

综述与专论

微化工过程中的传递现象

陈光文, 赵玉潮, 乐 军, 董正亚, 曹海山, 袁 权

(大连洁净能源国家实验室, 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023)

摘要: 微化学工程是现代化学工程学科前沿, 主要研究微时空尺度下流体流动、传热、传质现象与反应规律。着重介绍近十年来微通道内气-液、液-液两相流体流动、混合与传质的理论和实验的最新研究进展, 并对微化工技术的发展进行展望。

关键词: 微化工技术; 微通道; 微反应器; 两相流; 传质

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2013.01.009

中图分类号: TK 124

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2013) 01-0063-13

Transport phenomena in micro-chemical engineering

CHEN Guangwen, ZHAO Yuchao, YUE Jun, DONG Zhengya, CAO Haishan, YUAN Quan

(Dalian National Laboratory for Clean Energy, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China)

Abstract: Micro-chemical engineering is a promising leading discipline of modern chemical engineering, which focuses on the study of fluid flow, heat and mass transport phenomena and reaction principles on micro spatio-temporal scales. An overview of the recent advances in hydrodynamics, mixing and mass transfer characteristics for gas-liquid and liquid-liquid two-phase systems in micro-channels is presented. Finally, future development in micro-chemical engineering & technology is envisaged.

Key words: micro-chemical technology; micro-channel; micro-reactor; two-phase flow; mass transfer

引 言

微化工技术是 20 世纪 90 年代发展起来的化工科技前沿, 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。与传统化工系统相比, 由于微化工系统内部通道特征尺寸的微细化 (即微通道, 其特征尺度在数百微米范围内), 具有热质传递速率

快、安全性高、集成度高、可控性强、放大效应小以及过程节能等优点, 具有广阔的应用前景^[1-3]。近十年来, 微化工技术的应用基础研究和过程技术开发等方面发展迅速, 已成为过程强化领域的典型范例, 并逐步形成了一门新的学科方向——微化学工程与技术。微化学工程着重研究时空特征尺度在数百微米和数百毫秒以内的化工微型设备和并行系统中的“三传一反”特征与规律^[4]。

2012-10-22 收到初稿, 2012-11-04 收到修改稿。

联系人及第一作者: 陈光文 (1967—), 男, 博士, 研究员。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21225627); 国家重点基础研究发展计划项目 (2009CB219903); 国家科技支撑计划项目 (2012BAA08B02)。

Received date: 2012-10-22.

Corresponding author: CHEN Guangwen, gwchen@dicp.ac.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (21225627), the National Basic Research Program of China (2009CB219903) and the National Science & Technology Pillar Program (2012BAA08B02).

然而,微化工技术的工业应用仍面临着诸多难题。从微通道内的多相流体流动、传质特性研究及工业应用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,这主要是由反应特征时间、停留时间、传质和传热特征时间的匹配问题引起的。能否优化这4个特征时间,关系到微反应技术能否成功应用于复杂反应体系。因此,对微通道内的流动、传质过程现象和机理等基础研究仍有待深入和发展。本文将介绍近十年来有关微尺度下两相流体流动与传质的基础研究和工业化应用的最新进展。

1 气-液两相流体流动与传质

气-液微反应器的通道特征尺度在亚毫米范围,气-液两相易于形成规整及界面可控的两相流流型,显著强化相间传质过程,在气-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。

1.1 气-液两相流动

当前研究主要侧重于气-液两相流流型特征的考察^[5-20]。尽管不同研究者对流型定义稍有不同,按照流型相似性进行命名,大致可分为:表面张力控制的泡状流和 Taylor 流,过渡区域的搅拌流和 Taylor-环状流,惯性力控制的分散流和环状流六种流型。通道入口结构、通道特征尺寸、通道壁面性质、气-液两相流体表观速度、液体表面张力和黏度等参数是影响气-液两相流体流动状况的主要因素。

由于微通道内表面张力作用增强且流动多为层流,流型内部特征与常规尺度通道中差异显著,流型间转换行为不能完全按常规尺度通道中适用的流型转换关联式或模型来解释。Triplett 等^[5]率先详细考察了直径约为 1 mm 圆形微通道内的空气-水两相流动特性,提出了基于表观气速与表观液速的流型图。稍后, Akbar 等^[10]系统总结了圆形及近圆形截面微通道内空气-水类混合物的流型数据,提出了基于两相表观 Weber 数 We 的流型图。最近 Yue 等^[13]对当量直径 (d_h) 为 200~667 μm 的 Y 形微通道内气-液流动实验表明,对当量直径为 667 μm 的微通道,可用 Triplett 等^[5]与 Akbar 等^[10]提出的流型转换关联式或曲线预测各流型间的转换边界,但其预测性能随微通道当量直径的减

小而变差。迄今为止,具有普适性的微通道内气-液流型转换准则尚未建立。

气-液两相流动过程中的压降是微反应器优化设计与操作的另一个重要参数,通常采用基于传统的分相流和均相流模型来预测微通道内所有流型的压降数据^[6-8,14,16,19-23]。分相流模型中,假设气-液两相在通道中独立流动,完全不混合;据此模型所建立的关联式中,Lockhart-Martinelli (L-M) 关系式最为常用^[21,24],该关系式中,两相摩擦压降由气、液各自单相流动摩擦压降的函数来表示,即简化为两相摩擦乘子 Φ_L^2 与 Martinelli 参数 X 的关系。为改善 L-M 关系式的预测精度,研究者们对关联 Φ_L^2 与 X 关系的 Chisholm 方程中的拟合参数 C 进行优化改进,提出了许多经验公式^[7-8,16-17,19-22]。均相流模型中,假设两相完全混合,从而可基于两相混合物的平均特性采用单相流动摩擦压降的公式计算两相摩擦压降;但该模型中合适的混合物黏度关系式的选取是提高其预测精度的关键,目前尚未有统一认识^[7-8,20,22-23]。这两个模型的主要优点在于无须考虑通道内部的流型信息,便于工程设计。

Yue 等^[13]指出,更为合理的压降预测方法应考虑微通道内气-液流动的物理机制,因此不同流型下的两相摩擦压降应采用不同模型来描述。均相流模型适于描述泡状流,在该流型中气泡运动对液体流场的扰动程度相对较小,若能选取合适的混合物黏度表达式,其两相摩擦压降仍可采用单相流动的压降关联式来描述^[25-27]。对于 Taylor-环状流、搅拌流及环状流等,采用基于分相流模型的 L-M 关系式更合理,但需考虑质量通量效应(即 Φ_L^2 不能表达为 X 的唯一函数),这主要是由于(矩形或方形)微通道内截面含液率对两相表观速度的敏感性不同所致。Taylor 流中,由于 Taylor 气泡与液弹在通道内交替运动,均相流与分相流模型原则上均不再适用,需基于该流型内部细节特征(如 Taylor 气泡及液弹的运动特性)建立更精确的压力降预测模型。代表性工作如 Kreutzer 等^[28]基于实验与 CFD 模拟推导出的关联式,将 Taylor 流下压降表达为液弹及液膜内的摩擦压降损失与气泡前后端处的压降损失的综合贡献。Yue 等^[29]及 Warnier 等^[30]的后续工作对 Kreutzer 关联式进行了改进,以改善该关联式在短液弹长度 ($<2d_h$) 或低 Reynolds 数下 ($Re < 150$) 的预测精度。

与其他流型相比, Taylor 流具有操作区间宽、轴向返混小、径向混合好等特点, 是气-液微反应器内的理想操作流型。其流动特征为气泡与液弹在通道内交替运动, 气泡几乎占据整个通道截面, 仅在气泡与微通道壁间存在一层薄液膜用以连接两个相邻液弹。微通道内 Taylor 气泡的形成机理可用挤出和滴出两种模式解释^[31-32]: 毛细管数 (Ca) 较低时 (如 $Ca < 0.01$), 为挤出模式控制, 气泡颈的断裂主要受气泡前端液相压力控制; Ca 数较高时 (如 $Ca > 0.01$), 为滴出模式控制, 剪切应力在气泡颈的断裂过程中作用明显。目前已有许多实验及模拟工作对于微通道内的 Taylor 气泡生成机理进行考察, 提出了适于不同操作条件及入口结构型式下的气泡长度的预测公式^[33-40], 但关于挤出模式下液相黏度、体系表面张力的影响尚未有统一认识。壁面与气泡主体间的液膜厚度是影响 Taylor 流传递的重要参数。惯性力作用可忽略时, 液膜厚度随 Ca 增加而增加^[41-43]; 惯性力作用不可忽略时, 液膜厚度随 Re 增加呈先减后增趋势^[28]。Han 等^[44-45]进一步拓展到圆形及方形微通道, 提出了惯性力影响下的液膜预测关联式。微反应器截面通常为矩形, 通道侧面、上下面及对角线位置的液膜均不相同, 这给开展这方面的研究带来了一定难度, 因此仍需加强这方面的研究。由气泡与液弹速度差引起的液弹内部循环流动是 Taylor 流的另一个重要特征, 被认为是 Taylor 流强化液相混合/传质^[46]及传热^[47-48]的内在原因。在直微通道内, 沿轴向对称的液弹两侧均存在一个液体循环区域(涡), 使流体发生径向流动, 对称的涡之间仅通过分子扩散进行物质交换。当通道存在拐角时(如周期性地改变通道曲率), 在拐角处会产生二次流现象, 涡的对称性被打破, 因而有利于强化液弹内部混合^[49]。但随通道曲率的变化, 也会使液膜厚度分布发生周期性变化, 从而增加了轴向返混的概率, 导致微反应器性能下降^[50]。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, 迄今为止尚未出现定量描述传递强化程度的研究结果, 这有待于从实验或理论分析上进行阐释。

1.2 微通道内气-液传质

微通道内气-液两相流流型及其转换准则与常规尺度通道差异显著, 其传质特性预测不能完全基于常规尺度通道中积累的相关数据。对微通道内气-液传质过程的全面认识, 可为微反应器在气-液

吸收、气-液反应及气-液-固三相催化反应中的应用提供相关的理论指导。

微通道内气-液两相流流型的多样性决定了各流型下的传质过程存在细节差异: 对于泡状流, 传质过程体现为气泡(近似为球形或椭球形)向周围连续相液体的物质传递, 但应考虑微通道内受限空间及相邻气泡的影响; 对 Taylor 流动, 需同时考虑气泡向液弹、气泡向液膜的传质过程以及液膜与液弹间的液相混合; 对于环状流, 传质过程体现为连续流动的气相向壁面液膜的传质, 膜表面的形态对传质过程影响不容忽视; 而对于 Taylor-环状流以及搅拌流, 两相可近似认为独立流动, 其传质情形与环状流时较为类似, 但需考虑气-液界面上的周期性扰动对传质过程的影响(如搅拌流中前后两个气泡的连接部分常出现的强气-液混合区)。

微通道内气-液传质研究的主要内容之一是建立不同流型下液相体积传质系数 ($k_L a$) 的合理关联式。Yue 等^[51]采用物理和化学吸收法考察了当量直径为 $667 \mu\text{m}$ 矩形微通道内弹状流(可细分为 Taylor 流与非稳态弹状流)、弹状-环状流以及搅拌流等流型下的宏观传质特性, 发现同一表观液速下, 微通道内液相体积传质系数与相界面积 (a) 均随表观气速增加而增加, 而液相传质系数的变化相对不明显; 同一表观液速下, 液相体积传质系数与液相传质系数 (k_L) 均随表观液速的增加而明显提高, 而相界面积的变化比较复杂。液相体积传质系数与比相界面积可分别高达 21 s^{-1} 与 $9000 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$, 高出常规气-液接触器至少 $1 \sim 2$ 个数量级, 而液相传质系数提升幅度不大, 即液相体积传质系数的增加主要是由于比相界面积的增加引起的。他们同时提出了对应流型下的液相体积传质系数的量纲 1 数经验关联式, 对于弹状流有

$$Sh_L ad_h = 0.084 Re_{GS}^{0.213} Re_{LS}^{0.937} Sc_L^{0.5} \quad (1)$$

对于弹状-环状流与搅拌流, 可采用式(2)预测

$$Sh_L ad_h = 0.058 Re_{GS}^{0.344} Re_{LS}^{0.912} Sc_L^{0.5} \quad (2)$$

式中 Sh_L 与 Sc_L 分别为液相 Sherwood 数与 Schmidt 数, Re_{GS} 与 Re_{LS} 分别为气相与液相表观 Reynolds 数。其中弹状流下的传质关联式的良好预测精度已被后续研究者的工作所进一步证实^[52-54]。

对微通道内气-液局部传质规律的认识需要明了各流型内部传质过程与流动细节的内在关联。鉴于 Taylor 流优异的传质与反应特性, 现有研究工

作多针对该流型展开^[29,54-56]。Yue 等^[29]采用物理吸收法测量了当量直径为 400 μm 方形微通道内 Taylor 流下的传质特性, 结果发现实验数据与现有的基于毫米量级的毛细管所提出的液相体积传质系数关联式的预测结果吻合较差(如 Bercic 等^[57]及 van Baten 等^[58]提出的关联式), 主要在于微通道中传质过程与这些关联式适用场合的不一致性。Bercic 等^[57]提出的经验关联式仅适用于预测液膜与气泡接触时间较长时的液相体积传质系数, van Baten 等^[58]提出的关联式则适于膜接触时间较短且液膜与液弹之间混合完全时液相体积传质系数的估计。而在 Yue 等^[29]的实验条件下, 传质过程主要对应于膜接触时间较短且液膜与液弹之间混合很不完全的情形, 因此提出了如下的新关联式以合理预测实验数据

$$k_{L,a} = \frac{2}{d_h} \left(\frac{DU_B}{L_B + L_S} \right)^{0.5} \left(\frac{L_B}{L_B + L_S} \right)^{0.3} \quad (3)$$

式中 D 为液相扩散系数, U_B 为气泡速度, L_B 与 L_S 分别为气泡及液弹长度。

Shao 等^[54]模拟了微通道内 Taylor 流下 NaOH 吸收 CO_2 过程的传质特性, 结果表明 CO_2 的吸收量随气泡速度或液弹长度的增加而增加, 但随气泡长度或 Taylor 流单元(气泡+液弹)的增加而下降, 表明传质/反应过程与 Taylor 流型内部细节密切相关。Tan 等^[55-56]通过测量 Taylor 气泡在微通道化学吸收过程中沿轴向体积的变化来计算液相体积传质系数, 结果表明在微通道入口处 Taylor 气泡生成阶段的传质贡献不容忽视, 在所涉及的实验条件下, 传质量可占总体的 30%~40%; 他们同时发现与直通通道相比, 弧形微通道可实现更高的液相体积传质系数。Kuhn 等^[53]采用激光诱导荧光考察了微通道内碱液吸收 CO_2 过程中的 Taylor 流下局部传质特性, 开辟了微通道内传质过程研究的新思路。通过在液相添加对 pH 敏感的荧光剂, 可测量 CO_2 气泡周围的 pH 场, 进而推算出局部浓度场以用于传质系数的计算。结果表明在较高的气相截面分率下 (>0.6), 传质数据可用 Yue 等^[51]提出的关联式(1)预测。

目前对微通道内气-液传质过程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。

1.3 极端条件下的气-液两相流

微反应器内气-液两相流动研究多集中于常压状况, 此时的流动、传递特性难以推广至极端环境(如高温高压、低温高压等)。尽管有学者尝试利用微反应器开展极端环境下反应的研究^[59-62], 但大多集中在有机合成及分析领域, 对微反应器传递性能方面研究极少。

压力对气-液两相流动的影响主要在两个方面: 压力对流体物化性质^[63-65]和流体水力学^[66]的影响。高温高压等极端条件使气相密度、表面张力等性质的微小变化将导致气-液流动状况发生显著变化, 尤其当气相转为超临界流体时^[60,63]。与常压相比, 高压下气-液两相流型种类基本类似, 但各流型内部特征差异显著, 各种气-液两相流型均向高气相表观 Weber 数和低液相表观 Weber 数区域偏移。压力增加所导致的气-液界面张力减小和气相惯性力增加, 促使分散相(气泡或气弹)体积减小、生成频率增加, 形成位置向 T 形交叉点下游移动, 且相邻气泡间的聚并和分割频率增加; 对于弹状-环状流以及并行流, 气-液界面波动频率及幅度均明显增大; 搅拌流区域, 除气-液界面波动幅度及频率增大外, 气柱表面在 T 形交叉点区域会形成螺旋形运动, 随气相流速增加, 气柱直径增加, 螺旋形运动速度和向下游延伸距离增加, 同时气-液界面波动幅度减小、频率增加; 对于环状流, 所形成的液膜更薄, 气-液界面波动频率更高、幅度更小。高压下气-液两相流体的混合强度大幅度增强, 有利于改善气-液两相传质性能^[67]。此外, 气体在液相中的溶解度与压力正相关, 大的气-液两相接触面积强化了气-液界面的传质能力。这一过程中, 气-液界面将产生大的浓度梯度, 若伴随放热效应, 也将产生大的温度梯度, 这引起的 Marangoni 效应对气-液流动过程产生显著影响。

2 液-液两相流体流动与传质

化工过程常涉及液-液两相体系的流动、传质与反应问题, 如何高效地强化液-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、能源的综合利用率, 对实现节能减排和可

持续性发展具有重要意义。

2.1 液-液两相流体流动

互溶液-液两相流体在微通道中的流动其实就是单相流体的流动。常规尺度管道中的单相流体流动理论比较成熟。在微化工发展初期,关于这些传统理论能否直接用于微通道中一直存在争议。经过近十多年的发展,关于这个问题已基本形成共识^[68-69]。

Sharp 等^[70]研究了水力学直径 $50\ \mu\text{m}$ 的微通道中流体的层流-湍流流动转换情况,采用 $\mu\text{-PIV}$ 测量流体的平均速度和中心线的速度波动有效值,发现层流-湍流转换的临界 Re 大概为 $1800\sim 2000$; Wibel 等^[71]也用 $\mu\text{-PIV}$ 测量发现光滑矩形微通道内的层流-湍流转换临界 Re 范围为 $1900\sim 2200$ 。对于微通道中单相流体的压降特性, Yue 等^[22]考察了当量直径为 $528\ \mu\text{m}$ 矩形微通道与 $333\ \mu\text{m}$ 方形微通道内水的层流流动的压降,微通道内的摩擦因子 f 值随 Re 线性变化,同时 fRe 值与常规管道中的传统理论值吻合良好。可见,对于数百微米当量直径的微通道,其流体流动行为仍然可以用常规理论来预测。

与互溶两相体系相比,互不相溶液-液两相流体由于相间界面受流动状况和界面张力影响,产生了多种界面现象,增加了流动过程的复杂性。Zhao 等^[72]对微通道内的油水两相流流型进行了研究,并将流型图划分为界面张力控制、惯性力控制、界面张力和惯性力共同决定的 3 个区域。为进一步减小油水两相体系内的分散相体积, Su 等^[73-74]分别系统研究了引入气、固等第三相的影响,与单纯互不相溶液-液两相流动相比,第三相的引入可极大地强化两相的分散效果,即比表面积大幅度增加。这一研究结果已应用于液相 SO_3 磺化法生产三次采油用表面活性剂——石油磺酸盐的过程中,目前已完成百吨级规模的中试。

Anna 等^[75]对微通道内单分散、可控尺寸液滴的制备和生成机制开展了研究,并根据液滴形成方式的不同分为并流、错流、拉伸或流体聚焦式分裂三种结构。并已出现利用此三种结构制备尺度、形貌、组成可控的聚合物粒子的报道, Serra 等^[76]与 Dendukuri 等^[77]对此进行了详细的评述。Utada 等^[78]研究了从通道头部液滴断裂机理到通道下游液柱头部分裂机理的转变过程规律,基于分散相流体的 We 和连续相流体的 Ca 表征了这一转变区域

的特征。Garstecki 等^[31]发现在低 Ca 下,液滴的形成主要由交叉点上游的附加压力控制,建立了一个预测液滴大小的模型。de Menech 等^[79]对 T 形交叉点处液滴形成机理的转变准则及影响因素进行了理论分析和探讨。

目前对互不相溶液-液体系的研究多集中在通道结构、流体物性、操作条件等参数对流动状况的影响方面,而对以流体受力分析为基础、从流型形成机理方面出发的研究较少。如特定流动状况下,流体沿微通道流动过程中的受力变化,尤其是两相界面与壁面处变化规律;流型间转变的主控因素以及维持特定流型的内在机制等。这些问题的解决将会为微反应器结构优化、过程剖析等提供原动力,这是微化学工程与技术这一学科领域未来重要解决的问题。

2.2 液-液互溶两相流体混合

混合过程是指物料从分布不均匀或离集状态到分子尺度的均匀化过程。混合过程不仅发生于液-液互溶两相流体中,也发生在气-液、液-液互不相溶两相流体中。对于后者,主要关心的是两相间的传质过程。混合过程是化学反应进行的前提和关键,也是化工学科的关键科学问题。早在 20 世纪 50 年代,科学家们就已经开始系统地研究混合问题,提出了一些混合模型。一般来说,混合过程包括宏观对流分散、介观黏性变形、微观分子扩散 3 个过程^[80]。物料由不均匀或离集的初始状态,首先在对流的作用下被分散成大小不等的流体微团;流体微团进而发生变形(如拉伸、折叠、撕裂),进一步减小了微团厚度,增大了微团间接触面;最后通过分子扩散,经过微观混合时间 $t_m \sim d^2/D$ (d 为微团的特征尺寸, D 物质的扩散系数)物料实现分子尺度的均匀化。根据混合过程中对流形态的不同,混合过程又可分为湍流混合、层流混合、局部二次流混合^[81]。局部二次流指局部的相对于长程主流动(即层流、湍流)的二次流动,例如主流动在管道弯角处产生的局部漩涡。

在传统化工混合设备中,主要是依靠湍流混合。而在微反应器中,由于 Re 小,流体处于层流状态,湍流混合难以实现,但可依靠层流混合、局部二次流混合。因此可将微混合器分成基于层流混合和基于局部二次流混合两大类。

对于微通道中的层流混合,混合只能依靠分子

扩散进行, 通道尺寸越小, 混合时间越短。基于层流混合的微混合器, 主要是通过微通道中设计分支结构, 将物流流体进行一次^[82]或者多次分层^[83], 使物料微团间的距离成倍减小, 从而混合时间急剧缩短, 以实现快速混合。通常, 层流微混合器可使层状物料的厚度减小到 $10\ \mu\text{m}$ 左右, 其混合时间可达 $0.1\ \text{s}$ (扩散系数 $10^{-9}\ \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)。

对于微通道中局部二次流混合, 主要是通过结构或外场作用在通道中形成局部的涡流或混沌对流^[84-85], 将物料分散、变形, 从而减小物料间的扩散距离、增大接触面积, 以强化混合。根据引发二次流的能量来源, 可将局部二次流微混合器分成两种: 一种是通过通道的结构设计, 让流体与流体或者流体与壁面碰撞, 使压力驱动主流动的能量一部分转化为局部二次流, 即通常所说的从动式微混合器; 另一种是施加外场引起局部二次流, 即主动式微混合器。从能量来源角度讲, 层流微混合器通常也属于从动式微混合器。基于局部二次流微混合器中的从动式混合, 根据其通道结构的设计, 大致可分为通道弯折型^[86-87]、通道障碍型 (在通道壁面设置凹凸结构^[88]或填充填料^[74, 89])、喷流撞击型、液滴液弹型 (在液滴、液弹内形成循环流以强化混合^[73, 90])。局部二次流微混合器中的主动式混合, 根据外场种类可分为压力扰动型^[91]、电场驱动型^[92]、磁场驱动型^[93]、超声驱动型^[94-95]。从动式微混合器只需设计好通道结构, 不需要附加装置, 操作容易, 因此在微化工领域应用非常广泛。而主动式微混合器装置比较复杂, 且不易多通道并行放大, 另外电场、磁场驱动对流体的带电性还有要求。因此主动式微混合器在化工中的应用范围有限, 目前主要应用于生物分析领域^[96]。

以上各种微混合器中, 以 T 形撞击流微混合器在工业化应用中最有前景。Zhao 等^[97]对 T 形微通道内分子尺度上的混合特性进行了研究, 发现存在一个使离集指数 X_s 发生骤变的临界 Re_c 。该研究结果已扩展到高通量纳米粒子制备^[98]、高压液氨与水混合配制氨水的工业示范应用等方面, 现已完成 10 万吨/年级液氨配制氨水的微混合-微换热集成系统的工业化示范应用^[99]。

尽管关于微混合器/反应器结构设计及原理方面的研究已进行了许多, 且已实现工业应用, 但其混合 (传质) 效果的定量评价仍面临困难。混合效果是优化混合器的重要参数, 常规尺度下的评价方

法已有很多, 其尺寸精度通常为 $10^{-2} \sim 10^{-3}\ \text{m}$, 因此这些方法不能直接用于检测微混合器 ($10^{-4} \sim 10^{-7}\ \text{m}$), 针对这种情况需开发高时空分辨率的分析方法, 进而能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。目前文献报道的方法主要有摄像法、竞争反应法及仪器分析法^[100]。

2.3 液-液互不相溶两相流体传质

对于液-液互不相溶两相流体的传质特性, 首先需要阐释其强化传质的机理。在液弹与液膜或壁面的剪切作用下, 液弹内部产生内循环流动, 减小了边界层厚度和扩散距离, 同时增加了表面更新速度和比相界面积, 使传质过程得以强化。Wiggins 等^[85]提出基于流体拉伸、叠加、重排三个步骤循环往复操作的贝克转换混合原理, 从数学上证明了其可行性。Ramshaw 等^[101]也将相似理念引入液-液体系, 并进行了实验和理论模拟研究。利用 PIV 技术和 CFD 方法, Kashid 等^[102-103]证实了内循环流动现象和两个对称静止区域的存在, 且相同的能量输入, 产生的比相界面积是传统设备的数倍以上。Ismagilov 等^[104]则侧重于研究液弹内部流体的混合过程, 通过引入载流相, 使待混合流体自发形成分散相液滴, 利用内循环流动强化混合过程。利用这一原理可合成形貌可控的纳米金、金属胶体、乳液、脂质体等^[105-106]。另外, 微通道内气体的搅拌或填充微颗粒的剪切作用, 可极大地增加两相流体的分散效果、比表面积和表面更新速度, 传质效果提高 $1 \sim 2$ 倍^[73-74]。

由于微通道内液-液两相物料的持液量较少, 难于在短时间内获得分析所需样品量; 两相流体开始接触时流动状况较为复杂, 造成对此处传质过程的分析难度加大; 取样时间远大于料液在微通道内的停留时间, 造成端效应较大。Kashid 等^[107]详细综述了多相流体传质的测试方法, 并分成离线和在线两大类。离线法测试简单、准确, 可适用于各类微反应器整体性能的检测, 但试剂耗用量大^[108]; 在线法多为摄像法, 利用像素变化定量测定通道内局部传质效果, 试剂耗用量少、快速、简便, 但仅适用于透明反应器的局部传质性能测量^[109]。Zhao 等^[108]提出了精确测量微通道内传质效果的“时间外推法”, 定量证明了微通道的传质效果比传统反应器高 $2 \sim 3$ 个数量级, 并发现整个系统内流体初始接触区域附近的总体积传质系数最大。Xu

等^[110-112]围绕新型微分散技术——膜分散技术，对微尺度下的液-液两相流动、分散和相间传质规律进行了系统研究，利用中和反应显色法，发现液体液滴形成过程中传质效果至少占总体传质效果的 30%，建立了相应的微尺度分散和传质模型，为设计新型微结构混合器奠定了良好基础，并成功开发了万吨级单分散纳米碳酸钙的工业示范装置。

可见，针对互不相溶液-液两相流体传质的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，并拓展到流型动态变化过程中。在互不相溶液-液两相微反应器的性能测试方面，目前还未建立相应的测试标准，可能会在一定程度上延缓该技术的大规模应用，因此未来的几年应加强反应器性能标准测试方法方面的研究。

3 微尺度传热

微通道换热器是一种特征尺度在微米到亚毫米范围内用于热量交换的结构单元，体积传热系数较传统换热器 ($D_h \geq 6 \text{ mm}$) 可提高 1~2 个量级，在 $\text{MW} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ 量级左右^[113]。在化工^[114]、电子^[115]和制冷^[116]等行业内的应用广泛，但对于微通道内的流动传热机理等问题还存在争议。

在研究微通道内单相流动与传热时，首先考虑流动是否连续。Bahukudumbi 等^[117]建议当 Kn 数小于 10^{-2} 时，通道内流体为连续流体。在此条件下，对充分发展的单相层流而言，Nusselt 数为常数，即对流传热系数和通道的水力学直径呈反比；单相层流的摩擦因数与 Re 呈反比，即通道压降和通道水力学直径的 4 次方呈反比^[118]。对于微通道内的湍流情况，适于大尺寸通道流动的 Blasius 关系式^[119]和传热的 Dittus-Boelter^[120]或 Gnielinski^[121]关系式可用于估算微通道内流动和传热。对流传热系数和压降随通道尺寸减小而增大。微通道换热器的设计也因此存在着传热与流动之间的优化匹配问题。近年来，通过最小熵增原理对换热器进行优化受到研究者的重视^[122-123]，熵增原理即将换热器的传热损失和流动损失统一为熵的产生，最小熵增意味着损失最小。

对于单相流微通道换热器的设计，由于受流体

分布腔的影响，分布腔的进口效应和流体在微通道内的不均匀分布使得单相流单通道的摩擦系数和 Nu 不能直接应用于多通道的换热片。对于内含流体分布腔及多通道的换热片的平均摩擦系数和 Nu 也无公认的关系式，但可通过实验^[114]和数值模拟^[124]的方法获取两参数平均值，以实现换热器的设计。

微通道中两相流的流动传热机理目前也未有统一认识。Lazarek 等^[125]研究了 R-113 在内径为 3.1 mm 的圆形通道内沸腾的传热特性，发现圆形通道内平均沸腾传热系数和质量干度无关，很大程度上取决于热通量，即通道中的沸腾主要是核沸腾。Ravigururajan^[126]观察到 R124 在水力学直径为 425 μm 的矩形微通道内的沸腾传热系数与热通量和质量干度均相关，当质量干度由 0.01 增加到 0.65 时，沸腾传热系数则减小了 30%，即对流沸腾占主导地位。Warrier 等^[127]以 FC-84 为工作介质研究了水力学直径为 750 μm 的矩形微通道的沸腾传热系数，并建立了分别适用于过冷沸腾和饱和沸腾的传热系数关系式，且两关系式均与热通量和质量干度相关，即对流沸腾是占主导地位的传热机理。Qu 等^[128]以去离子水作为工作介质，对内含 21 个并行水力学直径为 349 μm 的矩形微通道热沉的沸腾传热进行研究，发现沸腾传热系数随质量干度增加而减小，即对流沸腾在该并行微通道沸腾中占主导地位。Lee 等^[129]认为何种沸腾传热方式占主导将随工作介质、操作条件和微通道尺寸的不同而发生变化；他们研究了内含水力学直径为 349 μm 的矩形微通道热沉内 R134a 的两相流传热特性，发现核沸腾只发生在热通量比较低、相应质量干度小于 0.05 的情况下；随着热通量增加，质量干度大于 0.05 时，对流沸腾逐渐占主导地位。Kosar 等^[130]通过对水力学直径为 227 μm 内沸腾水传热性能的研究发现微通道中的沸腾形式和通道内的 Re 和 Bo (Boiling 数) 有关，高 Re 和 Bo 情况下对流沸腾占主导地位，随着 Re 和 Bo 的降低逐渐过渡到核沸腾。了解两相流的流型是预测其传热性能的关键，对于两相流流型的判断如同判断单相流是层流还是湍流一样重要。Qu 等^[131]通过高速摄像观察到了绝热条件下氮气和水两相流在微通道的流型以弹状流和环状流为主，并将实验数据运用到沸腾水冷热沉的设计中，此外，流体分布腔对两相流换热器设计也至关重要，建议通过以绝热气-液

两相流在微通道中的流型及相应的传热性能为依据实现对内含多微通道热沉的设计。

4 并行放大技术

多通道快速并行放大 (numbering-up) 是微化工技术的另一优点, 放大途径包括内部和外部放大。与传统反应器的尺度放大 (scale-up) 模式不同, 微反应器的并行放大主要通过增加通道数而实现, 而每个通道均可视为一个独立微反应器, 故物料在通道内的分布状况将直接影响微反应器的整体性能。

Kikutani 等^[132]在十片叠加的单通道微反应器内研究了相转移催化反应过程, 与单片单通道微反应器相比, 目的产物收率从 83% 下降至 70%, 原因在于反应物料在微反应器内各通道间的分布不均。并行放大过程中多通道微反应器内的流体分布状况涉及纳微结构 (微通道表面结构及性质)、介观 (微通道构型) 和宏观 (微反应器整体) 等多尺度间的相互协同、耦合, 故如何通过多尺度结构优化实现流体均匀分布, 是微化工技术能否实用化的关键。

通常多通道微反应器由流体进口分布器 (空腔或通道结构)、多通道并行微结构模块、出口集流器 (空腔或通道结构) 组成。对于进出口分布/集流器为空腔结构的多通道微反应器, Commenge 等^[133]基于压力平衡分析方法, 发现通道内的流体阻力分布决定了流体分布状况。采用三维 CFD 方法, Delsman 等^[134]得到了相似结论, 且通过增加进出口流体分布腔/收集腔横截面积及通道长度均可改善流体均匀分布程度^[135]。Pan 等^[136]发现具有直角三角形结构的进出口分布/集流器和高深宽比通道对流体均匀分布较为有利。

对于进出口分布/集流器为三维树状构型通道结构的多通道微反应器内单相流体分布状况, Bejan 等^[137]基于构型理论提出了多尺度优化设计方法, 沿用此理论, Luo 等^[138]采用微立体激光光刻技术制造出了实体部件——微换热器入口分布器, 与传统“金字塔”形分布器相比, 传热性能提高 30%; Fan 等^[139]研究了高通量下二维构型分布器出口通道堵塞对整个分布器内流体分布的影响。目前, 此类构型依然处于概念性研究阶段, 且较难适于多相流体系。

Yue 等^[140]研究了二维构型 16 分支通道微反应

器内的气-液两相流体分布状况及其对流动、传质的影响, 同时分析了某些典型分布状况对传质的影响规律。另外, Jensen 等^[141]研究了其他特殊构型入口分布器对多通道微反应器内气-液两相流体流动、传质与反应过程规律。目前对气-液两相流体均匀分布的研究仍处于探索阶段, 且均针对某一特定结构, 并行放大的基本准则尚未完全建立。尤其对于 Taylor 流动, 如何合理设计系统结构, 以在保证均匀两相/多相接触的情况下, 实现不同处理量下系统物流/压降、能量利用的最优化, 尚缺乏基础的理论指导, 这直接阻碍了气-液微反应器技术的工业应用, 因而相关的基础及应用研究仍有待加强。

由于系统内存在多尺度结构, 并行放大过程需优化各参量的均布状况及其对整体性能的影响, 应着重解决因并行放大引入的设备尺度与微时空尺度间的相互作用机制及对传质、反应乃至系统整体行为的性能规律。

5 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参与微化工技术的研究与开发过程中, 但迄今仍未见有更多的工业应用报道, 尤其是涉及有机合成领域。微化学工程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这一重要的科学问题, 尚有许多问题亟待深入研究: ①两相流体混合机制, 如接触原理、界面吸/放热的影响规律等; ②两相流体流动状态形成及演变机制和传质过程, 如传质过程中复杂界面的形成与转变过程等; ③互不相溶两相流体的原位分离问题, 如通道壁面性质的调控、通道构型的优化等; ④传递与反应间的协调控制机制, 研究反应特征时间、停留时间、传质和传热特征时间的优化匹配; ⑤微反应器放大, 基于系统体积与压降最小化的约束条件, 对适于多相体系的多通道多片组合式微反应器的结构进行优化, 为以生产为目的的微反应器的结构设计、放大与集成、制造等奠定理论基础; ⑥检测技术, 如先进的检测、分析与评价技术及标准等; ⑦拓展两相体系在萃取、乳化、快速强放热反应、纳米材料和催化剂制备等方面的应用, 以推进其工业化进程。

除了开展基础研究工作，研究开发微反应技术的最终目的是实现工业应用，因此需要积极与企业界进行深入实质性合作，针对不同类型的化工过程或反应类型开展长周期的工业应用示范运行，积累经验，为微化工技术的设计、放大与运行提供理论依据，同时也需解决微化工技术在应用过程中所遇见的技术难点：①堵塞问题，这是最初接触微化工技术的企业所最为关心的问题之一，需要充分了解堵塞现象发生的原因或机制，在中试或工业示范运行中提出解决方案；②腐蚀问题，由于微反应器芯片厚度仅为毫米量级，极易腐蚀，尤其是涉及如磺化、硝化、氯化、氟化等涉及强腐蚀性反应介质，除了选择合适的反应器材质外，需开展适合于金属材料微反应器的通道表面防腐技术的研究；③价格问题，目前国外的从事微化工技术研发的企业在国内积极推广其微化工设备，往往实验室所用的简单的单片式微通道组件价格十分昂贵，这也是令企业望而却步的因素之一，因此要开展快速高效的加工与封装技术，使微化工设备价格趋于合理；④集成问题，化工过程是一个多过程集成的系统，同样对于微化工技术也难以解决化工过程的所有问题，甚至对于许多特定的反应过程，尤其是涉及多相复杂反应过程，由于微反应器内的停留时间相对较短，需要解决选择性与转化率间的矛盾问题，因此要研究反应特征时间、停留时间、传质和传热特征时间的优化匹配问题，或将微化工技术与传统的化工技术相互集成以更经济、有效地解决所面临问题；⑤空间受限的反应过程，如火星化工厂等空间化工技术，研制更高效的微化工技术或微通道催化技术；⑥对于特殊过程，需要发展诸如集成有超声、磁场等外场的新型微化工设备，以调控流型或进一步提高传质性能；⑦标准化技术，微化工设备性能（包括寿命）评价标准化以及设备接口等标准化设计，形成行业标准，以利于形成微化工技术工程化设计。

微化学工程与技术是 21 世纪化学工程领域的共性基础与关键攻关技术，预计在未来的 5 年内将会有更多的工业应用或示范运行。微化学工程与技术的发展将为传统化学工业带来重大影响——增强化工过程安全性，促进过程强化和化工系统小型化，提高能源、资源利用效率，达到节能降耗的目的。

References

- [1] Chen Guangwen (陈光文), Yuan Quan (袁权). Microchemical technology [J]. *J. Chem. Ind. Eng. (China)* (化工学报), 2003, **54** (4): 427-439
- [2] Service R F. Miniaturization puts chemical plant where you want them [J]. *Science*, 1998, **282** (5388): 400
- [3] Jähnisch K, Hessel V, Löwe H, Baerns M. Chemistry in microstructured reactors [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43** (4): 106-446
- [4] Chen Guangwen (陈光文). Advance and prospect of microchemical engineering and technology [J]. *Modern Chem. Ind.* (现代化工), 2007, **27** (10): 8-13
- [5] Triplett K A, Ghiaasiaan S M, Abdel-Khalik S I, Sadowski D L. Gas-liquid two-phase flow in microchannels (I): Two-phase flow patterns [J]. *Int. J. Multiphase Flow*, 1999, **25** (3): 377-394
- [6] Zhao T S, Bi Q C. Co-current air-water two-phase flow patterns in vertical triangular microchannels [J]. *Int. J. Multiphase Flow*, 2001, **27** (5): 765-782
- [7] Kawahara A, Chung P M Y, Kawaji M. Investigation of two-phase flow pattern, void fraction and pressure drop in a microchannel [J]. *Int. J. Multiphase Flow*, 2002, **28** (9): 1411-1435
- [8] Chung P M Y, Kawaji M. The effect of channel diameter on adiabatic two-phase flow characteristics in microchannels [J]. *Int. J. Multiphase Flow*, 2004, **30** (7/8): 735-761
- [9] Serizawa A, Feng Z P, Kawara Z. Two-phase flow in microchannels [J]. *Exp. Therm. Fluid Sci.*, 2002, **26** (6/7): 703-714
- [10] Akbar M K, Plummer D A, Ghiaasiaan S M. On gas-liquid two-phase flow regimes in microchannels [J]. *Int. J. Multiphase Flow*, 2003, **29** (5): 855-865
- [11] Waelchli S, von Rohr P R. Two-phase flow characteristics in gas-liquid microreactors [J]. *Int. J. Multiphase Flow*, 2006, **32** (7): 791-806
- [12] Xiong R, Chung J N. An experimental study of the size effect on adiabatic gas-liquid two-phase flow patterns and void fraction in microchannels [J]. *Phys. Fluids*, 2007, **19** (3): 033301
- [13] Yue J, Luo L, Gonthier Y, Chen G W, Yuan Q. An experimental investigation of gas-liquid two-phase flow in single microchannel contactors [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2008, **63** (16): 4189-4202
- [14] Saisorn S, Wongwises S. Flow pattern, void fraction and pressure drop of two-phase air-water flow in a horizontal circular micro-channel [J]. *Exp. Therm. Fluid Sci.*, 2008, **32** (3): 748-760
- [15] Shao N, Gavrilidis A, Angeli P. Flow regimes for adiabatic gas-liquid flow in microchannels [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2009, **64** (11): 2749-2761
- [16] Kawahara A, Sadatomi M, Nei K, Matsuo H. Experimental study on bubble velocity, void fraction and pressure drop for gas-liquid two-phase flow in a circular microchannel [J]. *Int. J. Heat Fluid Flow*, 2009, **30** (5): 831-841
- [17] Saisorn S, Wongwises S. The effects of channel diameter on

- flow pattern, void fraction and pressure drop of two-phase air-water flow in circular micro-channels [J]. *Exp. Therm. Fluid Sci.*, 2010, **34** (4): 454-462
- [18] Zhang T, Cao B, Fan Y, Gonthier Y, Luo L, Wang S D. Gas-liquid flow in circular microchannel (I): Influence of liquid physical properties and channel diameter on flow patterns [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2011, **66** (23): 5791-5803
- [19] Choi C W, Yu D I, Kim M H. Adiabatic two-phase flow in rectangular microchannels with different aspect ratios (I): Flow pattern, pressure drop and void fraction [J]. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 2011, **54** (1/2/3): 616-624
- [20] Sur A, Liu D. Adiabatic air-water two-phase flow in circular microchannels [J]. *Int. J. Therm. Sci.*, 2012, **53**: 18-34
- [21] Kim S M, Mudawar I. Universal approach to predicting two-phase frictional pressure drop for adiabatic and condensing mini/micro-channel flows [J]. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 2012, **55** (11/12): 3246-3261
- [22] Yue J, Chen G W, Yuan Q. Pressure drops of single and two-phase flows through T-type microchannel mixers [J]. *Chem. Eng. J.*, 2004, **102** (1): 11-24
- [23] Saisorn S, Wongwises S. An inspection of viscosity model for homogeneous two-phase flow pressure drop prediction in a horizontal circular micro-channel [J]. *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, 2008, **35** (7): 833-838
- [24] Lockhart R W, Martinelli R C. Proposed correlation of data for isothermal two-phase, two-component flow in pipes [J]. *Chem. Eng. Prog.*, 1949, **45**: 39-48
- [25] Triplett K A, Ghiaasiaan S M, Abdel-Khalik S I, Lemouel A, McCord B N. Gas-liquid two-phase flow in microchannels (II): Void fraction and pressure drop [J]. *Int. J. Multiphase Flow*, 1999, **25** (3): 395-410
- [26] Cubaud T, Ho C M. Transport of bubbles in square microchannels [J]. *Phys. Fluids*, 2004, **16** (12): 4575-4585
- [27] Liu H, Vandu C O, Krishna R. Hydrodynamics of Taylor flow in vertical capillaries; flow regimes, bubble rise velocity, liquid slug length, and pressure drop [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44** (14): 4884-4897
- [28] Kreutzer M T, Kapteijn F, Moulijn JA, Kleijn C R, Heiszwolf J. Inertial and interfacial effects on pressure drop of Taylor flow in capillaries [J]. *AIChE J.*, 2005, **51** (9): 2428-2440
- [29] Yue J, Luo L, Gonthier Y, Chen G W, Yuan Q. An experimental study of air-water Taylor flow and mass transfer inside square microchannels [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2009, **64** (16): 3697-3708
- [30] Warnier M J F, de Croon M H J M, Rebrov E V, Schouten J C. Pressure drop of gas-liquid Taylor flow in round micro-capillaries for low to intermediate Reynolds numbers [J]. *Microfluid Nanofluid*, 2010, **8** (1): 33-45
- [31] Garstecki P, Fuerstman M J, Stone H A, Whitesides G M. Formation of droplets and bubbles in a microfluidic T-junction scaling and mechanism of break-up [J]. *Lab Chip*, 2006, **6** (3): 437-446
- [32] Abate A R, Mary P, van Steijn V, Weitz D A. Experimental validation of plugging during drop formation in a T-junction [J]. *Lab Chip*, 2012, **12** (8): 1516-1521
- [33] Cubaud T, Tatineni M, Zhong X, Ho C M. Bubble dispenser in microfluidic devices [J]. *Phys. Rev. E*, 2005, **72** (3): 037302
- [34] Qian D, Lawal A. Numerical study on gas and liquid slugs for Taylor flow in a T-junction microchannel [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2006, **61** (23): 7609-7625
- [35] van Steijn V, Kreutzer M T, Kleijn C R. μ -PIV study of the formation of segmented flow in microfluidic T-junctions [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2007, **62** (24): 7505-7514
- [36] Dietrich N, Poncin S, Midoux N, Li H Z. Bubble formation dynamics in various flow-focusing microdevices [J]. *Langmuir*, 2008, **24** (24): 13904-13911
- [37] Fu T T, Ma Y G, Funfschilling D, Li H Z. Bubble formation and breakup mechanism in a microfluidic flow-focusing device [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2009, **64** (10): 2392-2400
- [38] Xiong R, Chung J N. Bubble generation and transport in a microfluidic device with high aspect ratio [J]. *Exp. Therm. Fluid Sci.*, 2009, **33** (8): 1156-1162
- [39] Fu T T, Funfschilling D, Ma Y G, Li H Z. Scaling the formation of slug bubbles in microfluidic flow-focusing devices [J]. *Microfluid. Nanofluid.*, 2010, **8** (4): 467-475
- [40] Fu T T, Ma Y G, Funfschilling D, Zhu C Y, Li H Z. Squeezing-to-dripping transition for bubble formation in a microfluidic T-junction [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2010, **65** (12): 3739-3748
- [41] Taylor G I. Deposition of a viscous fluid on the wall of a tube [J]. *J. Fluid Mech.*, 1961, **10** (2): 161-165
- [42] Bretherton F P. The motion of long bubbles in tubes [J]. *J. Fluid Mech.*, 1961, **10** (2): 166-188
- [43] Aussillous P, Quéré D. Quick deposition of a fluid on the wall of a tube [J]. *Phys. Fluids*, 2000, **12** (10): 2367-2371
- [44] Han Y, Shikazano N. Measurement of the liquid film thickness in micro tube slug flow [J]. *Int. J. Heat Fluid Flow*, 2009, **30** (5): 842-845
- [45] Han Y, Shikazano N. Measurement of liquid film thickness in micro square channel [J]. *Int. J. Multiphase Flow*, 2009, **35** (10): 896-903
- [46] Gunther A, Jhunjunwala M, Thalmann M, Schmidt M A, Jensen K F. Micromixing of miscible liquids in segmented gas-liquid flow [J]. *Langmuir*, 2005, **21** (4): 1547-1555
- [47] Gupta R, Fletcher D F, Haynes B S. CFD modelling of flow and heat transfer in the Taylor flow regime [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2010, **65** (6): 2094-2107
- [48] Asadolahi A N, Gupta R, Leung S S Y, Fletcher D F, Haynes B S. Validation of a CFD model of Taylor flow hydrodynamics and heat transfer [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2012, **69** (1): 541-552
- [49] Fries D A, von Rohr S P R. Liquid mixing in gas-liquid two-phase flow by meandering microchannels [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2009, **64** (6): 1326-1335
- [50] Muradoglu M. Axial dispersion in segmented gas-liquid

- flow; effects of alternating channel curvature [J]. *Phys. Fluids*, 2010, **22** (12): 122106
- [51] Yue J, Chen G W, Yuan Q, Luo L, Gonthier Y. Hydrodynamics and mass transfer characteristics in gas-liquid flow through a rectangular microchannel [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2007, **62** (7): 2096-2108
- [52] Sobieszuk P, Pohorecki R, Cygański P, Grzelka J. Determination of the interfacial area and mass transfer coefficients in the Taylor gas-liquid flow in a microchannel [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2011, **66** (23): 6048-6056
- [53] Kuhn S, Jensen K F. A pH-sensitive laser-induced fluorescence technique to monitor mass transfer in multiphase flows in microfluidic devices [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51** (26): 8999-9006
- [54] Shao N, Gavriilidis A, Angeli P. Mass transfer during Taylor flow in microchannels with and without chemical reaction [J]. *Chem. Eng. J.*, 2010, **160** (3): 873-881
- [55] Tan J, Lu Y C, Xu J H, Luo G S. Mass transfer performance of gas-liquid segmented flow in microchannels [J]. *Chem. Eng. J.*, 2012, **181**: 229-235
- [56] Tan J, Lu Y C, Xu J H, Luo G S. Mass transfer characteristic in the formation stage of gas-liquid segmented flow in microchannel [J]. *Chem. Eng. J.*, 2012, **185**: 314-320
- [57] Bercic G, Pintar A. The role of gas bubbles and liquid slug lengths on mass transport in the Taylor flow through capillaries [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 1997, **52** (21/22): 3709-3719
- [58] van Baten J M, Krishna R. CFD simulations of mass transfer from Taylor bubbles rising in circular capillaries [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2004, **59** (12): 2535-2545
- [59] Keybl J, Jensen K F. Microreactor system for high-pressure continuous flow homogeneous catalysis measurements [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, **50** (19): 11013-11022
- [60] Marre S, Aymonier C, Subra P, Mignard E. Dripping to jetting transitions observed from supercritical fluid in liquid microflows [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95** (13): 134105
- [61] Verboom W. Selected examples of high-pressure reactions in glass microreactors [J]. *Chem. Eng. Technol.*, 2009, **32** (11): 1695-1701
- [62] Trachsel F, Hutter C, Vonrohr P. Transparent silicon/glass microreactor for high-pressure and high-temperature reactions [J]. *Chem. Eng. J.*, 2008, **135** (1): S309-S316
- [63] Blanch-Ojea R, Tiggelaar R M, Pallares J, Grau F X, Gardeniers J G E. Flow of CO₂-ethanol and of CO₂-methanol in a non-adiabatic microfluidic T-junction at high pressures [J]. *Microfluid. Nanofluid.*, 2012, **12** (6): 927-940
- [64] Massoudi R, King A D. Effect of pressure on surface-tension of water -adsorption of low-molecular weight gases on water at 25 degrees [J]. *J. Phys. Chem.*, 1974, **78** (22): 2262-2266
- [65] Sagert N H, Quinn M J. Surface viscosities at high-pressure gas-liquid interfaces [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 1978, **65** (3): 415-422
- [66] Stegeman D, Knop P A, Wijnands A J G, Westerterp K R. Interfacial area and gas holdup in a bubble column reactor at elevated pressures [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, **35** (11): 3842-3847
- [67] Zhao Y C, Chen G W, Yuan Q. Gas-liquid two-phase flow in microchannel at elevated pressure [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2013, accepted: 10.1016/j.ces.2012.10.011
- [68] Kumar V, Paraschivoiu M, Nigam K D P. Single-phase fluid flow and mixing in microchannels [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2011, **66** (7): 1329-1373
- [69] Hetsroni G, Mosyak A, Pogrebnnyak E, Yarin L P. Microchannels; reality and myth [J]. *J. Fluids Eng.-Trans. ASME*, 2011, **133** (12): 1-13
- [70] Sharp K V, Adrian R J. Transition from laminar to turbulent flow in liquid filled microtubes [J]. *Exp. Fluids*, 2004, **36** (5): 741-747
- [71] Wibel W, Ehrhard P. Experiments on the laminar/turbulent transition of liquid flows in rectangular microchannels [J]. *Heat Transf. Eng.*, 2009, **30** (1/2): 70-77
- [72] Zhao Y C, Chen G W, Yuan Q. Liquid-liquid two-phase flow patterns in a rectangular microchannel [J]. *AIChE J.*, 2006, **52** (12): 4052-4060
- [73] Su Y H, Chen G W, Zhao Y C, Yuan Q. Intensification of liquid-liquid two-phase mass transfer by gas agitation in a microchannel [J]. *AIChE J.*, 2009, **55** (8): 1948-1958
- [74] Su Y H, Zhao Y C, Chen G W, Yuan Q. Liquid-liquid two-phase flow and mass transfer characteristics in packed microchannels [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2010, **65** (13): 3947-3956
- [75] Christopher G F, Anna S L. Microfluidic methods for generating continuous droplet streams [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2007, **40** (19): R319-R336
- [76] Serra C A, Chang Z Q. Microfluidic-assisted synthesis of polymer particles [J]. *Chem. Eng. Technol.*, 2008, **31** (8): 1099-1115
- [77] Dendukuri D, Doyle P S. The synthesis and assembly of polymeric microparticles using microfluidics [J]. *Adv. Mater.*, 2009, **21** (41): 4071-4086
- [78] Utada A S, Fernandez-Nieves A, Stone H A, Weitz D A. Dripping to jetting transitions in coflowing liquid streams [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **99** (9): 094502
- [79] de Menech M, Garstecki P, Jousse F, Stone H A. Transition from squeezing to dripping in a microfluidic T-shaped junction [J]. *J. Fluid Mech.*, 2008, **595**: 141-161
- [80] Li Xi (李希), Chen Jianfeng (陈建峰), Chen Gantang (陈甘棠). Micromixing—the state of the art [J]. *Chem. React. Eng. Technol.* (化学工程与工艺), 1994, **10** (2): 103-112
- [81] Kockmann N. Transport Phenomena in Micro Process Engineering [M]. Heidelberg, Berlin: Springer-Verlag, 2008
- [82] Nguyen N T, Wu Z G. Micromixers — a review [J]. *J. Micromech. Microeng.*, 2005, **15** (2): R1-R16
- [83] He B, Burke B J, Zhang X, Zhang R, Regnier F E. A picoliter-volume mixer for microfluidic analytical systems

- [J]. *Anal. Chem.*, 2001, **73** (9): 1942-1947
- [84] Ottino J M, Wiggins S. Designing optimal micromixers [J]. *Science*, 2004, **305** (5683): 485-486
- [85] Wiggins S, Ottino J M. Foundations of chaotic mixing [J]. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. Series A-Math. Phys. Eng. Sci.*, 2004, **362** (1818): 937-970
- [86] Mengeaud V, Josserand J, Girault H H. Mixing processes in a zigzag microchannel: finite element simulation and optical study [J]. *Anal. Chem.*, 2002, **74** (16): 4279-86
- [87] Mouza A A, Patsa C M, Schönfeld F. Mixing performance of a chaotic micro-mixer [J]. *Chem. Eng. Res. Des.*, 2008, **86** (10A): 1128-1134
- [88] Wong S H, Bryant P, Ward M, Wharton C. Investigation of mixing in a cross-shaped micromixer with static mixing elements for reaction kinetics studies [J]. *Sens. Actuator B-Chem.*, 2003, **95** (1/2/3): 414-424
- [89] Bayer T, Himmler K, Hessel V. Don't be baffled by static mixers [J]. *Chem. Eng.*, 2003, **110** (5): 50-57
- [90] Su Y H, Chen G W, Yuan Q. Influence of hydrodynamics on liquid mixing during Taylor flow in a microchannel [J]. *AIChE J.*, 2012, **58** (6): 1660-1670
- [91] Niu X Z, Lee Y K. Efficient spatial-temporal chaotic mixing in microchannels [J]. *J. Micromech. Microeng.*, 2003, **13** (3): 454-462
- [92] Chang C C, Yang R J. Electrokinetic mixing in microfluidic systems [J]. *Microfluid Nanofluid*, 2007, **3** (5): 501-525
- [93] Wang Y, Zhe J, Chung B T F, Dutta P. A rapid magnetic particle driven micromixer [J]. *Microfluid Nanofluid*, 2008, **4** (5): 375-389
- [94] Ahmed D, Mao X, Juluri B K, Huang T J. A fast microfluidic mixer based on acoustically driven sidewall-trapped microbubbles [J]. *Microfluid Nanofluid*, 2009, **7** (5): 727-731
- [95] Wiklund M, Green R, Ohlin M. Acoustofluidics 14: applications of acoustic streaming in microfluidic devices [J]. *Lab Chip.*, 2012, **12** (14): 2438-2451
- [96] Hessel V, Löwe H, Schönfeld F. Micromixers—a review on passive and active mixing principles [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2005, **60** (8/9): 2479 - 2501
- [97] Zhao Yuchao (赵玉潮), Ying Ying (应盈), Chen Guangwen (陈光文), Yuan Quan (袁权). Characterization of micro-mixing in T-shaped micro-mixer [J]. *J. Chem. Ind. Eng. (China)* (化工学报), 2006, **57** (8): 1884-1890
- [98] Ying Y, Chen G W, Zhao Y C, Li S L, Yuan Q. A high throughput methodology for continuous preparation of monodispersed nanocrystals in microfluidic reactors [J]. *Chem. Eng. J.*, 2008, **135** (3): 209-215
- [99] Chen Guangwen (陈光文), Zhao Yuchao (赵玉潮), Yuan Quan (袁权). Advances in flow hydrodynamic and mass transfer characteristics of liquid phase in microscale [J]. *CIESC Journal* (化工学报), 2010, **61** (7): 1627-1635
- [100] Aubin J, Ferrando M, Jiricny V. Current methods for characterising mixing and flow in microchannels [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2010, **65** (6): 2065-2093
- [101] Harries N, Burns J R, Barrow D A, Ramshaw C. A numerical model for segmented flow in a microreactor [J]. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 2003, **46** (17): 3313-3322
- [102] Kashid M N, Gerlach I, Goetz S, Franzke J, Acker J F, Platte F, Agar D W, Turek S. Internal circulation within the liquid slugs of liquid-liquid slug flow capillary microreactor [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44** (14): 5003-5010
- [103] Kashid M N, Agar D W. Hydrodynamics of liquid-liquid slug flow capillary microreactor: flow regimes, slug size and pressure drop [J]. *Chem. Eng. J.*, 2007, **131** (1/2/3): 1-13
- [104] Bringer M R, Gerdts C J, Song H, Tice J D, Ismagilov R F. Microfluidic systems for chemical kinetics that rely on chaotic mixing in droplets [J]. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. Series A-Math. Phys. Eng. Sci.*, 2004, **362** (1818): 1087-1104
- [105] Duraiswamy S, Khan S A. Droplet-based microfluidic synthesis of anisotropic metal nanocrystals [J]. *Small*, 2009, **5** (24): 2828-2834
- [106] Jahn A, Reiner J E, Vreeland W N, DeVoe D L, Locascio L E, Gaitan M. Preparation of nanoparticles by continuous-flow microfluidics [J]. *J. Nanopart Res.*, 2008, **10** (6): 925-934
- [107] Kashid M N, Renken A, Kiwi-Minsker L. Gas-liquid and liquid-liquid mass transfer in microstructured reactors [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2011, **66** (17): 3876-3897
- [108] Zhao Y C, Chen G W, Yuan Q. Liquid-liquid two-phase mass transfer in the T-junction microchannels [J]. *AIChE J.*, 2007, **53** (12): 3042-3053
- [109] Dessimoz A L, Cavin L, Renken A, Kiwi-Minsker L. Liquid-liquid two-phase flow patterns and mass transfer characteristics in rectangular glass microreactors [J]. *Chem. Eng. Sci.*, 2008, **63** (16): 4035-4044
- [110] Xu J H, Li S W, Tan J, Wang Y J, Luo G S. Preparation of highly monodisperse droplet in a T-junction microfluidic device [J]. *AIChE J.*, 2006, **52** (9): 3005-3010
- [111] Xu J H, Luo G S, Li S W, Chen G G. Shear force induced monodisperse droplet formation in a microfluidic device by controlling wetting properties [J]. *Lab Chip*, 2006, **6** (1): 131-136
- [112] Xu J H, Tan J, Li S W, Luo G S. Enhancement of mass transfer performance of liquid-liquid system by droplet flow in microchannels [J]. *Chem. Eng. J.*, 2008, **141** (1/2/3): 242-249
- [113] Khan M G, Fartaj A. A review on microchannel heat exchangers and potential applications [J]. *Int. J. Energy Res.*, 2011, **35** (7): 553-582
- [114] Cao H S, Chen G W, Yuan Q. Testing and design of a microchannel heat exchanger with multiple plates [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, **48** (9): 4535-4541
- [115] Tuckerman D B, Pease R F W. High-performance heat sinking for VLSI [J]. *IEEE Electron. Device Lett.*, 1981, **2** (5): 126-129
- [116] Little W A. Microminiature refrigeration [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 1984, **55** (5): 661-680

- [117] Bahukudumbi P, Beskok A. A phenomenological lubrication model for the entire Knudsen regime [J]. *J. Micromech. Microeng.*, 2003, **13** (6): 873-884
- [118] Palm B. Heat transfer in microchannels [J]. *Microscale Thermophys. Eng.*, 2001, **5** (3): 155-175
- [119] Kim M H, Lee S Y, Sunil S M, Ralph L W. Microchannel heat exchanger design for evaporator and condenser applications [J]. *Adv. Heat Transf.*, 2003, **37**: 297-429
- [120] Dittus F W, Boelter L M K. Heat transfer in automobile radiators of the tubular type [J]. *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, 1985, **12** (1): 3-22
- [121] Gnielinski V. New equations for heat and mass transfer in turbulent pipe and channel flow [J]. *Int. Chem. Eng.*, 1976, **16** (2): 359-368
- [122] Lerou P P P M, Veenstra T T, Burger J F, ter Brake H J M, Rogalla H. Optimization of counterflow heat exchanger geometry through minimization of entropy generation [J]. *Cryogenics*, 2005, **45** (10/11): 659-669
- [123] Khan W A, Yovanovich M M, Culham J R. Optimization of microchannel heat sinks using entropy generation minimization method//22nd Annual IEEE Semiconductor Thermal Measurement and Management Symposium [C]. Dallas, TX, 2006: 78-86
- [124] Rosa P, Karayiannis T G, Collins M W. Single-phase heat transfer in microchannels: the importance of scaling effects [J]. *Appl. Therm. Eng.*, 2009, **29** (17/18): 3447-3468
- [125] Lazarek G M, Black S H. Evaporative heat transfer, pressure drop and critical heat flux in a small vertical tube with R-113 [J]. *Int. J. Heat Mass Transf.*, **1982**, 25 (7): 945-960
- [126] Ravigururajan T S. Impact of channel geometry on two-phase flow heat transfer characteristics of refrigerants in microchannel heat exchangers [J]. *J. Heat Transf. - Trans. ASME*, 1998, **120** (2): 485-491
- [127] Warriar G R, Dhir V K, Momoda L A. Heat transfer and pressure drop in narrow rectangular channels [J]. *Exp. Therm. Fluid Sci.*, 2002, **26** (1): 53-64
- [128] Qu W L, Mudawar I. Flow boiling heat transfer in two-phase micro-channel heat sinks (I): Experimental investigation and assessment of correlation methods [J]. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 2003, **46** (15): 2755-2771
- [129] Lee J, Mudawar I. Two-phase flow in high-heat-flux micro-channel heat sink for refrigeration cooling applications (II): Heat transfer characteristics [J]. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 2005, **48** (5): 941-955
- [130] Koşar A, Kuo C J, Peles Y. Boiling heat transfer in rectangular microchannels with reentrant cavities [J]. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 2005, **48** (23/24): 4867-4886
- [131] Qu W L, Yoon S M, Mudawar I. Two-phase flow and heat transfer in rectangular micro-channels [J]. *J. Electron. Packag.*, 2004, **126** (3): 288-300
- [132] Kikutani Y, Hibara A, Uchiyama K, Hisamoto H, Tokeshi M, Kitamori T. Pile-up glass microreactor [J]. *Lab Chip*, 2002, **2** (4): 193-196
- [133] Commenge J M, Falk L, Corriou J P, Matlosz M. Optimal design for flow uniformity in microchannel reactors [J]. *AIChE J.*, 2002, **48** (2): 345-358
- [134] Delsman E R, Pierik A, De Croon M H J M, Kramer G J, Schouten J C. Microchannel plate geometry optimization for even flow distribution at high flow rates [J]. *Chem. Eng. Res. Des.*, 2004, **82** (A2): 267-273
- [135] Griffini G, Gavriilidis A. Effects of microchannel plate design on fluid flow uniformity at low flow rates [J]. *Chem. Eng. Technol.*, 2007, **30** (3): 395-406
- [136] Pan M Q, Tang Y, Pan L, Lu L S. Modeling of velocity distribution among microchannels with triangle manifolds [J]. *AIChE J.*, 2009, **55** (8): 1969-1982
- [137] Ordóñez J C, Bejan A, Cherry R S. Designed porous media: optimally nonuniform flow structures connecting one point with more points [J]. *Int. J. Therm. Sci.*, 2003, **42** (9): 857-870
- [138] Luo L A, Fan Z W, Le Gall H, Zhou X G, Yuan W K. Experimental study of constructal distributor for flow equidistribution in a mini crossflow heat exchanger (MCHE) [J]. *Chem. Eng. Process.*, 2008, **47** (2): 229-236
- [139] Fan Z W, Zhou X G, Luo L A, Yuan W K. Experimental investigation of the flow distribution of a 2-dimensional constructal distributor [J]. *Exp. Therm. Fluid Sci.*, 2008, **33** (1): 77-83
- [140] Yue J, Boichot R, Luo L A, Gonthier Y, Chen G W, Yuan Q. Flow distribution and mass transfer in a parallel microchannel contactor integrated with constructal distributors [J]. *AIChE J.*, 2010, **56** (2): 298-317
- [141] Inoue T, Schmidt M A, Jensen K F. Microfabricated multiphase reactors for the direct synthesis of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, **46** (4): 1153-1160