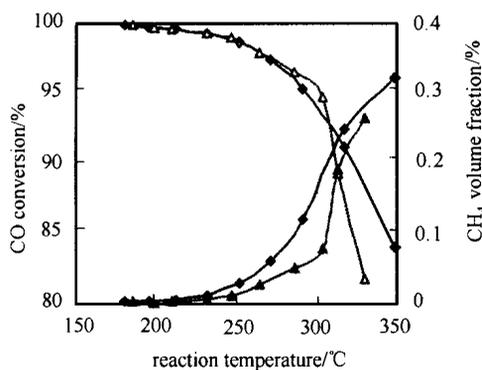


Fig. 3 CO conversion vs reaction temperature in ceramic monolith reactor
(CO volume fraction is 0.5%, H₂ ~ 40% (mol), CO₂ ~ 20% (mol), H₂O ~ 10% (mol), N₂ balance, GHSV = 20000 h⁻¹)
mole ratio of O₂ to CO: 1.5; 2.0
—CO conversion
—CH₄ volume fraction in product

微通道反应器具有很强的传热能力，能及时将反应过程产生的热量排出，维持反应床层近似于等温操作。图 4 显示，在 190 ~ 240 °C 温度范围内，CO 体积分数为 1%、空速为 500000 h⁻¹、O₂/CO 摩尔比为 1.5 和 2.0 条件下，CO 的转化率仍高于 90%，而 CH₄ 的生成量低于体积分数。图 5 所示为反应控制温度为 180 °C 时微反应器沿通道轴向的温度分布，在较低空速 (100000 h⁻¹)、CO 体积分数为 0.5%、O₂/CO 摩尔比为 1.0 条件下，床层温度非常均匀，温差不超过 10 °C；在高空速 (500000 h⁻¹)、CO 体积分数为 1%、O₂/CO 摩尔比为 2.0 条件下，有效床层段温差不超过 20 °C。

该结果充分说明了微尺度反应器可大大强化过程的传递能力，为富氢条件下的 CO 选择氧化反应器的微型化提供了条件。

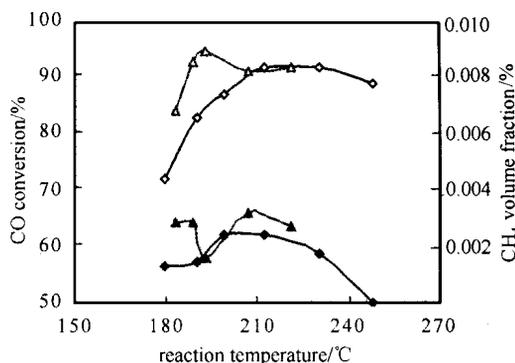


Fig. 4 CO conversion vs reaction temperature in ceramic monolith reactor
(CO volume fraction is 1%, H₂ ~ 40% (mol), CO₂ ~ 20% (mol), H₂O ~ 10% (mol), N₂ balance, GHSV = 500000 h⁻¹)
mole ratio of O₂ to CO: 1.5; 2.0
—CO conversion
—CH₄ volume fraction in product

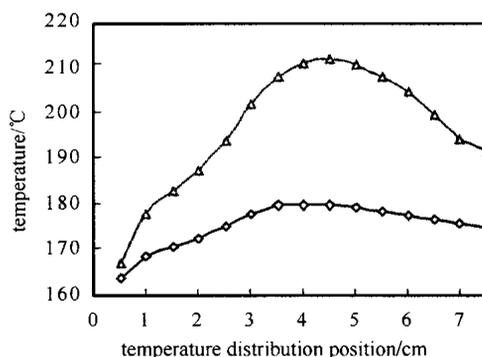


Fig. 5 Axial temperature profile in microchannel reactor
(H₂ ~ 40% (mol), CO₂ ~ 20% (mol), H₂O ~ 10% (mol), N₂ balance, reaction temperature 180 °C)
O₂/CO = 1.0, GHSV = 100000 h⁻¹, CO volume fraction is 0.5%;
O₂/CO = 2.0, GHSV = 500000 h⁻¹, CO volume fraction is 1%

针对微反应器内的氢气催化燃烧反应，在反应温度 150 °C、空速 1.0 × 10⁶ h⁻¹、H₂ 入口浓度 8% (mol) 下，转化率达到 90%。结果表明：微尺度反应器可使处于爆炸极限内的氢氧催化燃烧反应在高空速下安全地进行；整个床层温差不超过 ±2 °C，可实现等温操作。表明微通道反应器对强放热快速反应具有相当高的操作潜力，同时该类反应器可应用于强放热反应过程的动力学研究^[30]。

微反应器还可用于某些有毒害物质的现场生

产. Hessel^[80]等对在微反应器内的甲烷氨氧化制 HCN 过程进行研究, 反应器由不锈钢预热/混合器、带有微细通道的 Pt 金属块反应基体、不锈钢微通道换热器和在线温度传感器 (作为 Pt 块的一个部分) 等构成. 反应温度为 1000 °C, 反应产生的高温气体自反应区进入微通道换热器后被迅速冷却, 产率为 31%, 约为目前工业反应器产率的一半, 表明反应器需要进一步改进以提高效率. 杜邦公司的 Lerou^[17]研究了微通道反应器内的乙酰胺 (methylformamide, MFA) 氧化制甲基异氰酸甲酯 (MIC) 反应, 该反应是一个剧毒的高温强放热催化反应过程. 反应器由 3 片刻蚀有微通道的硅片和上下两个密封盖板组合而成, 反应原料经预混合、预热 (与产物换热) 后进入反应段, 反应段通道内填充多晶 Ag 粒子作为催化剂. 反应温度为 300 °C 时, MFA 的转化率可达 95%. 由于微反应器的体积小, 在进行毒害物质的现场生产时, 即使发生事故, 所能泄漏的有毒物质的量也很少, 因此系统具有内在的安全性.

此外, 微反应器用于周期操作反应 (非稳态反应) 有着广阔的前景^[96,97]. 通过周期性改变反应器的进料浓度和温度, 过程的选择性和转化率较稳态过程有显著的提高. 振荡过程的频率和强度对反应行为有明显的影 响. 传统的反应过程系统具有很大的操作惯性, 可操作的频率范围为 $10^{-4} \sim 10^{-2}$ Hz. 而微反应器由于体积小、停留时间分布窄, 振荡操作频率可达 1 Hz 左右, 可实现快速响应, 且微反应器持有量小, 不易发生爆炸. 因此也作为分析反应物组分的突变对于多相催化反应影响效果的一个理想工具.

由于微反应器具有良好的传递性能, 还可用于进行强放热反应的本征动力学研究以及组合化学如催化剂、材料、药物等的高通量筛选.

3.2.3 气-液反应 由于微反应器的良好传递性能, 且主体体积小, 具有内在安全性, 因此, 可以实现强放热 (吸热) 反应、受传质控制的反应、易爆和有毒物质的现场生产等过程的连续操作. 目前所开展的反应主要有芳环化合物的直接氟化^[98~101]、液相加氢^[102]、硝化^[103]、气-液吸收等反应.

芳环化合物的直接氟化是一个强放热、易爆炸的反应过程. J-hmisch 等^[104]采用微鼓泡塔和微降膜反应器进行甲苯的直接氟化实验. 由于液体在壁

面形成数十微米厚的液膜, 气-液相界面积相当大, 微鼓泡塔中的气-液流型可能为弹状流和环状流, 比表面积高达 $14800 \text{ m}^{-2} \cdot \text{m}^{-3}$; 降膜微反应器可高达 $27000 \text{ m}^{-2} \cdot \text{m}^{-3}$, 比常规的实验室鼓泡塔和工业反应器高 1~2 个数量级; 收率和选择性大于实验室常规反应器评价结果, 而完成反应所需时间由几小时缩短为几秒. Chambers 等^[105]开展了微反应器内芳环化合物直接氟化的研究, 结果优于工业和实验室常规反应器.

Födisch 等^[102]在微反应器内进行了对硝基甲苯加氢生成对甲苯胺反应的研究, 采用阳极氧化法在微通道内壁制备 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜, 再浸涂催化活性组分. 与传统固定床反应器的催化性能进行比较, 发现微反应器的加氢活性与催化剂的制备方式密切相关. Jensen 等^[106]开展了 $p\text{-}$ 甲基苯乙烯加氢与环己烯加氢反应的研究, 结果表明微反应器可以实现气-液间的高效传质, 适于传质控制的气-液加氢反应. Löbbecke 等^[103]采用 N_2O_5 作硝化剂, 开展了芳烃硝化反应的研究, 结果显示在微反应器内的硝化反应可于室温下进行, 而常规反应器需在 $-80 \sim -20$ °C 下进行. 由于微反应器的优良传递性能和混合效果, 可精确控制反应物与产物的停留时间, 因此能有效抑制副反应, 从而使定向硝化成为可能.

微反应器用于分离和净化领域中的气体化学吸收等方面可实现连续高效快速的分离. 目前有各种结构的微反应器应用于气-液吸收 (称“微接触器”). PNNL^[19]在特制的微通道接触器内以乙二醇胺为吸收剂研究了 CO_2 、CO 的气-液吸收过程, 液体与气体以并流或逆流形式流经不同的通道, 中间以微孔接触板间隔形成气-液界面. 通过此微接触器, 25% 的 CO_2 (N_2 平衡) 在 10 s 内被吸收了 90%, 1% 的 CO (1% CO 、25% CO_2 、4% H_2 , N_2 平衡) 在 1.3 s 内被吸收至 $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ 以下. 微接触器的高效的传质性能可以实现气-液吸收设备的小型化, 对于载荷有特定需求的场合 (如空间实验) 具有重大意义.

液-液微反应器可以实现流体的有效混合, 并具有很高的传热和传质能力, 可实现液-液反应的优化操作. 开展的工作有下面几个方面: 液-液萃取、乳状液生产、纳米粒子合成、高通量筛选、电化学微反应器、光化学反应、电渗流驱动的液相微反应等过程, 在生化分析、精细化工等领域呈现出

良好的潜在发展趋势^[1,4]。

4 前景展望

微化工技术的研究刚刚展开,在许多领域的研究工作有待于深入进行。微化工技术最有希望的应用领域包括诸如高效的传热传质设备(微型换热器、微型热泵、微混合器、微分离器等)、精细高值化工产品的生产、基于微反应器的新过程、易燃易爆的反应过程、强放热快速反应的控制(直接氟化、硝化等)、危险品的就地生产(HCN, MIC等)以及新技术发展中的需求[第3代半导体(如Si, GaAs, InP, GaN, SiC)器件的冷却和燃料电池车载燃料系统的微型化等]。其主要的技术难点包括微反应系统的设计、制造、装配、密封技术、参数测量技术(无接触测量技术)、系统自动控制技术、催化剂的壁载或填充技术等。深入开展微系统中的表面和界面现象、传递规律、微反应器中纳米催化剂的制备及反应特性与规律、微尺度化学反应器的并行放大规律与系统集成等微系统化学工程的基础研究,为微化工系统的设计开发提供理论依据,同时也将推进微细尺度的化学工程理论的发展。

21世纪的化学工业面临着前所未有的机遇和挑战。微化工技术的发展将是对现有化工技术和设备制造的重大突破,也将会对化学化工领域产生相当的影响。

References

- Lerou J J, Ng K M. Chemical Reaction Engineering: A Multiscale Approach to a Multiobjective Task. *Chem. Eng. Sci.*, 1996, 51 (10): 1595—1614
- Charpentier J. The Triplet "Molecular Process-Product-Process" Engineering: the Future of Chemical Engineering? *Chem. Eng. Sci.*, 2002, 57: 4667—4690
- Wegeng R S, Drost M K, Brenchley D L. Process Intensification Through Miniaturization of Chemical and Thermal Systems in the 21st Century. In: Proc. 3rd Int. Conf. Microreaction Technology (IMRET3), Springer, 2000. 2—13
- Ehrfeld W, Hessel V, Löwe H. Microreactors: New Technology for Modern Chemistry. Wiley-vch, 2000
- Gavriilidis A, Angeli P, Cao E, Yeong K K, Wan Y S S. Technology and Applications of Microengineered Reactors. *Chem. Eng. Res. Des.*, 2002, 80 (A1): 3—30
- Service R F. Miniaturization Puts Chemical Plant Where You Want Them. *Science*, 1998, 282: 400
- Benson R S, Ponton J W. Process Miniaturization—A Route to Total Environmental Acceptability? *Chem. Eng. Res. Des.*, 1993, 71 (A1): 160—168
- Te Grotenhuis W E, Wegeng R S, Vanderwiel D P, Whyatt G A, Viswanathan V V, Schielke K P. Microreactor System Design for NASA in Situ Propellant Production Plant on Mars. In: AIChE Spring National Meeting, Atlanta, 2000
- Ehrfeld W, Hessel V, Kiese-walter S, Löwe H, Richter Tr, Schiewe J. Implementation of Microreaction Technology in Process Engineering. In: Proc. 3rd Int. Conf. Microreaction Technology (IMRET3), Springer, 2000. 14—34
- Tuckerman D B, Pease R F W. High Performance Heat Sinking for VLSI. *IEEE Electron. Device Lett. EDL2*, 1981: 126—129
- Swift G W, Migliori A, Wheatley T C. Micro Channel Cross Flow Fluid Heat Exchanger and Method for Its Fabrication. US 4516632. 1985
- Hessel V, Löwe H, Stange T. Micro Chemical Processing at IMM—from Pioneering Work to Customer-specific Services. *Lab Chip*, 2002, 2: 14N—21N
- Wilkinson J M. Improving Access to Microtechnology—the Europractice Project. *Lab Chip*, 2002, 2: 37N—38N
- de Mello A, Wootton R. But What Is It Good for? Applications of Microreactor Technology for the Fine Chemical Industry. *Lab Chip*, 2002, 2: 7N—13N
- Jensen K F. Microreaction Engineering—is Small Better? *Chem. Eng. Sci.*, 2001, 56 (2): 293—303
- Brenchley D L, Wegeng R S. Status of Microchemical Systems Development in the United States of America. In: AIChE Spring National Meeting, New Orleans, 1998
- Lerou J J. Reactor System Synthesis and Design. *AIChE Symposium Series*, 1995, 91: 39—40
- Palo D R, Holladay J D, Rozmiarek R T, Guzman-Leong C E, Wang Y, Hu J, Chin Y, Dagle R A, Baker E G. Development of a Soldier-portable Fuel Cell Power System Part 1: A Bread-board Methanol Fuel Processor. *Journal of Power Sources*, 2002, 108: 28—34
- Te Grotenhuis W E, Cameron R J, Viswanathan V V, Wegeng R S. Solvent Extraction and Gas Absorption Using Microchannel Contactors. In: Proc. 3rd Int. Conf. Microreaction Technology (IMRET3), Springer, 2000. 541—549
- Tonkovich, A Y, Zilka J L, Lamont M J, Wang Y, Wegeng R S. Microchannel Reactors for Fuel Processing Applications. Water Gas Shift Reactor. *Chemical Engineering Science*, 1999, 54 (13—14): 2947—2951
- Löwe H, Ehrfeld W. States-of-the-art in Microreaction Technology: Concepts, Manufacturing and Applications. *Electrochimica Acta*, 1999, 44: 3679—3689
- Chen Lingxin (陈令新), Guan Yafeng (关亚风). Application of Electroosmotic Pump on Micro Column Liquid Chromatography. *Chinese Journal of Chromatography (色谱)*, 2002, 20 (2), 115—117
- Zhao H, Yu L H, Zhang J, Guan Y F. Characteristics of TGPCC on Short Micro Packed Capillary Column. *Analytical Sciences*, 2002, 18: 93—95
- Guan Y F, Miao H, Wang H W, Lu P Z. Miniaturization of Gas Chromatographic System and Its Application in Trace Analysis of

- Cases. In: Proceedings of International Ninth Beijing Conference and Exhibition on Instrumental Analysis (ISBN 7-301-05230-8/O.0514). 2001
- 25 Wang Hui (王辉), Lin Bingcheng (林炳承). Capillary Electrophoresis on Microchip and Its Applications in Life Science. *Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学)*, 2002, 30 (3): 359—364
- 26 Wang Hui (王辉), Lin Bingcheng (林炳承). The Behavior of Components Transfer in Chip-based Capillary Electrophoresis and Its Characteristics. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2002, 23 (6): 1030—1034
- 27 Chen G W, Hinot K, Cao B, Yuan Q, Yue J. Flow Resistance and Heat Transfer Characteristics of Air in a Cross Flow Micro Heat Exchanger. In: Proceedings of the Sixth International Conference on Microreaction Technology, AIChE Spring Meeting, New Orleans, 2002. 247
- 28 Chen G W, Yuan Q, Li S L. Microchannel Reactor for Methanol Autothermal Reforming. *Chinese Journal of Catalysis (催化学报)*, 2002, 23 (6): 491—492
- 29 Chen G W, Yuan Q, Li S L, Pillot C. Hydrogen Generation by Methanol Autothermal Reforming Reaction in Microchannel Reactors, Process Intensification and Microreaction Technology. In: AIChE Spring National Meeting, New Orleans, 2003. 119c
- 30 Cao Bin (曹彬), Chen Guangwen (陈光文), Yuan Quan (袁权). Catalytic Combustion of Hydrogen/Air in Microchannel Reactor. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China) (化工学报)*, 2003, 54 (in press)
- 31 Wang B X, Peng X F. Experimental Investigation on Forced Flow Convection of Liquid Flow Through Microchannels. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 1994, 37 (Suppl. 1): 73—82
- 32 Chen M, Guo Z Y, Liang X G. Molecular Simulation of Some Thermophysical Properties and Phenomena. *Microscale Thermophysical Engineering*, 2001, 5 (1): 1—22
- 33 Liang X G, Guo Z Y, Liu Y L, Ren J X. Ground Simulation of Flow and Heat Transfer under Micro-gravity. *Science in China A*, 1997, 40 (11): 1204—1209
- 34 Peng X F, Hu H Y, Wang B X. Boiling Nucleation During Liquid Flow in Microchannels. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 1998, 41 (1): 101—106
- 35 Madou M J. Fundamentals of Microfabrication: The Science of Miniaturization. 2nd ed. CRC Press, 2002
- 36 Chow A W. Lab-on-a-chip: Opportunities for Chemical Engineering. *AIChE J.*, 2002, 48 (8): 1590—1595
- 37 Reyes D R, Iossifidis D, Auroux P, Manz A. Micro Total Analysis System. Introduction, Theory, and Technology. *Anal. Chem.*, 2002, 74: 2623—2636
- 38 Tölös A J, Besselink G A J, Schasfoort B M. Trends in Miniaturized Total Analysis Systems for Point-of-care Testing in Clinical Chemistry. *Lab on a Chip*, 2001, 1: 83—95
- 39 Pfund D, Rector D, Shekariz A. Pressure Drop Measurements in a Microchannel. *AIChE J.*, 2000, 46 (8): 1496—1507
- 40 Yu S P, Ameel T A. Slip-flow Heat Transfer in Rectangular Microchannels. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 2001, 44 (22): 4225—4234
- 41 Liu Jing (刘静). Energy Transport in Micrometer and Nanometer Scale (微米/纳米尺度传热学). Beijing: Science Press, 2001
- 42 Triplett K A, Ghiaasiaan S M, Abdel-Khalik S I, Sadowski D L. Gas-Liquid Two-phase Flow in Microchannels Part 1: Two-phase Flow Patterns. *International Journal of Multiphase Flow*, 1999, 25 (3): 377—394
- 43 Triplett K A, Ghiaasiaan S M, Abdel-Khalik S I, LeMouel A, McCord B N. Gas-Liquid Two-phase Flow in Microchannels Part 2: Void Fraction and Pressure Drop. *International Journal of Multiphase Flow*, 1999, 25 (3): 395—410
- 44 Brauner N, Moalen-Marou D. Identification of the Range of Small Diameter Conduits, Regarding Two-phase Flow Pattern Transitions. *Int. Commun. Heat Mass Transfer*, 1992, 19: 23—39
- 45 Tuckerman D B, Pease R F. Optimized Convective Cooling Using Micromachined Structure. *J. Electrochem. Soc.*, 1982, 129 (3): C98
- 46 Tuckerman D B. Heat Transfer Microstructures for Integrated Circuits: [dissertation]. Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-53515, 1984
- 47 Martin P M, Matson D W, Bennett W D, Stewart D C, Bonham C C. Laminated Ceramic Microfluidic Components for Microreactor Applications. In: Proc. 4th Int. Conf. on Microreaction Technology. 410—415
- 48 Drost M K, Friedrich M, Martin C, Martin J, Cameron R. Recent Developments in Microtechnology-based Chemical Heat Pumps. In: Proc. 3rd Int. Conf. Microreaction Technology (IMRET3), Springer, 2000. 394—401
- 49 Ziegler F. State of the Art in Sorption Heat Pumping and Cooling Technologies. *Int. J. Refrigeration*, 2002, 25: 450—459
- 50 Wu P Y, Little W A. Measurement of Friction Factors for the Flow Gases in Very Fine Channels Used for Microminiature Joule-Thomson Refrigerators. *Cryogenics*, 1983, 23: 273—277
- 51 Pfahler J, Harley J, Bau H, Zemel J. Gas and Liquid Flow in Small Channels, Micromechanical Sensors, Actuators, and Systems. *ASME DSC*, 1991, 32: 49—60
- 52 Peng X F, Peterson G P. Forced Convection Heat Transfer of Single-phase Binary Mixtures Through Microchannels. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 1996, 12: 98—104
- 53 Mala G M, Li D, Dale J D. Heat Transfer and Fluid Flow in Microchannels. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 1997, 40: 3079—3088
- 54 Wu P Y, Little W A. Measurement of the Heat Transfer Characteristics of Gas Flow in Very Fine Channels Used for Microminiature Joule-Thomson Refrigerators. *Cryogenics*, 1984, 24: 415—423
- 55 Choi S B, Baron R R, Warrington R O. Fluid Flow and Heat Transfer in Microtubes. *ASME DSC*, 1991, 40: 89—93
- 56 Adams T M, Abdel-Khalik S I, Jeter S M, Qureshi Z H. An Experimental Investigation of Single Phase Forced Convection in Microchannels. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 1998, 41: 851—857
- 57 Mala G M, Li D. Flow Characteristics of Water in Microtubes. *Int. J. Heat and Fluid Flow*, 1999, 20: 142—148

- 58 Jiang P X, Fan M H, Si G S, Ren Z P. Thermal-hydraulic Performance of Small Scale Micro-channel and Porous Media Heat-exchangers. *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 2001, 44: 1039—1051
- 59 TeGrotenhuis W E, Cameron R, Butcher M G, Martin P M, Wegeng R S. Micro Channel Devices for Efficient Contacting of Liquids in Solvent Extraction. *Separation Science and Technology*, 1999, 34 (6—7): 951—974
- 60 Burns, J R, Ramshaw C. Development of a Microreactor for Chemical Production. *Chem. Eng. Res. Des.*, 1999, 77 (A3): 206—211
- 61 Crank J. The Mathematics of Diffusion. 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 1975
- 62 Herweck T, Hardt S, Hessel V, Lowe H, Hofmann C, Weise F, Dietrich T, Freitag A. Visualization of Flow Patterns and Chemical Synthesis in Transparent Micromixers. In: Proc. 3rd Int. Conf. Microreaction Technology (IMRET3), Springer, 2000. 215—229
- 63 Greenway G M, Haswell S J, Morgan D O, Skelton V. The Use of a Novel Microreactor for High Throughput Continuous Flow Organic Synthesis. *Sensors and Actuators B*, 2000, 63: 153—158
- 64 Krummradt H, Koop U, Stoldt J. Experiences with the Use of Microreactors in Organic Synthesis. In: Proc. 3rd Int. Conf. Microreaction Technology (IMRET3), Springer, 2000. 181—186
- 65 DeWitt S H. Microreactors for Chemical Synthesis. *Current Opinion in Chemical Biology*, 1999, 3 (3): 350—356
- 66 Tonkovich, A Y, Zilka J L, Lamont M J, Wang Y, Wegeng R S. Microchannel Reactors for Fuel Processing Applications. Compact Fuel Vaporization. In: Proc. 3rd Int. Conf. Microreaction Technology (IMRET3), Springer, 2000. 364—371
- 67 Kelley S C, Deluga G A, Smyrl W H. Miniature Fuel Cells Fabricated on Silicon Substrates. *AIChE J.*, 2002, 48 (5): 1071—1082
- 68 Woerz O. Microreactors as Tools in Chemical Research. In: Proc. 5th Int. Conf. Microreaction Technology (IMRET5), Springer, 2001. 377—386
- 69 Rodemerck U, Ignaszewski P, Lucas M, Claus P, Baerns M. Parallel Synthesis and Fast Screening of Heterogeneous Catalysts. *Topics in Catalysis*, 2000, 13: 249—252
- 70 Ajmera S K, Delattre C, Schmidt M A, Jensen K F. Microfabricated Cross-flow Chemical Reactor for Catalyst Testing. *Sensors and Actuators B*, 2002, 82: 297—306
- 71 Jaramillo T F, Ivanovskaya A, McFarland E W. High Throughput Screening System for Catalytic Hydrogen-producing Materials. *J. Comb. Chem.*, 2002, 4: 17—22
- 72 Ajmera S K, Delattre C, Schmidt M A, Jensen K F. Microfabricated Differential Reactor for Heterogeneous Gas Phase Catalyst Testing. *J. Catal.*, 2002, 209, 401—412
- 73 Ajmera S K, Delattre C, Schmidt M A, Jensen K F. A Novel Cross Flow Microreactor for Kinetic Studies of Catalytic Processes. In: Proc. 5th Int. Conf. Microreaction Technology (IMRET5), Springer, 2001. 414—423
- 74 Kunz U, Kirschning A. A New Microreactor for the Solution-phase Synthesis of Potential Drugs. In: Proc. 5th Int. Conf. Microreaction Technology (IMRET5), Springer, 2001. 424—445
- 75 Taghavi-Moghadam S, Kleemann A, Golbig G. Microreaction Technology as a Novel Approach to Drug Design, Process Development and Reliability. *Org. Process Res. Dev.*, 2001, 5 (6): 652—658
- 76 Rebrov E V, Seijger G B F, Calis H P A. The Preparation of Highly Ordered Single Layer ZSM-5 Coating on Prefabricated Stainless Steel Microchannels. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 206 (1): 125—143
- 77 Li Shulian (李淑莲), Chen Guangwen (陈光文), Li Hengqiang (李恒强). Effect of CeO₂-ZrO₂ Composite Oxide on Performance of Catalyst with Metal Monolith Substrate. *Chinese Journal of Catalysis (催化学报)*, 2002, 23 (4): 341—344
- 78 Mayer J, Fichtner M, Wolf D, Schubert K. A Microstructured Reactor for the Catalytic Partial Oxidation of Methane to Syngas. In: Proc. 3rd Int. Conf. Microreaction Technology (IMRET3), Springer, 2000. 187—196
- 79 Kestenbaum H, Lange de Oliveira A, Schmidt W, Schuth F, Ehrfeld W, Gebauer K, Lowe H. Silver-catalyzed Oxidation of Ethylene to Ethylene Oxide in a Microreaction System. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, 41 (4): 710—719
- 80 Hessel V, Ehrfeld W, Golbig K, Hofmann C. High Temperature HCN Generation in an Integrated Microreaction System. In: Proc. 3rd Int. Conf. Microreaction Technology (IMRET3), Springer, 2000. 151—164
- 81 Wiebmerier G, Hönicke D. Microfabricated Components for Heterogeneously Catalyzed Reaction. *J. Micromech. Microeng.*, 1996, 6: 285—289
- 82 Haas-Santo K, Fiedler J, Schubert K. Preparation of Microstructure Compatible Porous Supports by Sol-gel Synthesis for Catalyst Coatings. *Appl. Catal. A*, 2001, 220: 79—92
- 83 Janicke M T, Kestenbaum H, Hagendorf U, Schüß F, et al. The Controlled Oxidation of Hydrogen from an Explosive Mixture of Gases Using a Microstructured Reactor/ Heat Exchanger at Pt/Al₂O₃ Catalyst. *J. Catal.*, 2000, 199 (2): 282—293
- 84 Vesper G. Experimental and Theoretical Investigation of H₂ Oxidation in a High-temperature Catalytic Microreactor. *Chem. Eng. Sci.*, 2001, 56 (4): 1265—1273
- 85 Hsing I M, Srinivasan R, Harold M P, Jensen K F, Schmidt M A. Simulation of Micromachined Chemical Reactors for Heterogeneous Partial Oxidation Reactions. *Chem. Eng. Sci.*, 2000, 55 (1): 3—13
- 86 Ma L, Jiang C, Adesina A A, Trimm D L, Wainwright M S. Simulation Studies of Autothermal Reactor System for H₂ Production from Methanol Steam Reforming. *Chem. Eng. J.*, 1996, 62: 103—111
- 87 Kestenbaum H, Lange de Oliveria A, Schmidt W, Schüß F, Ehrfeld W, et al. Synthesis of Ethylene Oxide in a Microreaction System. In: Proc. 3rd Int. Conf. Microreaction Technology (IMRET3), Springer, 2000. 207—212
- 88 Hönicke D. Microchemical Reactors for Heterogeneously Catalyzed

- Reactions. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1999, 122: 47—62
- 89 Haas-Santo K, Görke O, Schubert K, Fiedler J, Funke H. A Microstructure Reactor System for the Controlled Oxidation of Hydrogen for Possible Application in Space. In: Proc. 5th Int. Conf. Microreaction Technology (IMRET5), Springer, 2001. 313—321
- 90 Seo Y S, Yu S P, Cho S J, Song K S. The Catalytic Heat Exchanger Using Catalytic Fin Tubes. *Chem. Eng. Sci.*, 2003, 58 (1): 45—53
- 91 Besser R S, Ouyang X, Surangaliker H. Hydrocarbon Hydrogenation and Dehydrogenation Reactions in Microfabricated Catalytic Reactors. *Chem. Eng. Sci.*, 2003, 58 (1): 19—26
- 92 Zafir M, Gavrilidis A. Modelling of a Catalytic Plate Reactor for Dehydrogenation/combustion Coupling. *Chem. Eng. Sci.*, 2001, 56: 2671—2683
- 93 Cui T H, Fang J, Zheng A P, Jones F, Reppond A. Fabrication of Microreactors for Dehydrogenation of Cyclohexane to Benzene. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2000, 71 (3): 228—231
- 94 Rebrov E V, de Croon M H J M, Schouten J C. Development of the Kinetic Model of Platinum Catalyzed Ammonia Oxidation in a Microreactor. *Chem. Eng. J.*, 2002, 90: 61—76
- 95 Tonkovich A Y, Jimenez D M, Zilka J L, Lamont M J, Wang Y, Wegeng R S. Microchannel Chemical Reactors for Fuel Processing. In: Proc. 2nd Int. Conf. Microreaction Technology, 1998. 45—53
- 96 Rouge A, Spoetzl B, Gebauer K, Schenk R, Renken A. Microchannel Reactors for Fast Periodic Operation: the Catalytic Dehydration of Isopropanol. *Chem. Eng. Sci.*, 2001, 56: 1419—1427
- 97 Liauw M A, Baerns M, Broucek R, Löwe H, Matloz M, *et al.* Periodic Operation in Microchannel Reactors. In: Proc. 3rd Int. Conf. Microreaction Technology (IMRET3), Springer, 2000. 224—234
- 98 Hessel V, Ehrfeld W, Golbig K, *et al.* Gas/Liquid Microreactors for Direct Fluorination of Aromatic Compounds Using Elemental Fluorine. In: Proc. 3rd Int. Conf. Microreaction Technology (IMRET3), Springer, 2000. 526—540
- 99 Chambers R D, Spink R C H. Microreactors for Elemental Fluorine. *Chemical Communications*, 1999 (10): 883—884
- 100 Chambers R D, Hutchinson J, Sandford G. Recent Studies at Durham on Direct Fluorination. *Journal of Fluorine Chemistry*, 1999, 100 (1—2): 63—73
- 101 Chambers R D, Holling D, Spink R C H, Sandford G. Element Fluorine Part 13. Gas-Liquid Thin Film Microreactors for Selective Direct Fluorination. *Lab on a Chip*, 2001, 1: 132—137
- 102 Födisch R, Hönicke D, Xu Y, Platzer B. Liquid Phase Hydrogenation of *p*-Nitrotoluene in Microchannel Reactors. In: Proc. 5th Int. Conf. Microreaction Technology (IMRET5), Springer, 2001. 470—478
- 103 Antes J, Tücke T, Kerth J, Marioth E, Schnürer F, Krause H H, Löbbecke S. Investigation, Analysis and Optimization of Exothermic Nitrations in Microreactor Processes. In: Proc. 5th Int. Conf. Microreaction Technology (IMRET5), Springer, 2001. 446—453
- 104 Jähnisch K, Baerns M, Hessel V, Ehrfeld W, Haverkamp V, Löwe H, Wille Ch, Guber A. Direct Fluorination of Toluene Using Elemental Fluorine in Gas/Liquid Microreactors. *J. Fluorine Chemistry*, 2000, 105 (1): 117—128
- 105 Chambers R D, Holling D, Rees A J, Sandford G. Microreactors for Oxidations Using Fluorine. *J. Fluorine Chemistry*, 2003, 119: 81—82
- 106 Floyd T M, Losey M W, Firebaugh S L, Jensen F K, Schmidt M A. Novel Liquid Phase Microreactors for Safe Production of Hazardous Specialty Chemicals. In: Proc. 3rd Int. Conf. Microreaction Technology (IMRET3), Springer, 2000. 171—180