



DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2021-2526

## 微通道反应器氯磷酸单丁酯与正丁醇酯化反应数值模拟

陈秋实, 郑辰, 张敏弟

(北京理工大学机械与车辆学院, 北京 100081)

**摘要:** 基于微通道反应器内氯磷酸单丁酯 (MCP) 与正丁醇 (*n*-BuOH) 酯化反应的实验结果, 确定了有限速率 (finite-rate) 模型所需的反应动力学参数 (活化能和指前因子), 进而通过此模型, 采用数值模拟方法讨论了微通道几何尺寸及反应物进口流速对整个反应体系的影响。研究结果表明: 在相同停留时间的前提下, 管径减小使反应器出口位置的转化率升高, 最高可达 73%, 并且反应器内物质分布的均匀性和一致性得到提升; 在物料进口流速不变的条件下, 随着反应器管长增加, 出口位置反应物转化率有所提高, 最高可达 64%, 但在实验条件的停留时间下, 出口位置反应物转化率并没有达到峰值, 峰值所在位置与出口位置相距约 0.89m, 存在一定的滞后现象; 减小反应物进口流速会提高反应物的轴向转化率, 但同时也会降低产品的质量流率。

**关键词:** 微通道反应器; 三氯氧磷; 有限速率模型; 数值模拟

中图分类号: TQ2

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613 (2022) S1-0029-07

## Numerical simulation of the esterification between chlorophosphate and *n*-butyl alcohol in microchannel reactor

CHEN Qiushi, ZHENG Chen, ZHANG Mindi

(School of Mechanical and Vehicular Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** Based on the experimental result of esterification between chlorophosphate and *N*-butyl alcohol in the microchannel reactor, the parameters of finite-rate kinetics (*e.g.* pre-exponential factor and activation energy) were determined in this paper, and the influence of microchannel geometry and inlet velocity on the reaction system was investigated by numerical simulation. The results indicated that with the decrease of diameter, the conversion rate of outlet rose with the same residence time and reached to 73%. The uniformity and consistency of material distribution was improved. Under the consistent condition of constant flow rate at the inlet of the reactor, the conversion rate at the outlet of the product increased up to 64% with the development of the reactor's length, but the conversion rate of reactant at the outlet did not reach the peak value with the residence time of experimental conditions. There was a hysteresis that peak position and export position were about 0.89m apart. In addition, reducing the inlet flow rate of reactants would increase the axial conversion rate, but the mass flow rate of product was reduced simultaneously.

**Keywords:** microchannel reactor; phosphorus oxychloride; finite-rate kinetics; numerical simulation

收稿日期: 2021-12-10; 修改稿日期: 2022-02-11。

基金项目: 国家自然科学基金 (21576025, 51979003)。

第一作者: 陈秋实 (1996—), 男, 硕士研究生, 研究方向为微反应器内部流动特性机理。E-mail: 745912871@qq.com。

通信作者: 张敏弟, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为空化和超空化流动、两栖车减阻、流动显示与测量等。E-mail: zhangmindy@bit.edu.cn。

引用本文: 陈秋实, 郑辰, 张敏弟. 微通道反应器氯磷酸单丁酯与正丁醇酯化反应数值模拟[J]. 化工进展, 2022, 41(S1): 29-35.

**Citation:** CHEN Qiushi, ZHENG Chen, ZHANG Mindi. Numerical simulation of the esterification between chlorophosphate and *n*-butyl alcohol in microchannel reactor[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(S1): 29-35.

微通道作为过程工业中微技术的主要应用形式, 致力于设备的微小化和过程的集成化, 以满足节约能源和节省空间的需求<sup>[1-2]</sup>。微通道的尺寸与传统设备的尺寸存在数量级的差异, 导致其内部的流体特性不同于一般的设备, 微通道内部的比表面积高于传统设备2~3个数量级, 使得其具备很多优良的特性, 主要表现在传热传质速率快<sup>[3-7]</sup>。若作为化学反应装置, 微通道微小的结构使得化学反应能够在极短的时间内完成, 由此可以更加精准有效地控制反应过程, 尤其是对于一些反应剧烈、放热量较大或可能造成污染的化学反应, 能满足安全和环保的要求<sup>[8-9]</sup>。目前, 关于微通道均相流动的理论研究已经发展得较为完善, 研究方法有实验和CFD(计算流体力学)两种方式, 针对一定条件讨论微通道内压降和操作参数的变化规律、微通道结构对均相混合效果的作用机理。Engler等<sup>[10]</sup>对T形微通道进行了实验和数值模拟研究, 考察了不同雷诺数下微通道内部的流场及其混合性能, 结果表明, 当雷诺数较低时, 由于流体在微通道内停留时间较长, 故具有较好的混合性能; 当雷诺数较高时, 由于二次流的搅浑使得在较短时间内能够获得较好的混合性能。Sarkar等<sup>[11]</sup>通过改变T形微通道的入口数量以及入口夹角, 设计出多种微通道构型, 并利用CFD手段来考察这些构型的混合性能, 以混合指数(mixing index)作为指标, 筛选出了混合性能最优的微通道构型。Liu等<sup>[12]</sup>通过实验和CFD的方法, 利用碘酸盐的化学反应, 研究了一种非对称T形微混合器的混合性能, 并探究了微通道尺寸放大的策略。结果表明, 当雷诺数在6000以上时, 将连续流体通道单独扩大到毫米以上仍能表现出较高的微混合性能。Bawornruttanaboonya等<sup>[13]</sup>研究了不同几何参数和入口反应物雷诺数对微反应器内输运现象和反应效率的影响, 基于响应面法, 以反应物选择性和输送功率为标准进行结构优化设计, 相较于普通直管型微通道, 由于二次流的存在使得优化结构后的微通道转化率高于普通直管型微通道, 并提出了一种新型微通道反应器, 对甲烷催化部分氧化反应进行了数值模拟。Sohn等<sup>[14]</sup>基于水煤气逆变换反应, 建立了二维微通道模型, 并以CO<sub>2</sub>的转换率、温度分布、传热和反应速率为指标, 考察了通道尺寸、气速、操作温度、进口气体组成(H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>的摩尔比)和催化面积比等因素对催化性能的影响。对微通道均相流动而言, 在其中加入化学反应, 考察其传热传质性能以及化学反应进

度, 或通过化学反应进度来评估微通道的混合能力<sup>[15]</sup>, 是目前较为综合的研究方向, 涉及流体力学、反应动力学等基础理论。微通道反应器明显区别于其他传统设备的特点是反应以相对理想的平推流方式沿着流动方向进行, 如图1所示, 对于处于稳态的反应器, 反应器内部的物质组分和状态参数只随着轴向位置的变化而改变, 利用这种特性可以较为简便地控制反应的进度以及出口位置产物的组分<sup>[16]</sup>。

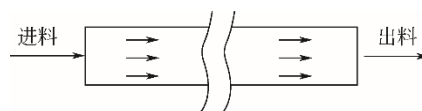


图1 平推流反应器示意图

基于三氯氧磷合成的有机磷酸酯是重要的工业产品, 在萃取金属离子、提高聚合物塑性、生产农药类产品、改变表面活性等领域均有较为成熟的生产方法及工业体系<sup>[17-18]</sup>。其中由三氯氧磷(POCl<sub>3</sub>)和正丁醇(*n*-BuOH)酯化反应生成的磷酸三丁酯(TBP)是一种典型产物, 以此路径合成的反应机理为: 三氯氧磷与正丁醇共发生三步亲核取代反应, 依次生成氯磷酸单丁酯(MCP)、氯磷酸二丁酯(DCP)和磷酸三丁酯, 且每步反应均有副产物氯化氢生成。研究者们主要围绕该反应机理下的合成路线进行了一系列的优化与改进, 高清伟<sup>[19]</sup>通过优化经典工艺路线中两种反应物的摩尔比, 在一定温度及压力条件下, 提高了磷酸三丁酯的收率, 最高可达80.78%; 张辉<sup>[20]</sup>基于醇钠法, 分别采用间歇反应和连续反应两种方式合成了磷酸三丁酯, 并对反应温度、摩尔比和停留时间进行了正交实验, 结果表明, 在一定温度条件下, 利用连续法合成磷酸三丁酯, 其收率最高可达93.3%。上述的实验研究过程均是在间歇式反应器内完成的, 对于此类快速放热的酯化反应, 间歇式反应器往往难以达到理想的反应物分布状态, 导致反应不充分, 使得收率及转化率受限。因此利用高比表面积微通道反应器则能够有效解决这一难题, Zhang等<sup>[21]</sup>利用直管型微通道反应器研究了磷酸三丁酯酯化反应中MCP与正丁醇反应生成DCP的动力学模型, 通过调整微通道管长来控制反应物的停留时间, 考察了反应温度及摩尔比对反应物转化率的影响, 最终与反应动力学公式拟合, 计算得出了该反应的活化能和指前因子, 分别为(5.99±0.22)kJ/mol和0.668L<sup>2</sup>/(mol<sup>2</sup>·min),

从反应动力学的角度对三氯氧磷的酯化反应进行了比较系统的研究。

前人对微通道内化学反应的研究表明,借助CFD对微通道内部的流动及反应过程进行分析和优化的可行性较高,并且能够模拟在实验过程中难以达到的条件,对开展实验具有指导性,但所涉及的化学反应类别有限,仅对一些具有代表性的反应过程进行了数值仿真计算。考虑到三氯氧磷在工业生产中具有广泛的应用价值,本文从文献[21]中微通道内正丁醇( $n$ -BuOH)和氯磷酸单丁酯(MCP)酯化反应(图2)的实验结果出发,首先将数值计算与实验结果对应,考察微通道内部流场与化学反应进度的关系,并进一步讨论不同管径、管长和物料流速对化学反应的影响规律,对微通道内三氯氧磷的酯化反应在数值仿真领域具有一定的开拓意义和指导价值。

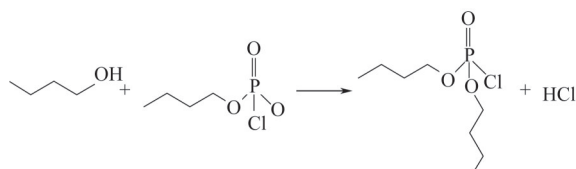


图2 正丁醇( $n$ -BuOH)和氯磷酸单丁酯(MCP)的酯化反应式<sup>[21]</sup>

## 1 微通道反应器数值模拟

### 1.1 直管型微通道模型及网格划分

基于实验结果(出口处MCP的转化率),结合数值模拟的讨论,能够在时间和空间维度上捕捉更多流场细节,提取出实验中难以得到的信息。为了研究管径、管长和物料进口流速对反应进度的影响,在实验过程中设置了两股物流预混装置(微混合器),此外流体缓慢的流动速度为不同反应物在溶剂间的混合扩散提供了充足的时间,因此在模拟过程中暂不考虑两股物流的混合情况,可以认为进口位置的反应物已经充分混合,由此建立了图3所示的直管型微通道二维模型。由于本实验中微通道的长径比极高,因此网格采用结构化网格,能够保证在具备较高的计算精度时兼顾计算速度。

### 1.2 有限速率模型参数的确定

本文涉及的化学反应模拟采取有限速率组分输



图3 微通道反应器模型及网格示意图

运模型(Finite-Rate/No TCI)实现,基于组分质量分数描述质量输运过程,并且通过预定的化学反应机理在组分输运方程中作为源项出现。对于一般性的化学反应速率 $R$ ,其形式见式(1)。

$$R = \Gamma (v''_{i,r} - v'_{i,r}) \left( k_{f,r} \prod_{j=1}^{N_r} [C_{j,r}]^{n'_{j,r}} - k_{b,r} \prod_{j=1}^{N_r} [C_{j,r}]^{n''_{j,r}} \right) \quad (1)$$

式中, $N_r$ 为参与反应 $r$ 的化学物质总数; $v'_{i,r}$ 为反应物 $i$ 的化学计量数; $v''_{i,r}$ 为生成物 $i$ 的化学计量数; $C_{j,r}$ 为反应 $r$ 中反应物或生成物 $j$ 的物质质量浓度; $n'_{j,r}$ 为化学反应物或生成物 $j$ 正向反应速率指数; $n''_{j,r}$ 为化学反应物或生成物 $j$ 逆向反应速率指数; $k_{f,r}$ 为正向反应速率常数, $k_{b,r}$ 为逆向反应速率常数; $\Gamma$ 为第三方物质对反应速率的影响,默认为1。实验结果表明,当该反应对于MCP级数为2且对于正丁醇级数为1时,计算结果与实验结果一致性最高,故本反应的反应速率 $R$ 可表示为式(2)。

$$R = k C_{\text{MCP}}^2 C_{n-\text{BuOH}} \quad (2)$$

式中, $k = k_{f,r}$ ;  $C_{\text{MCP}}$ 和  $C_{n-\text{BuOH}}$  分别为两种反应物的浓度,  $\text{mol/m}^3$ 。

对于式(1)中的速率常数 $k_{f,r}$ ,通过Arrhenius公式得出,见式(3)。

$$k = A e^{-E_a/R_0 T} \quad (3)$$

式中, $A$ 为指前因子; $E_a$ 为表观活化能,可认为基本不受温度影响,  $\text{J/mol}$ ;  $R_0$ 为气体摩尔常数。

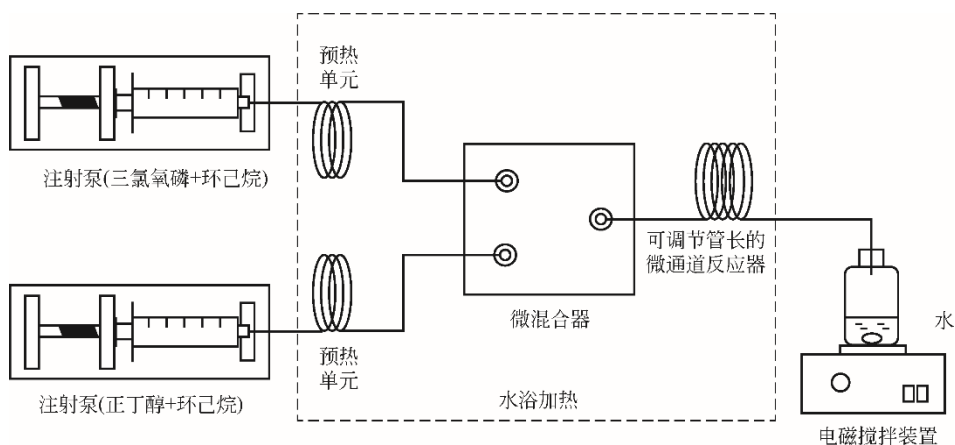
该实验过程具体步骤为:如图4所示,首先将三氯氧磷的环己烷溶液和正丁醇的环己烷溶液进行预热,之后按一定比例通入微混合器完成预混合,在微混合器中三氯氧磷与部分正丁醇发生反应,全部转化为氯磷酸单丁酯(MCP)。生成的MCP与剩余正丁醇随后流入管型微通道反应器进行下一步反应,生成氯磷酸二丁酯(DCP)和副产物氯化氢。物料流出反应器后进入搅拌容器进行处理,随后对产物成分进行分析并计算MCP转化率。

### 1.3 数值模拟结果及分析

#### 1.3.1 网格无关性验证

网格无关性验证是有限元仿真过程中的重要步骤,其目的在于保证计算准确性的同时节约计算资源,加快计算速度。对于CFD仿真而言,流体流动的真实性是保证其他与之相耦合过程(如传热、传质、组分间的转化等)可靠的先决条件,因此就本文所研究的流动化学数值模拟过程,其网格无关性验证首先要满足流动的真实性,即流体在反应器内的速度、压力等参数的分布合理。在数值计算初期,建立与实验过程相同的二维直管微通道模型



图4 实验装置原理图<sup>[21]</sup>

(宽 2mm, 长约 9.4m) 进行初步计算, 初值条件 (如入口流速和各组分比例等) 与实验条件一致, 并且采用实验计算所得出的动力学参数, 在不同网格数量的模型下进行初步仿真, 通过比较选择最合适的网格数量模型。基于本文作者课题组<sup>[22]</sup>前期对于微通道流动的数值仿真成果, 本模型数值模拟采用的湍流模型为 SST 模型, 该模型能充分发挥在近壁区计算的优势, 并且增加了相应的交叉扩散项, 此外还在湍流黏度定义中考虑了湍流剪切应力的输运过程, 使用范围更广。如图 5 所示为不同网格数量 (75680~1892000) 下, 微通道反应器内的径向速度分布情况, 计算结果表明, 网格数量越多, 流场分布越接近真实流态, 兼顾仿真精度和计算资源, 选择网格数量为 47 万 (单元网格尺寸 0.2mm) 的模型作为本文研究的主体。

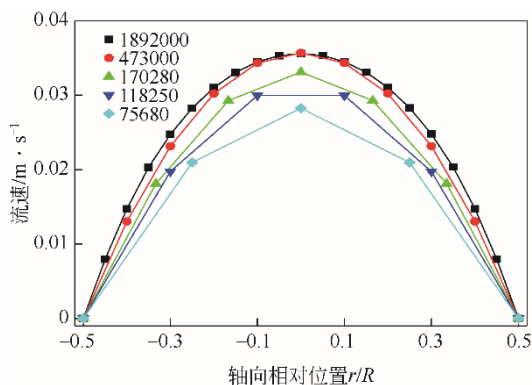


图5 不同网格数量下的径向速度轮廓分布图

确定模型网格的尺寸及数量后, 将实验结果计算所得的反应活化能  $E_a$  (约为 5.99kJ/mol) 作为反应动力学参数。由于反应过程对指前因子变化更为敏感, 因此为了确保本文数值模拟的真实可靠性,

在原实验计算所得指前因子  $A$  [0.668L<sup>2</sup>/(mol<sup>2</sup>·min)] 的基础上, 通过将数值计算的结果与实验转化率相匹配, 最终确定了适用于本文网格模型的指前因子  $A$ 。由此得到了本文有限速率模型的动力学参数, 即活化能  $E_a=5.99\text{kJ/mol}$ , 指前因子  $A=26\text{L}^2/(\text{mol}^2\cdot\text{min})$ 。数值计算过程中出口位置反应物 MCP 的转化率计算公式及结果见式(4)及表 1, 其中仿真的初值条件与实验一致, 即管长 9.4m, 管径 2mm, 采用非定常计算并考虑能量传递, 反应物停留时间 600s, 反应温度 298K, 仿真过程中各物质所需的物性参数见表 2。

$$\omega_{\text{MCP}} = \frac{\sum_i^n u_i x_{i,\text{DCP}}}{x_{\text{MCP}} \sum_i^n u_i} \times 100\% \quad (4)$$

式中,  $n$  为出口边界的节点总数;  $u_i$  为第  $i$  个节点的流速, m/s;  $x_{i,\text{DCP}}$  为该节点 DCP 的摩尔分数, %;  $x_{\text{MCP}}$  为 MCP 初始摩尔分数, %。

表1 出口位置 MCP 转化率验证

实验结果	数值模拟结果
约 60%	58.6%

### 1.3.2 微通道内径对转化率的影响

保持温度 (298K)、进口速度和进口物料组分比例 (表 3) 等参数与实验条件一致, 模拟了 5 组不同管径的 (微) 通道反应器, 管径由 0.5mm 至 10mm, 管长 9.4m, 进口流速 0.0157m/s, 停留时间 600s, 模拟结果如图 6 和图 7 所示。

化学反应是组分输运模型的一种形式, 反应物、产物和溶剂在模型中的分布情况由化学反应限度、流体流动参数和模型几何尺寸共同作用决定。因此对于本微通道模型, DCP 摩尔分数的空间分布

表2 各组分物性参数

物质名称	密度/kg·m <sup>-3</sup>	相对分子质量/kg·mol <sup>-1</sup>	比热容/J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	热导率/W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	黏度/Pa·s
环己烷	791	84.16	156	1.23×10 <sup>-4</sup>	9.12×10 <sup>-4</sup>
正丁醇	810	74.12	176.67	1.54×10 <sup>-4</sup>	2.948×10 <sup>-3</sup>
MCP	1414.9	193	—	—	—
DCP	1159.1	229.5	—	—	—
氯化氢	1.477	36.5	—	—	—

表3 进口物料组分及比例

物质名称	摩尔分数
环己烷	0.59
正丁醇	0.34
MCP	0.035
氯化氢	0.035

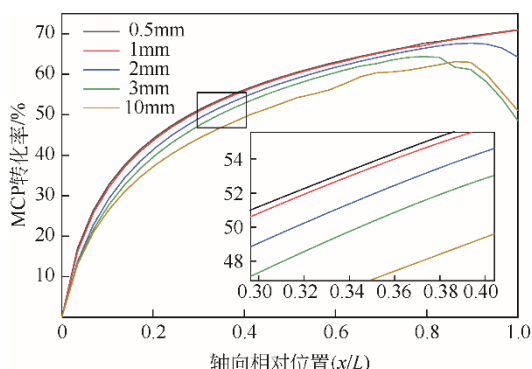


图6 管径对微通道轴向转化率的影响

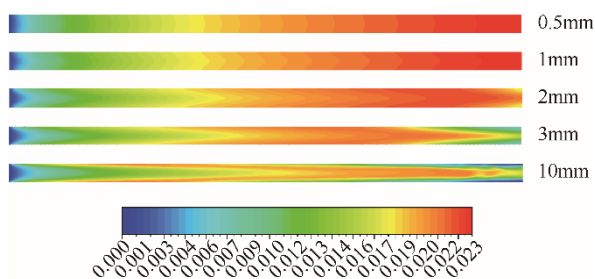


图7 不同管径下产物(DCP)摩尔分数云图

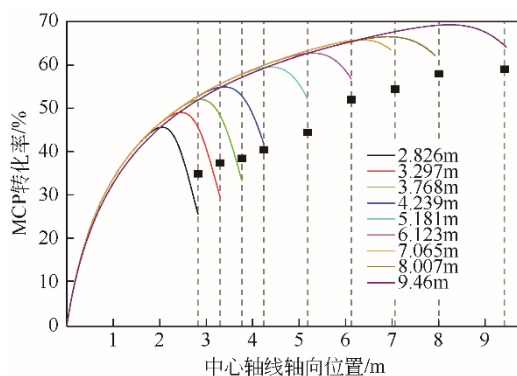
不仅取决于各组分间的转化情况，也受浓度梯度所驱动的组分扩散效果影响，即在反应物流动过程中伴随着化学反应，同时在产物运动过程中伴随着分子扩散效应。如图6所示，随着微通道管径的减小，反应物MCP的转化率逐渐升高，且当管径为0.5mm时，出口位置其转化率最高可达73%，但其提升效果随着管径的缩小逐渐减弱。此外，受扩散效应、物料流速的共同影响，对于管径为2~10mm的微通道模型，在600s的停留时间下，出口位置MCP的转化率并没有达到其工况下的峰值，流动

和反应均不够充分，存在一定的滞后性。结合反应物在微通道反应器内的分布情况进一步分析可知，较小的管径有利于提高反应器内各组分在径向分布的均匀性和一致性，更接近理想状态下的平推流反应器。

### 1.3.3 微通道管长对转化率的影响

为探究微通道管长对反应进度影响的内在机制，与实验条件一致，保持管径2mm不变，对一组不同管长(2.826~9.46m)的微通道反应器进行了仿真计算，并将其与实验结果进行对比。图8所示为微通道中心轴线处(即 $r/R=0$ )不同管长下MCP转化率随轴向位置的变化规律，每组工况的计算时长 $t$ 均等于实验过程中物料的停留时间，流动速度、反应物入口组分比例和反应温度均与实验条件一致。图8<sup>[21]</sup>的计算结果表明，不同管长的微通道反应器内MCP转化率随着流动方向均呈现先增高后下降的变化趋势，并且受到扩散效应的影响，转化率的峰值均出现在靠近出口位置，峰值与出口距离为0.785~1.24m，存在一定的滞后现象。微通道管长对MCP转化率的提升主要通过增加物料在反应器内的停留时间实现，但受限于该化学反应的进度，随着管长的增加，对转化率的提升效果逐渐降低，并且有稳定在某一固定值的趋势。

此外，该对比结果还指出，当管长为5.181m

图8 管长对微通道轴向转化率的影响与对比<sup>[21]</sup>

及以上时, 数值模拟计算得到的出口位置 MCP 转化率均高于实验测得的转化率, 这是由于中心轴线处的流速最快并且反应时间相对充分导致出口处该位置的生成物摩尔分数高于均值, 最高可达 64.07% (实验结果约为 60%); 而当管长在 4.239m 及以下时, 中心轴线处出口位置的转化率均低于实验值, 这是由于管长较短导致停留时间不充分, 生成物 DCP 在该时刻下尚未流至出口位置, 故需要额外的流动时间或更低的流动速度, 使出口位置的物料成分比例达到稳定。

### 1.3.4 物料进口流速对转化率的影响

鉴于反应物的流量对微通道内部反应效果的影响, 将进一步讨论物料以不同流速进入微通道反应器时 MCP 转化率的变化规律。

保持反应温度 (298K) 和进口物料组分比例 (表 4) 等条件不变, 调整反应物的进口流速, 分析管长 7.065m、管径 2mm 的微通道反应器内部反应过程, 以  $u = 0.0157\text{m/s}$  为基准进行讨论。图 9 列出了反应物以不同流速进入反应器, 当微通道反应器整个反应体系达到稳定状态时, 沿微反应器轴心线上苯甲醛转化率变化曲线。对比图 9 中各条曲线可知, 进口流速越低, 物料在反应器内的停留时间越长, 同样管长 MCP 的转化率越高, 最高可达 87%, 尤其是在反应器前端的位置, 即在  $0 \leq x/L < 0.4$  范围内, 物料入口流速的影响更加显著。当物料入口流速较大时 ( $1.5u$  及以上), MCP 转化率基本与微通道反应器轴向长度逐渐呈线性关系。虽然降低物料进口流速会在一定程度上提高反应物的转化率, 但流速的降低同时意味着整个反应器处理量的下降, 反而导致反应器的效率难以满足生成需求, 如表 4 所示, 在较低流动速度的条件下, 出口位置的 DCP 质量流率也维持在更低水平, 最低为  $0.00151\text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$ 。当物料入口流速较低时, 反应器

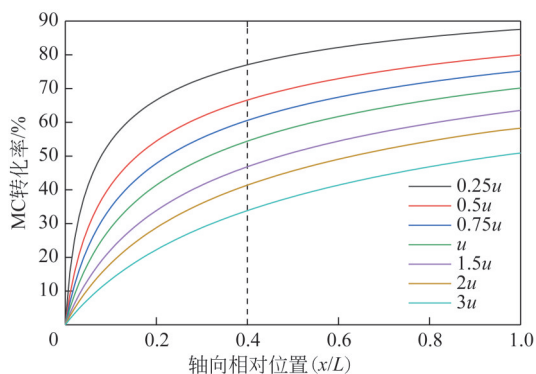


图9 物料进口流速对轴向转化率的影响 (中心位置)

表4 不同流速下出口处 DCP 质量流率

物料进口流速	DCP 质量流率/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
0.25u	0.00151
0.5u	0.00266
0.75u	0.00347
u	0.00443
1.5u	0.00582
2u	0.00687
3u	0.00867

内整个反应体系达到稳态的时间更久, 造成的原料消耗也会更多。由此可见, 物料入口速度低, 反应稳定时间长; 物料入口速度高, 反应不充分。在实际工业生产中需要平衡两种关系, 在满足转化率要求的同时提高整个反应器的产率。

## 2 结论

(1) 以均相氯磷酸单丁酯 (MCP) 与正丁醇 ( $n\text{-BuOH}$ ) 酯化反应为例, 基于实验结果, 采用数值模拟方法对直管型微通道反应器的性能表现进行了研究, 结合实验数据确定了仿真计算所需反应动力学参数 (活化能和指前因子), 并分别讨论了不同管径、不同管长和不同物料入口流速条件下, 直管型微通道反应器的反应过程。

(2) 对于该酯化反应而言, 随着微通道管径的增大, 轴向的扩散效应逐渐明显, 导致在相同时间内的转化率较低, 反之微通道内径在一定范围 ( $10\sim 0.5\text{mm}$ ) 内减小, 出口处转化率会显著提升, 最高可达 73%; 增加管长会延长反应器内物料的停留时间, 在一定限度内提升反应物转化率, 单位长度对出口位置转化率平均提升约为 3.87%; 进口流速降低会显著影响反应器前端 ( $0 \leq x/L < 0.4$ ) 的反应效果, 进而提高出口位置的转化率, 但同时也会降低产品的质量流率。

(3) 实际应用生产中微通道反应器一般采用并行放大的方式提高产量, 因此在转化率满足生产要求的前提下, 应从管长、管径和物料流速的角度优化微通道反应器, 尽量缩短整个体系达到平衡的时间, 减少物料损耗并提高产率。

### 符号说明

$A$  —— 指前因子, 本文中为  $L/(\text{mol}^2\cdot\text{min})$

$C$  —— 摩尔浓度,  $\text{mol/L}$

$C_{j,r}$  —— 化学反应  $r$  中组分  $j$  的物质质量浓度,  $\text{mol/m}^3$

- $C_{MCP}$  —— 氯磷酸单丁酯、正丁醇的物质质量浓度， $\text{mol}/\text{m}^3$
- $C_{n-\text{BuOH}}$  —— 氯磷酸单丁酯、正丁醇的物质质量浓度， $\text{mol}/\text{m}^3$
- $E_a$  —— 反应活化能， $\text{J}/\text{mol}$
- $k$  —— 反应速率常数
- $k_{i,r}, k_{i,r}'$  —— 化学反应  $r$  的逆向反应速率常数，正向反应速率常数
- $N_r$  —— 参与反应  $r$  的化学物质总数
- $n$  —— 化学反应级数
- $n_{j,r}', n_{j,r}''$  —— 参与化学反应  $r$  的  $j$  物质的正向反应速率级数，逆向反应速率级数
- $R$  —— 化学反应速率， $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$
- $R_0$  —— 气体摩尔常数，约为  $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
- $T$  —— 反应温度， $\text{K}$
- $u$  —— 流速， $\text{m}/\text{s}$
- $u_i$  —— 网格节点  $i$  的流速， $\text{m}/\text{s}$
- $v_{i,r}', v_{i,r}''$  —— 反应物/生成物  $i$  的化学计量数
- $x$  —— 摩尔分数，%
- $x_{i,DCP}$  —— 网格节点  $i$  的氯磷酸二丁酯摩尔分数
- $x_{MCP}$  —— 氯磷酸单丁酯初始摩尔分数
- $\omega_{MCP}$  —— 氯磷酸单丁酯转化率

### 参考文献

- [1] 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.  
LUO Guangsheng, WANG Kai, WANG Yujun, et al. Principles and applications of micro-structured chemical system[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(8): 1637.
- [2] 陈光文, 赵玉潮, 乐军, 等. 微化工过程中的传递现象[J]. 化工学报, 2013, 64(1): 63-75.  
CHEN Guangwen, ZHAO Yuchao, YUE Jun, et al. Transport phenomena in micro-chemical engineering[J]. CIESC Journal, 2013, 64(1): 63-75.
- [3] 刘明艳, 徐向华, 梁新刚. 高热流密度下矩形微小通道对流换热的模拟与优化[J]. 工程热物理学报, 2010, 31(4): 633-636.  
LIU Mingyan, XU Xianghua, LIANG Xingang. Numerical simulation and optimization on convective heat transfer characteristic in rectangular macro channel by high heat flux[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2010, 31(4): 633-636.
- [4] SURYAWANSHI P L, GUMFEKAR S P, BHANVASE B A, et al. A review on microreactors: reactor fabrication, design, and cutting-edge applications[J]. Chemical Engineering Science, 2018, 189: 431-448.
- [5] YAO Xingjun, ZHANG Yan, DU Lingyun, et al. Review of the applications of microreactors[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 47: 519-539.
- [6] KUMAR V, PARASCHIVOIU M, NIGAM K D P. Single-phase fluid flow and mixing in microchannels[J]. Chemical Engineering Science, 2011, 66(7): 1329-1373.
- [7] REBROV E V, SCHOUTEN J C, DE CROON M H J M. Single-phase fluid flow distribution and heat transfer in microstructured reactors[J]. Chemical Engineering Science, 2011, 66(7): 1374-1393.
- [8] 穆金霞, 殷学锋. 微通道反应器在合成反应中的应用[J]. 化学进展, 2008, 20(1): 60-75.  
MU Jinxia, YIN Xuefeng. Application of microfluidic reactors on synthesis reactions[J]. Progress in Chemistry, 2008, 20(1): 60-75.
- [9] BODLA V K, SEERUP R, KRÜHNE U, et al. Microreactors and CFD as tools for biocatalysis reactor design: A case study[J]. Chemical Engineering & Technology, 2013, 36(6): 1017-1026.
- [10] ENGLER M, KOCKMANN N, KIEFER T, et al. Numerical and experimental investigations on liquid mixing in static micromixers[J]. Chemical Engineering Journal, 2004, 101(1/2/3): 315-322.
- [11] SARKAR S, SINGH K K, SHANKAR V, et al. Numerical simulation of mixing at 1-1 and 1-2 microfluidic junctions[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2014, 85: 227-240.
- [12] LIU Zhendong, LU Yangcheng, WANG Jiawei, et al. Mixing characterization and scaling-up analysis of asymmetrical T-shaped micromixer: experiment and CFD simulation[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 181/182: 597-606.
- [13] BAWORNUTTANABOONYA K, DEVAHASTIN S, MUJUMDAR A S, et al. A computational fluid dynamic evaluation of a new microreactor design for catalytic partial oxidation of methane[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2017, 115: 174-185.
- [14] SOHN S, YOON S H. Numerical study of heat and mass transfer by reverse water-gas shift reaction in catalyst-coated microchannel reactor[J]. Journal of Mechanical Science and Technology, 2020, 34(5): 2207-2216.
- [15] CHENG Kunpeng, LIU Chunyu, GUO Tianyu, et al. CFD and experimental investigations on the micromixing performance of single countercurrent-flow microchannel reactor[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2019, 27(5): 1079-1088.
- [16] 郭锴, 唐小恒, 周绪美. 化学反应工程[M]. 3版. 北京: 化学工业出版社, 2017.  
GUO Kai, TANG Xiaoheng, ZHOU Xumei. Chemical reaction engineering [M]. 3rd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2017.
- [17] 曾少行, 孙勤. 三氯氧磷及其衍生产品的生产及应用综述[J]. 氯碱工业, 2002, 38(2): 28-32.  
ZENG Shaoxing, SUN Qin. Review on the production and application of phosphorus oxychloride and its derivatives[J]. Chlor-Alkali Industry, 2002, 38(2): 28-32.
- [18] ACHMATOWICZ M M, THIEL O R, COLYER J T, et al. Hydrolysis of phosphoryl trichloride ( $\text{POCl}_3$ ): characterization, in situ detection, and safe quenching of energetic metastable intermediates[J]. Organic Process Research & Development, 2010, 14(6): 1490-1500.
- [19] 高清伟. 磷酸三丁酯和磷酸三异辛酯的合成及其固定化研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2015.  
GAO Qingwei. Study on preparation and immobilization of tributyl phosphate and triisooctyl phosphate[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2015.
- [20] 张辉. 连续法合成磷酸三丁酯的研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2017.  
ZHANG Hui. Continuous synthesis of tributyl phosphate[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2017.
- [21] ZHANG Yuqiang, LI Jun, JIN Yang, et al. Determination of kinetic parameters of homogenous continuous flow esterification of monobutyl chlorophosphate in a microreactor[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2020, 98(5): 1139-1147.
- [22] ZHENG Chen, ZHANG Mindi, QIU Sicong, et al. Numerical simulation and experimental investigation of gas-liquid two-phase flow in a complex microchannel[J]. Chemical Engineering Science, 2021, 230: 116198.