

精细化工

微通道反应器在聚合领域中的应用研究进展

陈 旻

(浙江省天正设计工程有限公司, 浙江 杭州 310030)

摘 要:微反应器也被称为微通道反应器,因其具有较传统釜式反应器更优异的传热、传质性能,可实现化工连续化生产,在化工行业的应用引起了广泛关注。微通道反应器可实现对反应条件的精确控制,从而实现对聚合反应的精确调控,提高聚合反应速率和效率,优化产物分子结构,得到的聚合物分子量具有分布系数较窄的特性。本文综述了微通道反应器在聚合反应中的应用进展,分析了该领域发展中存在的问题,并对未来的研究方向进行了展望。

关键词:微通道反应器;聚合反应;应用;乳液聚合;自由基聚合

文章编号:1006-4184(2021)09-0031-06

化工过程的核心是“三传一反”。传统釜式反应器装备技术成熟,设备投资可控,操作工艺和控制技术简单,但难以实现连续化生产,效率低下,而且反应过程中难以精确控制反应温度,产品中副产物较多,严重影响了产品的纯度和质量。相比之下,微通道反应器是一种连续流动、持续反应的管道式反应器,常规尺寸在10~1000 μm 之间。其以微结构单元为核心,在微米或亚微米受限空间内进行化学反应,通道比表面积大以及操作连续化,使得对工艺反应的精确控制成为可能。

微通道反应器的基本原理是通过特殊设计的微结构单元对流经的反应流体进行切割,实现反应物之间以微米级,甚至更小空间区域进行混合和换热,缩短反应时间和分离时间,缩小物料在空间中的滞留量,减少副产物的生成,同时增强了物料在微系统内流动、混合以及传递过程的传导速率和可控性,实现过程安全、高效、可控的现代化工技术要求。微通道反应器适用于以下反应:①剧烈放热的反应;②反应物或产物不稳定的化学反应过程;③反应物配比要求严格的快速反应;④纳米材料和需要产物颗粒均匀分布的固

体生成反应;⑤聚合反应。

1 微通道反应器的特点

1.1 传质、传热效率高

微反应器内物料通道的尺寸相对于常规管式反应器而言小很多,同时微反应器可实现毫秒级范围径向完全混合、换热能力强,以及具有极窄的停留反应时间。

1.2 反应工艺条件可实现精确控制

由于微反应器强化了传质和传热、反应物料的瞬间混合,因此可以实现:①精确控制反应温度;②精确控制反应时间;③精确高效控制物料混和;④反应器的组合方式灵活,可以实现不同反应或分离功能的模块化集成。

1.3 可以实现化学反应工艺的大通量筛选

根据 Lonza 对化学反应的动力学分类(A~C三类,反应时间从100 ms到10 min),微通道反应器的常规应用准则为:

A类化学反应(瞬间反应):只单独使用微结构反应元件即可,如微混合器(通常内部设计有微热换器),不需要连接管线。

收稿日期:2021-05-15

作者简介:陈 旻(1977-),男,浙江三门人,硕士,高级工程师,主要从事化工新材料项目工艺及工程设计。

E-mail:chen-m@zpcdi.com。

B类化学反应(快速反应):可将微反应器和常规的流动式反应器组合使用,如微混合器加延时管线。

C类化学反应(慢反应):使用常规的流动式反应器,如管式反应器,反应器的管径是阶梯式增加,以减少压降。

采用微反应器主要应该考虑以下四个方面:

①物料的流动性;②反应本身受传质控制;③反应体系受传热的限制;④快速反应和中速的反应。

1.4 轻松应对复杂化学反应

微通道反应器具有极广的应用空间:温度上适应-100℃~500℃区间;压力上适应常压到10 MPa;适用于强酸、强碱的反应条件;轻松保证无水、无氧环境,可实现无溶剂反应,对环境的影响可以大大降低。

1.5 在精细化工生产中的工程放大优势

以往在精细化工生产中大都使用间歇式反应器,工程放大时通常采用小试—中试—大生产的放大模式。而利用微反应器技术进行工程放大时,不是通过增大微通道的外形特征尺寸来实现的,而是通过以放大反应器数量,通过微通道技术以减小反应体系的分散尺度,强化物流混合与热量传递,提高过程可控性和反应效率,从而使微反应技术可以将小试工艺的最佳反应条件直接用于工业化生产。

2 微通道反应器在聚合领域中的应用情况

聚合反应对反应器的混合、传质和传热性能有很高的要求,传统的釜式反应器或管式反应器存在这方面的缺陷,是其难以获得高性能聚合产物的瓶颈之一^[1-6]。近年来,微反应器在聚合反应中的应用已经成为化工和高分子领域的研究热点^[7-10]。从当前的发展趋势来看,微反应器已成功应用于多种机理的聚合反应,且对比传统釜式反应器,表现出了许多方面的明显优势。微通道反应器与釜式反应器性能对比见表1^[11-14]。

表1 微通道反应器与釜式反应器性能对比

传质和传热指标	传统釜式反应器	微通道反应器
换热面积/(m ² /m ³)	2.5~10	2500
换热系数/(kW/(m ² ·K))	1~10	1700
气液相介面积(m ² /m ³)	100~2000	3000~10000
气液相传质系数/(1/s)	0.03~0.4	1~30

大多数聚合反应属于快速强放热过程,微反应器中的聚合反应是将原料(包括单体、引发剂或催化剂、溶剂等)通过精密计量泵控制,以一定的流速进入微混合器引发聚合,在微通道内以均匀流动状态完成聚合反应,最终得到聚合产物。适用于聚合反应的微通道反应器主要具有以下两大优点:①可有效控制聚合产物链的结构,包括控制产物分子量分布和分子量、改变反应选择性、调节共聚组成以及合成末端官能团化聚合物等;②可强化聚合反应的过程,包括优化反应条件、加快反应速度、简化实验操作等。当前聚合领域主要研究集中在离子聚合和自由基聚合(包括活性自由基聚合)。

随着反应工艺的不断优化,微反应器已在一些特殊的聚合反应体系中取代传统反应器,为高性能聚合物和特异分子结构的制备提供新的契机。将微反应器引入更多的聚合反应体系中,开发新的聚合工艺过程,进一步挖掘微反应器在聚合反应领域的潜力,将产生明显的经济效益和社会效益^[15-16]。

2.1 用于自由基溶液聚合

自由基聚合是当前世界上应用最广泛的聚合方式,在聚合反应中研究较多的为自由基溶液聚合法,通常需要将转化率控制在较低的水平,以防止体系粘度过高堵塞管路。最近的研究表明,微反应器在非均相聚合反应中,连续相可以很好地防止高粘的分散相在管壁粘结或堵塞管路。

2000年,德国科学家 Bayer 等人利用含有36个25 μm微通道的交叉微混合器,进行PMMA自由基聚合,其中单体MMA和引发剂以薄层均匀流入,实验最终得到分子量分布均匀的反应聚合物^[17-19]。在此基础上,Axiva公司成功地将多个微反应器串联在一起,装配成PMMA装置,生产能力高达2000 t/a,流程图见图1^[20]。

2005年,日本科学家 Yoshida 等用微通道反应器研究了丙烯酸丁酯的聚合反应,采用T形微混合器和微管式反应器组成微反应器系统(见图2)。研究发现,丙烯酸丁酯的聚合反应产物分子量分布指数(PDI)在釜式反应器中高达10以上,而相同的反应时间和产率下微混合器中反应产物的PDI可控制在3.5以下,由此证明微反应器可以有效地控制自由基聚合产物的分子量分布。

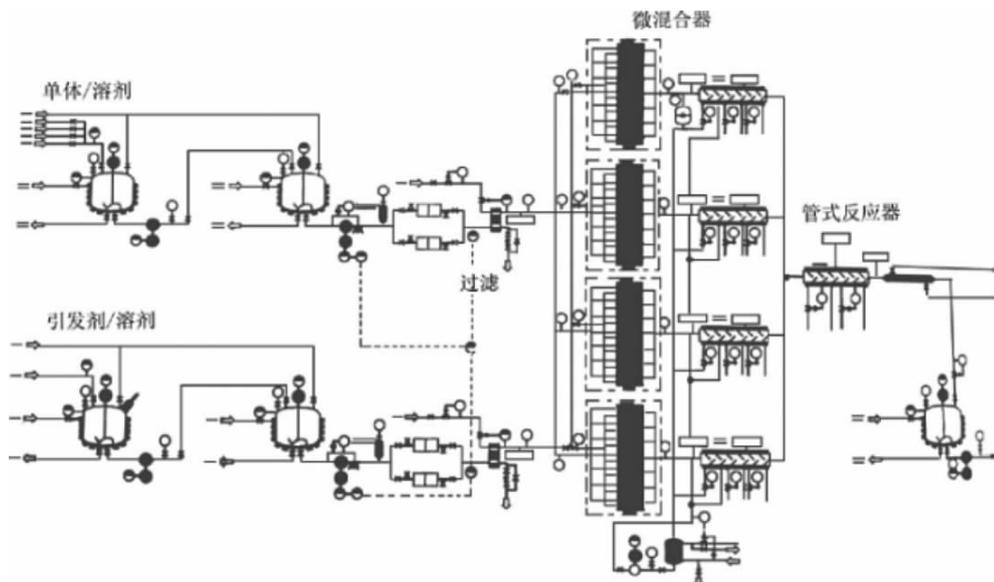


图 1 Axiva 公司的微反应器生产 PMMA 的工艺流程图

在此基础上, Iwasaki 等用微反应器组合搭建了小试规模的甲基丙烯酸甲酯自由基聚合装置, 结果证明该装置可以长时间稳定运行, 展示了利用微反应器进行工业化生产的前景, 微反应器技术对聚合物的连续化生产带来了有效强化。并且研究结果显示了聚合反应放热和聚合产物分子量分布的关系, 即聚合反应的放热越大, 使用微反应器所得的聚合产物分子量分布越窄^[21]。

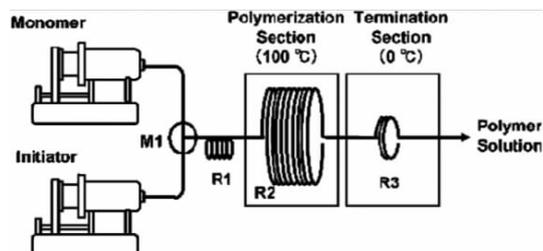


图 2 聚合用微反应器系统示意图

2.2 用于自由基乳液聚合

Yadav 等^[22]将经过预乳化的乳液和引发剂溶液经过分合式微混合器混合后, 通入微管道中进行聚合, 在微反应器装置内实现了苯乙烯的自由基乳液聚合。

Okubo 等^[23]将反应物和水通过 K.M 型微混合器形成悬浮液, 再经过管式反应器进行聚合, 经过降低温度直接在管内得到聚合物颗粒, 同时可以通过改变流量来调节聚合物颗粒大小, 在微反应器中进行了苯乙烯的悬浮聚合。

Xu 等^[24]采用双重同轴环管微反应器, 通过调

整微通道的结构和操作条件调减油相厚度, 通过紫外线引发 HDDA 聚合, 制备内部中空的核壳型微球材料。通过调节微反应器通道中的操作条件, 可以获得单一空腔的颗粒材料, 并且制备多空腔的颗粒材料。

专利 CN105273113 报道了使用微通道合成聚丙烯酸的案例, 从该反应器得到的产品具有高度的稳定性, 产物颗粒尺寸可以控制在较窄的分布范围。

在室温条件下, Chemtob 等^[25]研究了利用 25% 固体含量的甲基丙烯酸酯单体微乳液和丙烯酸酯, 在紧凑型螺旋微反应器中进行连续聚合反应。随后沿用该工艺过程进行正丁基丙烯酸酯单体的聚合反应, 成功制备无凝胶的高分子量产物。如果工程条件能够得到优化, 与间歇聚合工艺相比较, 此微反应聚合工艺过程效率可提高 25 倍。

2018 年, 周建华等^[26]为了解决传统方法制备聚合物乳液过程中存在温度控制难、反应时间长和稳定性差等问题, 采用微反应器成功制备聚丙烯酸酯无皂乳液, 所得乳液的转化率高、稳定性好、乳胶膜的性能好。

2.3 用于聚乳酸聚合反应

Van den Berg 等^[27]使用 1,5,7-triazabicyclo [4.4.0]dec-5-ene 作为催化剂, 用微通道技术可以快速地对各种反应条件, 包括温度、停留时间等进行优化。该反应仅用有机催化剂在微通道反应器中就能得到品质很好的聚乳酸化合物, 停留时

间仅需要 2 s, 产品的聚合分散度很低(小于 1.3), 单体的转化率高达 95% 以上。

Christian 等^[28]使用各种引发剂、溶剂和可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)试剂, 在 70 °C ~ 100 °C 的温度下, 将一系列不同的单体(包括丙烯酰胺、丙烯酸酯和乙酸乙烯酯)聚合至高转化率(80%~100%)。获得低分散度(通常在 1.15~1.20 之间), 并且平均分子量类似于间歇式 RAFT 聚合的平均分子量。实现了 RAFT 进行的受控自由基聚合的连续流反应, 见图 3。

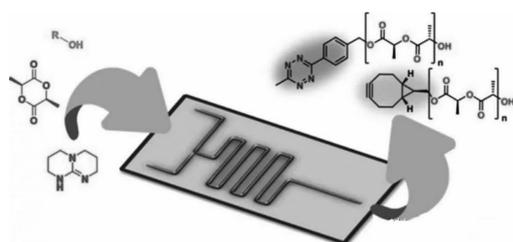


图 3 连续流微反应器中可控的 RAFT 聚合

2.4 在阴离子聚合反应中的应用

阴离子聚合能够实现对分子量分布和分子量的控制, 并可用于高支化、嵌段等结构高分子的设计, 但对反应条件要求苛刻。微反应器在混合和传热性能上都颇具优势, 其良好的密闭性可以满足阴离子聚合反应的要求, 因而微反应器在这一领域得到了快速发展。

Honda 等^[29]在由微混合器和微管反应器组成的微反应器装置系统中进行了氨基酸-N-羧基-环内酸酐的阴离子聚合, 所得产物的分子量分布窄于釜式反应器的聚合产物, 并可以通过调节流速来控制产物分子量分布和分子量。

Miyazaki 等^[30]用硅取代聚硅氧烷作为微混合器材料, 对上述微混合器进行改进, 制得了更为稳定、适于连续生产的微混合器。Iida 等^[31]采用阴离子聚合制得窄分子量分布的聚苯乙烯, 并研究微反应器孔道形状对反应结果的影响。Wurm 等^[32]采用阴离子聚合制得窄分子量分布的苯乙烯。Nagaki 等^[33]在 T 形微混合器和微管式反应器组成的微反应器系统中进行了苯乙烯以及一系列苯乙烯衍生物的阴离子聚合, 反应可在 10 s 内完成, 在较温和的条件下(0 °C 及 24 °C)也能达到对分子量分布的有效控制。

Wilms 等^[34]利用微反应器进行了缩水甘油的阴离子开环聚合, 首次实现了超支化聚合物在微

反应器中的连续聚合。研究证明: 当采用高极性溶剂和提高进料速率时, 可获得高分子量、分子量分布单一的聚合物。

2.5 微通道反应器在芳纶树脂聚合中的研究

2015 年, 清华大学骆广生教授等^[35]公开了一种制备对/间位芳纶的微反应系统及方法。2017 年, 宋志成等^[36]公开了一种制备间位芳纶树脂的连续微反应装置、方法及产品。该连续微反应装置解决了高粘度流体连续反应的均匀传质、混合、输送等问题。2019 年, 高敬民等^[36]公开了一种超声波雾化微混合器、微通道反应器、预聚系统、对位芳纶树脂连续聚合反应系统及方法。

3 微通道反应器发展存在的问题

(1) 工业化实现复杂

首先, 虽可通过增加设备数量来增加产能, 但是微反应器处理能力总体还较小, 在工业化时, 其一般只适合生物制药、精细化工等处理量相对较小的领域。对于有大处理量要求的化工生产还需要研究新型的微反应设备。其次, 微反应器的放大虽然理论上只是通道数的增加, 但要实现工业化却是一个巨大的挑战。当微反应器的数量大大增加时, 微反应器监测和控制的复杂程度急剧增加, 实际生产成本较高。

(2) 微通道易堵塞、难清理

化学反应过程中, 若非均相反应产生固体产物或者生成物粘度快速增高, 都会对微通道产生很大的流动阻力; 微反应器微米级的线尺寸, 反应器内部有复杂通道结构, 易造成反应器通道堵塞、难以清理等问题。

4 结论与展望

目前, 微反应器在聚合反应中的应用仍然处于起步阶段, 缺乏可靠的理论指导, 距离形成完整的体系还有很长的路要走。微反应器技术自身尚有许多局限性, 并不是所有的化学反应都适合在微反应器中进行。

深入微反应器的基础研究, 对其在聚合反应中的拓展将起到至关重要的作用。这一领域有两个主要的发展方向: 一是将微反应器引入更多的聚合反应体系中, 开发新的聚合过程, 进一步挖掘微反应器在聚合反应领域的潜力, 为理论研究

提供基础数据;二是采用先进的检测手段和数值模拟方法,对微反应器内的混合和反应机理进行探索,得出对反应过程的设计和新型微反应器的开发具有指导意义的理论成果。

业界已经能用适当的工艺和材料制造出微反应泵、微混合器、微反应室、微换热器、微分离器和具有控制单元的完全耦合微反应系统。通过结构优化和反应条件控制解决通道堵塞问题之后,微通道反应器中进行的聚合反应可以实现对聚合物分子量分布系数、分子结构及产物形貌的控制,从而制备出满足功能要求的聚合物,同时提高了聚合反应的安全可靠性。研究表明,微反应器适用于精细化工行业中20%的反应,对于解决18类重点监管的危险工艺涉及的安全生产问题很有意义,具有广阔的市场前景。

未来,随着反应工艺的不断优化,微反应器很可能在一些特殊的聚合反应体系中取代传统反应器,为可控结构和高性能聚合物的制备提供新的契机。

参考文献:

- [1] 李伯耿,罗英武,王文俊,等. 聚合物产品工程:面向高性能高分子材料的化学工程新拓展[J]. 中国科学:化学,2014,44(9): 1461-1468.
- [2] 王凯,仇禄,骆广生,等. 一种聚丙烯酸合成的装置及聚丙烯酸合成方法: 201510716799.9[P]. 2016-01-27.
- [3] HE M, HORN C R, HU J, et al. Synthesis of acrylate polymer in flow reactor: US20160002367A1[P]. 2016-01-07.
- [4] 骆广生,王凯,王玉军,等. 微化工系统的原理和应用[J]. 化工进展,2011,30(8): 1637-1641.
- [5] 陈光文,袁权. 微化工技术[J]. 化工学报,2003,54(4): 427-439.
- [6] 宋顺刚,顾雪萍,王嘉骏,等. 微反应器在聚合反应中的应用[J]. 化工进展,2012,31(2): 259-266.
- [7] IWASAKI T, YOSHIDA J. Free radical polymerization in microreactors. Significant improvement in molecular weight distribution control[J]. Macromolecules, 2005, 38: 1159-1163.
- [8] HAN Z Y, LI W T, HUANG Y Y, et al. Measuring rapid enzymatic kinetics by electrochemical method in droplet-based microfluidic devices with pneumatic valves[J]. Analytical Chemistry, 2009, 81(14): 5840-5845.
- [9] WANG K, LU Y C, SHAO H W, et al. Measuring enthalpy of fast exothermal reaction with micro-reactor-based capillary calorimeter[J]. AIChE Journal, 2010, 56(4): 1045-1052.
- [10] KUMEMURA M, KORENAGA T. Quantitative extraction using flowing nano-liter droplet in microfluidic system[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 558(1-2): 75-79.
- [11] LAN W J, LI S W, XU J H, et al. Rapid measurement of fluid viscosity using co-flowing in a co-axial microfluidic device [J]. Microfluidics and Nanofluidics, 2010, 8(5): 687-693.
- [12] XU J H, LI S W, LAN W J, et al. Microfluidic approach for rapid interfacial tension measurement[J]. Langmuir, 2008, 24(19): 11287-11292.
- [13] OSKOOEI S A K, SINTON D. Partial wetting gas-liquid segmented flow microreactor[J]. Lab. on a Chip., 2010, 10(13): 1732-1734.
- [14] WANG K, LU Y C, Shao H W, et al. Improving selectivity of temperature-sensitive exothermal reactions with microreactor[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(14): 4683-4688.
- [15] XU J H, TAN J, LI S W, et al. Enhancement of mass transfer performance of liquid-liquid system by droplet flow in microchannels[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 141(1-3): 242-249.
- [16] TAN J, XU J H, WANG K, et al. Rapid measurement of gas solubility in liquids using a membrane dispersion microcontactor[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(20): 10040-10045.
- [17] 陈光文. 微化工技术研究进展[J]. 现代化工, 2007, 27(10): 8-13.
- [18] WANG Z M, YANG H W, LUAN W L, et al. Synthesis of nanocrystals via microreaction with temperature gradient: Towards separation of nucleation and growth[J]. Lab. Chip., 2008, 8(3): 451-455.
- [19] BALLY F, SERRA C A, HESSEL V, et al. Homogeneous polymerization: Benefits brought by microprocess technologies to the synthesis and production of polymers[J]. Macromol. React. Eng., 2010, 4(9-10): 543-561.
- [20] BALLY F, SERRA C A, HESSEL V, et al. Micromixer-assisted polymerization processes: A review[J]. Chem. Eng. Sci., 2011, 66(7): 1449-1462.
- [21] YOSHIDA J, NAGAKI A, IWASAKI T, et al. Enhancement of chemical selectivity by microreactors[J]. Chemical Engineering & Technology, 2005, 28(3): 259-266.
- [22] YADAV A K, DE LA CAL J C, BARANDIARAN M J. Feasibility of tubular microreactors for emulsion polymerization [J]. Macromolecular Reaction Engineering, 2011, 5: 69-77.
- [23] OKUBO Y, MAKI T, NAKANISHI F, et al. Precise control of polymer particle properties using droplets in the microchannel[J]. Chemical Engineering Science, 2010, 65: 386-391.
- [24] XU J H, LUO G S, CHEN G G, et al. Mass transfer performance and two-phase flow characteristic in membrane dispersion mini-extractor[J]. Journal of Membrane Science,

- 2005, 249(1-2): 75-81.
- [25] CHEMTOB A, LOBRY E, RANNÉE A, et al. Flash latex production in a continuous helical photoreactor: Releasing the brake pedal on acrylate chain radical polymerization[J]. *Macromolecular Reaction Engineering*, 2016, 10: 261-268.
- [26] 周建华,禹志宏,杨明杰,等. 微反应器制备聚丙烯酸酯无皂乳液[C]// 中国化工学会.《水性十年》论文集,2018.
- [27] VAN DEN BERG S A, ZUILHOF H, WENNEKES T. Clickable polylactic acids by fast organocatalytic ring-opening polymerization in continuous flow[J]. *Macromolecules*, 2016, 49(6): 2054-2062.
- [28] CHRISTIAN H, CARLOS G, MALTE B, et al. Controlled RAFT polymerization in a continuous flow microreactor[J]. *Org. Process Res.*, 2011, 15(3): 593-601.
- [29] HONDA T, MIYAZAKI M, NAKAMURAA H, et al. Controllable polymerization of N-carboxy anhydrides in a microreaction system[J]. *Lab Chip*, 2005, 5: 812-818.
- [30] MIYAZAKI M, HONDA T, NAKAMURAA H. Development if a microreactor for amino acid polymerization[J]. *Chem. Eng. Technol.*, 2007, 30(3): 300-304.
- [31] IIDA K, CHASTEK T Q, BEERS K L, et al. Living anionic polymerization using a microfluidic reactor[J]. *Lab Chip*, 2009, 9: 339-345.
- [32] WURM F, WILMS D, KLOS J, et al. Carbanions on tap-living anionic polymerization in a microstructured reactor[J]. *Macromol. Chem. Phys.*, 2008, 209: 1106-1114.
- [33] NAGAKI A, TOMIDA Y, YOSHIDA J I. Microflow-system-controlled anionic polymerization of styrenes[J]. *Macromolecules*, 2010, 43: 5582-5588.
- [34] WILMS D, NIEBERLE J, KLOE J, et al. Synthesis of hyperbranched polyglycerol in a continuous flow microreactor[J]. *Chem. Eng. J.*, 2011, 167: 548-555.
- [35] 宋志成,高敬民,杨佑,等. 制备间位芳纶树脂的连续微反应装置、方法及产品: 201610935705.1[P]. 2017-03-08.
- [36] 高敬民,吴煜王. 超声波雾化微混合器,预聚系统,对位芳纶树脂连续聚合反应系统: 201921731357.1[P]. 2020-04-14.

Research Progress in Application of Microchannel Reactors in the Field of Polymerization

CHEN Min

(Zhejiang Titan Design & Engineering Co., Ltd., Hangzhou, Zhejiang 310030, China)

Abstract: Microreactor, also known as microchannel reactor, has more excellent heat and mass transfer performance than traditional kettle reactor, and can realize continuous chemical production. Its application in the chemical industry has attracted extensive attention. The microchannel reactor can realize the precise control of reaction conditions, so as to realize the precise regulation of polymerization reaction, improve the polymerization reaction rate and efficiency, optimize the molecular structure of the product, and the obtained polymer molecular weight has the characteristics of narrow distribution coefficient. In this paper, the application progress of microchannel reactor in polymerization reactions is reviewed, the problems existing in the development of this field are analyzed, and the future research directions are prospected.

Keywords: microchannel reactor; polymerization reaction; application; emulsion polymerization; free radical polymerization