



# 微化工过程研究进展

骆广生\*, 王凯, 徐建鸿, 王玉军, 吕阳成

化学工程联合国家重点实验室; 清华大学化学工程系, 北京 100084

\*通讯作者, E-mail: gsluo@tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2014-05-29; 接受日期: 2014-07-03; 网络版发表日期: 2014-08-12

doi: 10.1360/N032014-00158



**摘要** 微化工过程是化学工程学科的研究前沿和热点方向之一, 是实现化工过程安全、高效、绿色的重要途径. 近年来, 关于微化工过程的研究主要集中在微尺度多相流动与结构调控、微尺度混合与多相传递以及微尺度反应过程等方面, 并且取得了显著的进展. 本文主要针对以上几个方面的研究进展进行综述, 分析总结了微化工过程的优势和特点, 并对其未来的发展方向进行了展望.

## 关键词

微化工过程  
多相流动  
微分散  
混合与传递  
微反应

## 1 引言

自 20 世纪 90 年代人们提出“微化工过程”的概念以来, 微化工技术迅速成为了化学工程学科的前沿和热点方向之一<sup>[1, 2]</sup>. 近十几年来, 全面开展了微混合与多相微流动、微换热与传质、微尺度反应等微化工技术的研究. 我国“十二五”规划也将微化工技术列为中国化学工业可持续发展的关键技术之一. 众多研究结果表明, 与传统化工过程相比, 微化工过程在产品质量、生产效率和过程能耗等方面显现出了优势. 因此, 微化工过程已经被广泛地应用于化学、化工、材料、能源和环境等诸多研究领域中, 并在纳米颗粒大规模可控制备、萃取分离过程强化和精细化学品生产等领域实现了工业应用, 体现出广阔的发展前景.

本文主要针对微尺度多相流动与结构调控、微尺度混合与多相传递、以及微尺度反应过程等方面的研究进展进行了综述, 探讨了微化工过程的研究进展, 分析总结了微化工过程的优势和特点, 并对其未来的发展方向进行了展望.

## 2 微尺度多相流动与结构调控

### 2.1 微尺度多相流动特性

流体的流动形态取决于界面力、重力、黏性力以及惯性力之间复杂的相互作用, 在微化工设备的特征尺寸与流体操作条件范围内, 界面张力取代了宏观尺度下的主导力——惯性力和重力, 占据了主导地位<sup>[3, 4]</sup>. 这使得微尺度下多相流动过程能够控制形成规则而稳定的液液或气液界面, 从而呈现出丰富多样的流动形态. 若依据相界面结构对目前已有报道的流动形态进行归类, 则可大致分为两类: 具有非封闭相界面结构的层状流动, 以及具有封闭相界面结构的分散流动.

### 2.2 微尺度平行层流

对于两相互溶流体, 在低  $Re$  数下总是倾向于形成平行层流, 并在流动过程一相逐渐向另一相扩散. 而不互溶流体由于界面张力的作用, 界面具有不稳定性并倾向于发生断裂, 因此, 要形成界面稳定的平行层状流动对操作条件与体系物性的限制较为严苛. Dreyfus 等<sup>[5]</sup>以两相表观流速为横纵坐标, 对水力学聚

焦型通道中水与十二烷的两相流动进行了流型划分, 在两相流速均较大的操作条件下, 作者得到了界面平稳的同轴层状流动. 在此类通道中, 由于两相流体均与通道壁面发生接触, 因此平行流的稳定性与通道截面形状紧密相关, 无法简单地用流体的毛细管准数 ( $Ca$  数) 来进行描述.

对于上述多相流体均与壁面有接触的通道结构, 除了通道截面形态形状的影响外, 通过对通道壁面的浸润性进行化学或物理改性, 也有利于抑制流动的不稳定性, 从而形成具有稳定界面的平行层流. 通过在通道不同位置选择性地改变壁面浸润性, 能够牵制流体界面, 使得复杂的多相流解耦, 并接近于多个单相亚体系. 通过这种方法甚至可以在本该产生流体界面断裂的操作条件与体系物性下, 成功地稳定界面而得到层状流动. 例如, Chen 等<sup>[6]</sup>和 Hu 等<sup>[7]</sup>通过将通道两侧壁面分别改性为亲水与疏水性, 成功地使油水两相分别贴壁进行平行或反向层状流动. 对于壁面选择性改性的方法, 文献中有大量报道. 目前, 人们已成功实现了对玻璃、硅以及金属基微通道的表面改性.

### 2.3 气液及液液微尺度分散

在微流体系统中, 除了引入外场等主动手段外, 流体的断裂主要由界面的不稳定性引起. 多相不互溶液体的不稳定性是引起同向流动的流体界面面积增加并最终断裂形成分散液滴的被动手段. 这些导致界面波动甚至断裂的不稳定性因素主要包括: 毛细管不稳定性、流体压差以及高流速等.

经典的毛细管不稳定性作用于剪切而成、无边界限制的圆锥型界面. 在水力学聚焦或同轴环管型通道中, 待分散流体被连续相流体剪切形成该种形态界面, 从而在不稳定性作用下断裂形成液滴. 根据液滴断裂位置的不同, 将液滴分散流分为滴流(dripping)和射流(jetting). 研究者分别针对两种流型的流动规律<sup>[8]</sup>, 以及两种流型之间的转换机理与规律进行了大量的实验研究<sup>[9, 10]</sup>, 也有研究者对分散过程进行了数值计算与模拟<sup>[11, 12]</sup>.

流体压差是引发界面断裂的另一种方式. 在低  $Ca$  数范围, Garstecki 等<sup>[13]</sup>发现, T-型微通道中存在由生成过程中液滴前后所受的压差, 而非连续相剪切力引起的液滴断裂. 作者研究发现, 随着  $Ca$  数的增加, 分散流依次呈现 3 种不同流型: 挤出流(squeezing)、滴

流(dripping)和射流(jetting). 而挤出流中液滴的生成是由于断裂过程中的压力波动并不受  $Ca$  数影响.

过高的流体流速同样会导致流体界面不稳定. Kelvin-Helmholtz (KH)不稳定性会引起流体界面垂直于运动方向的波动. 在低于一定阈值时, 流体界面张力可以稳定界面; 而高于此阈值时, 小波长的波动会逐渐发展直至液滴形成.

此外, 微通道中多相分散流的最终流动形态也与各相流体与通道壁面间的浸润性密切相关. 要得到稳定的流型, 连续相流体对通道壁面的浸润性必须强于分散相<sup>[14]</sup>. 要形成油包水乳液分散, 通常需使用亲油性的聚二甲基硅氧烷(PDMS)通道, 而亲水的玻璃或金属通通常用于形成水包油乳液分散, 或经过表面亲油改性后才能用于形成油包水乳液分散. 此外, 通过在连续相中添加表面活性剂, 增加其与通道壁面的亲和性也有利于形成稳定的分散流型.

### 2.4 多相微分散体系结构调控

随着研究过程的深入, 对于微尺度流动研究的发展也逐渐由两相体系过渡到多相体系. 在微设备内, 可以将分散相可控地分散到连续相中, 从而实现相界面微结构的连续精准控制, 这为微尺度多相流结构调控提供了很好的基础.

除了制备单分散水包油(O/W)与油包水(W/O)单重乳液, 微设备在调控制备更复杂的双重乃至多重乳液方面更显示出显著的优越性<sup>[15-17]</sup>. 例如, 将几个同轴环管毛细管装置串联连接, 可以实现双乳液的形成与内部包裹液滴个数及大小的精确控制<sup>[16]</sup>. 进而利用装置 3 个基本单元的并串联或者采用多孔毛细管作为内相流体通道, 可以实现内核多组份双乳液的可控制备, 并且可实现内部个数、大小、比例的精确调控<sup>[17-20]</sup>.

气液液三相体系在微反应和微萃取方面有着广泛的应用前景, 同样引起了研究者的广泛关注. 一方面, 在微设备内可以形成气泡、液滴交替流动的流型, 不同相比下气泡/液滴间的比例能够可控调节<sup>[21]</sup>; 另一方面, 在微设备内可以可控制备得到 G/W/O 或 G/O/W 双乳液<sup>[22, 23]</sup>, 为微气泡强化液液传质及多孔/中空微球的可控制备提供了崭新的思路<sup>[24-26]</sup>.

同时, 关于微尺度下气液固<sup>[27]</sup>、液液固<sup>[28]</sup>等多相体系的研究也逐渐开展起来, 这将为多相微反应过程强化提供重要的基础.

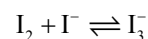
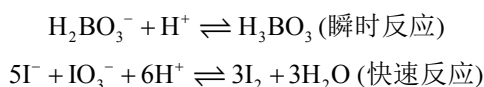
### 3 微尺度均相混合与多相传递

#### 3.1 微混合器与微尺度混合

微化工过程起步于针对微混合器和微换热器的研究,微小的混合尺度是微化工过程的重要特征.一般微混合器内流体通道或混合腔室的特征尺寸在微米量级( $10^{-6}$ ~ $10^{-3}$  m).微小的设备尺寸一方面带来了更短的传递距离,有利于混合过程的快速完成,实现温度和浓度的均匀分布;另一方面,大多数微尺度流动的  $Re$  数均远小于 2000,流动状态一般为层流,没有内部涡流,这不利于混合的快速完成<sup>[29]</sup>.因此,目前针对微混合过程的研究重点是新型微混合设备和方法的开发,以及微尺度混合规律和强化研究<sup>[30]</sup>.

在针对微混合设备和方法的研究中,被动式微混合器的发展主要依靠微通道结构的设计.早在 2002 年,Stroock 等<sup>[31]</sup>已提出了在微通道壁面上刻蚀微小的几何图案引导通道内部产生涡流实现物质的快速混合,研究者将这种混合器称为 Chaotic Mixer.另外一种经典的微混合器是分层折叠式微通道,该种微混合结构最早由 Hessel 等<sup>[32]</sup>提出,其可以将待混合流体分割成为无数的薄层,再通过薄层之间的扩散作用实现快速混合<sup>[33, 34]</sup>.对于化工过程,普遍的方法是利用弯曲通道产生二次流强化混合,这种思想在微混合器的设计中也广泛采用,如蛇形通道、矩形折叠通道和 Z 字形通道等<sup>[35]</sup>.此外,在常规的微通道中引入气相等惰性组分,通过将单相流转变为多相流也是被动混合过程强化的有效手段<sup>[36]</sup>.被动混合微通道的共同特征是使用微结构的变化设计打破流体稳定的层流流动,实现物质快速均匀混合.与被动混合不同,主动混合是采用额外输入能量的方法打破流体稳定的层流流动进而强化混合过程.目前普遍采用的主动混合方式有:超声场混合<sup>[37]</sup>、电场混合<sup>[38]</sup>和特殊元器件引发的混合<sup>[39, 40]</sup>等.

与常规化工过程相比,微化工设备内流体的混合过程具有特殊性,因此,针对微尺度下流体的混合性能表征和混合规律研究十分关键.目前,较普遍采用的方法是化学反应探针方法,即采用 Villiermaux/Dushman 平行竞争反应体系来表征微混合器的混合性能<sup>[41]</sup>.该反应体系为:



根据基于  $\text{I}_3^-$  离子浓度计算出的分隔因子  $X_S$  可以表征微混合器的混合性能随操作条件的变化情况.研究表明,分隔因子  $X_S$  是微混合器内流体实际的混合尺度和单位体积混合单元内两种流体间形成的接触面积的函数<sup>[42]</sup>.在微混合器内高流速操作有利于混合能量的输入,而体系中一定浓度纳米颗粒的存在有利于加强流动能量的耗散,从而强化混合过程<sup>[43]</sup>.

随着实验技术的发展,关于微混合基本规律的研究进一步朝着可视化的方向发展.具有代表性的研究手段包括激光诱导荧光技术<sup>[44]</sup>和染料示踪技术<sup>[45]</sup>等.这些实验手段结合计算流体动力学(CFD)模拟可以有效揭示微混合器内的流场和浓度场<sup>[46]</sup>,从而更精确地认识流体分布状态,准确获得混合时间、混合距离等关键参数的变化规律<sup>[47]</sup>.

#### 3.2 微尺度气液相间传质

针对气液相间传质性能的研究一直是反应、吸收、精馏等化工过程的重点.微化工技术是强化气液传质的有效手段,研究表明,在微通道内,气泡或气柱运动阶段传质系数可达  $10^{-3}$  m/s 量级,体积传质系数在  $1\sim 10$  s<sup>-1</sup> 量级,较传统化工设备内气/液传质过程有  $1\sim 2$  个数量级的提高<sup>[48]</sup>.在微结构内部气泡或气柱的生成阶段,传质系数在  $10^{-4}\sim 10^{-3}$  m/s 之间,总传质量的 25%以上可以在生成阶段完成<sup>[49]</sup>.由于微尺度下相间传质具有浓度梯度大、比表面积大的特点,因此,一些传统过程中液相传质阻力控制的体系在微尺度下可转变为受气相传质阻力控制<sup>[50]</sup>.

利用微尺度气液两相流能够有效强化相间传质的特点,基于微分散技术发展出的微筛孔、膜分散等微设备是高效的单级吸收设备.由于具有微小的设备体积和采用不依赖重力的分散方式,这些设备能够适应高黏、高压的吸收过程,因此,在某些化学吸收和单级物理吸收过程中具有明显的优势.例如,膜分散气液吸收设备能够有效解决 MEA-甘醇溶液等高黏高沸点  $\text{CO}_2$  吸收剂内的气液分散问题<sup>[51]</sup>,有利于大幅降低  $\text{CO}_2$  捕集能耗.

#### 3.3 微尺度液液传质传热

与气液体系类似,液液体系也是微化工过程的研究重点之一.微尺度下液液体系相间传质系数为

$10^{-6}\sim 10^{-4}$  m/s 量级, 体积传质系数为  $0.1\sim 10$  s $^{-1}$  量级, 较传统化工设备高 1~2 个数量级<sup>[52]</sup>, 在微通道内放置固体颗粒障碍物或者引入惰性气相组分, 在强烈的流场扰动作用下, 体系的传质性能还能够得到进一步的强化<sup>[53]</sup>. 除了能够有效强化液液萃取过程外<sup>[54]</sup>, 更有意思的是, 微尺度下快速的传递过程更容易引发 Marangoni 效应等动态界面现象<sup>[55, 56]</sup>. 在微通道内 Marangoni 效应产生的主要原因在于两相间巨大的浓度梯度和液滴内外的循环流动, 这种浓度梯度和内循环导致了传递物质在界面上分布不均匀, 从而引发界面张力的分布不均匀. 界面方向上张力的梯度又会进一步影响界面附近流体的流动从而使流动和传递过程变得极为复杂. 从表观上讲, 微通道内快速的传质过程容易导致液滴分散尺寸变化规律的改变和两相流型存在区域范围的变化<sup>[57]</sup>, 在这种变化条件下的液液传递规律的获得十分关键.

在强放热化学反应过程中, 利用含有惰性物质的微分散体系强化反应的内取热是液液微分散体系的另一个重要应用方向. 研究结果表明, 微分散体系体积传热系数可以达到 MW/(m $^3$  °C) 水平, 比传统毫米级分散体系高 1 个数量级, 在小于 1 s 的物料接触时间内可能完成 90% 的传热过程<sup>[58]</sup>.

## 4 微尺度反应过程

### 4.1 快速沉淀反应和纳米颗粒制备

基于良好的混合、传热和传质性能, 微反应器适合完成本征动力学为快反应甚至瞬间反应的化学过程, 沉淀反应就是典型的快反应过程. 根据“成核生长”的基本原理, 当溶液中物质达到过饱和后会快速沉淀析出, 化学反应产物在溶液中的过饱和度越高, 越容易发生成核作用形成纳米颗粒, 因此, 沉淀法纳米颗粒的制备过程在微反应器内很容易实现, 如 BaSO $_4$ <sup>[59]</sup>、CaCO $_3$ <sup>[60]</sup>、TiO $_2$ <sup>[61]</sup>和 ZnO<sup>[62]</sup>等颗粒材料. 近年来, 利用微反应器合成纳米颗粒材料的另一个新思路是利用微反应器合成颗粒材料的前驱体, 再通过溶胶凝胶和水热过程合成出具有特殊形貌或功能的纳米材料, 如纳米 FePO $_4$ <sup>[63]</sup>等. 除传统意义上的催化和填充材料外, 目前利用微反应器合成新型光电材料也是热点方向, 如利用微反应器合成量子点<sup>[64]</sup>、纳米金属<sup>[65]</sup>等材料.

对于纳米颗粒制备过程, 微尺度反应过程还有利

于实现颗粒的原位改性. 出于聚合物填充、润滑油清净剂等油溶性应用过程的需要, 无机纳米颗粒表面需要吸附大量表面活性剂, 在颗粒合成中原位添加表面活性剂不仅能够实现颗粒表面的吸附还能够控制颗粒的尺寸, 但是表面活性剂的存在也会影响体系的混合和传递性能, 针对带有表面活性剂体系的颗粒沉淀规律的研究也是微化工过程的研究重点<sup>[66]</sup>.

### 4.2 带有副反应的化学合成

在众多有机合成反应中均伴随串联或并联反应的发生, 利用主副反应本征动力学的差别来获得高选择性是微化工过程强化化学合成反应的主要途径. 表征混合过程的 Villermaux/Dushman 反应体系就是一个典型的并联平行竞争反应体系. 目前, 利用微反应器提高反应选择性的研究众多, 体系涉及卤化<sup>[67]</sup>、硝化<sup>[68]</sup>、加氢<sup>[69]</sup>、氧化<sup>[70]</sup>等过程. 典型的例子包括, 在甲苯法己内酰胺合成工艺中, “预混合”反应的选择性可以达到 97% 以上, 较传统搅拌过程有很大提高<sup>[71]</sup>; 利用微反应器进行蒽醌加氢反应可以有效抑制过度加氢反应<sup>[72]</sup>; 在微反应器内可以快速完成环氧氯丙烷的合成过程, 反应的选择性高于 97% 以上<sup>[73]</sup>.

微反应器内能否获得良好的反应选择性主要取决于其高效的混合和传递性能; 反之, 混合传递性能的改善和反应时间的精确控制使得微反应器成为人们重新认识复杂化学反应过程中动力学网络的重要研究平台. 通过具有在线温度检测或反应的快速淬灭技术的微反应器<sup>[74, 75]</sup>, 可以研究毫秒反应时间内反应的转化率情况. 这种针对微反应器内表观反应动力学的研究及其与传统反应动力学测量结果的对比, 能够进一步帮助人们深入认识反应的本征动力学, 并且通过反应动力学的差异来进一步优化反应条件, 提高反应的选择性和收率.

### 4.3 微尺度聚合反应与聚合物材料的制备

聚合反应是化学反应家族中的重要成员, 聚合物的宏观、微观结构与形貌决定了聚合物材料的机械、电子和化学等诸多特性. 利用微反应器进行聚合反应有两方面优势: (1) 良好的混合和传递性能可以强化引发剂在单体中的分散和反应热的移除, 从而获得窄分子量分布的聚合物<sup>[76]</sup>; (2) 利用微设备可以制备尺寸高度均一、内部结构可调控的聚合物材料<sup>[77]</sup>.

聚合物分子量调控是聚合物合成中重要的研究

方向之一, 对于阳离子聚合、阴离子聚合和自由基聚合的链式聚合, 其产物的分子量分布主要受反应温度、反应物浓度分布的影响. 研究表明, 利用微反应器进行阳离子聚合反应可以减少甚至消除亲核试剂的使用, 这种可控的聚合技术能够大幅缩短反应时间, 减少后续的洗涤工序<sup>[78]</sup>; 利用微反应器进行阴离子聚合和自由基聚合过程, 通过快速的反应热移除也能够获得窄分子量分布的聚合物<sup>[79]</sup>.

在聚合物材料形貌调控研究方面, 微流控设备是良好的实验和测试平台, 在微流控设备内可以方便地制备单分散液滴、多重乳液、Janus 液滴(具有两面不同结构的液滴)等分散相流体, 也可以形成层流、环状流等流型结构, 通过引发某一相内的单体聚合可以获得单分散微球、多重包覆颗粒、Janus 颗粒等形貌的聚合物颗粒和微管等复杂结构的聚合物材料<sup>[80]</sup>, 这些新型材料在光学、电子、信息等产业有着重要的应用潜能.

#### 4.4 外场强化和极端条件下的微尺度反应

除了强化传统的化工过程外, 微小的反应器体积还为微反应器带来了额外优势: (1) 在外加能量的输入方面, 由于反应器截面小, 能够使用透明材料加工, 因此, 微反应器容易与微波、超声等外场作用相耦合, 利用超声场可以有效地强化反应物的混合<sup>[81]</sup>, 而在微波条件下可以对特定的物质或特定的区域进行加热<sup>[82]</sup>, 从而使反应过程更加可控; (2) 在反应器的制造方面, 小型的反应装置更容易承受高温高压的反应环境, 因此在微反应器内可以连续完成亚临界和超临界反应而不必担心设备的大型化问题<sup>[83, 84]</sup>. 目前, 伴有外场强化和用于高温高压极端条件下的微化工技术开发还处于起步阶段, 这些新技术的采用将会进一步促进微化工的多元化发展.

## 5 结论与展望

微化工过程历经 20 多年的发展, 特别是近年来的迅速发展, 已在微尺度分散、混合、传递、反应、材料制备等方面有了长足的进步. 相关研究成果极大地丰富了化工基础理论, 同时一些成果也引起产业界关注, 如纳米颗粒制备技术、湿法磷酸净化技术和己内酰胺合成技术等. 但这些研究成果与人们的预期仍存在一定的距离, 因此, 微化工过程基础理论

和新技术的发展仍需研究者和产业界工程技术人员不断努力. 根据近年来的一些研究进展, 未来微化工方向的重点研究内容将主要包括如下 5 方面:

(1) 微(小)型化工设备的设计及其性能研究. 化工过程所涉及的体系多种多样, 体系性质和条件要求千差万别, 如黏度、相比、温度和浓度等, 如何针对过程要求发展高性能微结构设备, 并对于微结构设备的性能进行研究, 揭示这些微设备的基本规律, 不断扩大微化工过程的应用范围, 将是微化工过程影响力不断提高的基础和前提;

(2) 多相微分散体系的基本性能. 近年来在微尺度条件下两相分散和流动基本规律的研究不断完善, 而针对化工过程伴有传递和反应的微尺度过程的基本规律研究仍然较缺乏, 其中界面性质的动态变化规律及其与微尺度分散过程耦合规律的研究将成为突破的关键. 对于多相复杂体系, 如气液液、气液固、液液液、液液固、气液液固等, 微尺度多相流动的研究工作刚刚起步, 深入研究其流动、传递和反应规律将有助于极大丰富微化工过程的研究对象和内容.

(3) 微尺度多相流动的模型和模拟. 微尺度条件下浓度场、温度场和速度场测量表征是微化工过程研究的难点, 也是微化工测试技术发展的一个重要方向. 针对这一难点, 如何充分结合现代数值模拟技术, 在微尺度多相流动的模型和模拟方面实现突破将是微化工过程的主要方向. 一方面可通过模型和模拟结果充分认识微尺度多相流动的基本规律, 揭示界面性质的变化规律及其对于反应和传递过程的影响规律, 另一方面也可为微化工过程的设计和优化提供基础.

(4) 基于微化工过程的技术创新. 微化工过程在大量的快速反应和分离过程均具有产业化的前景, 但针对不同的对象开展技术创新和工艺优化仍需要进行大量的工作, 特别是针对在传统的搅拌反应器中所进行的精细化学品、药物中间体、聚合物材料等合成过程.

(5) 微设备结构优化和放大方法. 针对化工过程规模大和体系复杂等特点, 开展微设备结构优化和放大方法的研究是微化工过程产业化应用的关键, 在数量放大的基础上, 结合相似放大和 CFD 模拟技术开展微结构设备的设计和放大将可能成为主要的方法.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(21036002, 91334201, 21322604)资助, 特此致谢.

## 参考文献

- 1 陈光文, 袁权. 微化工技术. 化工学报, 2003: 427–439
- 2 Jensen KF. Microreaction engineering: is small better? *Chem Eng Sci*, 2001, 56: 293–303
- 3 Gunther A, Jensen KF. Multiphase microfluidics: from flow characteristics to chemical and materials synthesis. *Lab Chip*, 2006, 6: 1487–1503
- 4 Xu JH, Li SW, Tan J, Luo GS. Correlations of droplet formation in T-junction microfluidic devices: from squeezing to dripping. *Microfluid Nanofluid*, 2008, 5: 711–717
- 5 Dreyfus R, Tabeling P, Willaime H. Ordered and disordered patterns in two-phase flows in microchannels. *Phys Rev Lett*, 2003, 90: 144505
- 6 Chen H, Elkasabi Y, Lahann J. Surface modification of confined microgeometries via vapor-deposited polymer coatings. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 374–380
- 7 Hu S, Ren X, Bachman M, Sims CE, Li GP, Allbritton NL. Surface-directed, graft polymerization within microfluidic channels. *Anal Chem*, 2004, 76: 1865–1870
- 8 Utada A, Fernandez-Nieves A, Gordillo J, Weitz D. Absolute instability of a liquid jet in a coflowing stream. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 014502
- 9 Utada AS, Fernandez-Nieves A, Stone HA, Weitz DA. Dripping to jetting transitions in coflowing liquid streams. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 94502
- 10 Fu T, Ma Y, Funfschilling D, Zhu C, Li HZ. Squeezing-to-dripping transition for bubble formation in a microfluidic T-junction. *Chem Eng Sci*, 2010, 65: 3739–3748
- 11 Hua JS, Zhang BL, Lou J. Numerical simulation of microdroplet formation in coflowing immiscible liquids. *AIChE J*, 2007, 53: 2534–2548
- 12 Zhou CF, Yue PT, Feng JJ. Formation of simple and compound drops in microfluidic devices. *Phys Fluids*, 2006, 18: 092105
- 13 Garstecki P, Fuerstman MJ, Stone HA, Whitesides GM. Formation of droplets and bubbles in a microfluidic T-junction: scaling and mechanism of break-up. *Lab Chip*, 2006, 6: 437–446
- 14 Xu JH, Li SW, Tan J, Wang YJ, Luo GS. Controllable preparation of monodisperse O/W and W/O emulsions in the same microfluidic device. *Langmuir*, 2006, 22: 7943–7946
- 15 Perro A, Nicolet C, Angy J, Lecommandoux S, Le Meins JF, Colin A. Mastering a double emulsion in a simple co-flow microfluidic to generate complex polymersomes. *Langmuir*, 2011, 27: 9034–9042
- 16 Chu LY, Utada AS, Shah RK, Kim JW, Weitz DA. Controllable monodisperse multiple emulsions. *Angew Chem Int Edit*, 2007, 46: 8970–8974
- 17 Wang W, Xie R, Ju XJ, Luo T, Liu L, Weitz DA, Chu LY. Controllable microfluidic production of multicomponent multiple emulsions. *Lab Chip*, 2011, 11: 1587–1592
- 18 Xu J, Ge X, Chen R, Luo G. Microfluidic preparation and structure evolution of double emulsions with two-phase cores. *RSC Adv*, 2014, 4: 1900–1906
- 19 Adams LLA, Kodger TE, Kim S, Shum HC, Franke T, Weitz DA. Single step emulsification for the generation of multi-component double emulsions. *Soft Matter*, 2012, 8: 10719–10724
- 20 Zhao Y, Shum HC, Chen H, Adams LLA, Gu Z, Weitz DA. Microfluidic generation of multifunctional quantum dot barcode particles. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 8790–8793
- 21 Wang K, Lu YC, Tan J, Yang BD, Luo GS. Generating gas/liquid/liquid three-phase microdispersed systems in double T-junctions microfluidic device. *Microfluid Nanofluid*, 2010, 8: 813–821
- 22 Brugarolas T, Park BJ, Lee MH, Lee D. Generation of amphiphilic janus bubbles and their behavior at an air-water interface. *Adv Funct Mater*, 2011, 21: 3924–3931
- 23 Wang W, Chen R, Xu J, Wang Y, Luo G. One-step microfluidic approach for controllable production of gas-in-water-in-oil (G/W/O) double emulsions and hollow hydrogel microspheres. *RSC Adv*, 2014, 4: 16444–16448
- 24 Chen R, Dong PF, Xu JH, Wang YD, Luo GS. Controllable microfluidic production of gas-in-oil-in-water emulsions for hollow microspheres with thin polymer shells. *Lab Chip*, 2012, 12: 3858–3860
- 25 Xu JH, Chen R, Wang YD, Luo GS. Controllable gas/liquid/liquid double emulsions in a dual-coaxial microfluidic device. *Lab Chip*, 2012,

- 12: 2029–2036
- 26 Lee MH, Prasad V, Lee D. Microfluidic fabrication of stable nanoparticle-shelled bubbles. *Langmuir*, 2010, 26: 2227–2230
- 27 Rogers P, Gralinski I, Galtry C, Neild A. Selective particle and cell clustering at air-liquid interfaces within ultrasonic microfluidic systems. *Microfluid Nanofluid*, 2013, 14: 469–477
- 28 Frost CG, Mutton L. Heterogeneous catalytic synthesis using microreactor technology. *Green Chem*, 2010, 12: 1687–1703
- 29 Aoki N, Fukuda T, Maeda N, Mae K. Design of confluence and bend geometry for rapid mixing in microchannels. *Chem Eng J*, 2013, 227: 198–202
- 30 Nguyen NT, Wu ZG. Micromixers: a review. *J Micromech Microeng*, 2005, 15: R1–R16
- 31 Stroock AD, Dertinger S, Ajdari A, Mezic I, Stone HA, Whitesides GM. Chaotic mixer for microchannels. *Science*, 2002, 295: 647–651
- 32 Hessel V, Lowe H, Schonfeld F. Micromixers: a review on passive and active mixing principles. *Chem Eng Sci*, 2005, 60: 2479–2501
- 33 Park SJ, Kim JK, Park J, Chung S, Chung C, Chang JK. Rapid three-dimensional passive rotation micromixer using the breakup process. *J Micromech Microeng*, 2004, 14: 6–14
- 34 Chen H, Meiners JC. Topologic mixing on a microfluidic chip. *Biophys J*, 2004, 84: 2193–2195
- 35 Hossain S, Ansari MA, Kim KY. Evaluation of the mixing performance of three passive micromixers. *Chem Eng J*, 2009, 150: 492–501
- 36 Garstecki P, Fischbach MA, Whitesides GM. Design for mixing using bubbles in branched microfluidic channels. *Appl Phys Lett*, 2005, 86: 244108
- 37 Wang SS, Huang XY, Yang C. Mixing enhancement for high viscous fluids in a microfluidic chamber. *Lab Chip*, 2011, 11: 2081–2087
- 38 Lim CY, Lam YC. Analysis on micro-mixing enhancement through a constriction under time periodic electroosmotic flow. *Microfluid Nanofluid*, 2012, 12: 127–141
- 39 Ahmed D, Mao XL, Juluri BK, Huang TJ. A fast microfluidic mixer based on acoustically driven sidewall-trapped microbubbles. *Microfluid Nanofluid*, 2009, 7: 727–731
- 40 Ahmed D, Mao XL, Shi JJ, Juluri BK, Huang TJ. A millisecond micromixer via single-bubble-based acoustic streaming. *Lab Chip*, 2009, 9: 2738–2741
- 41 Li SW, Xu JH, Wang YJ, Luo GS. Mesomixing scale controlling and its effect on micromixing performance. *Chem Eng Sci*, 2007, 62: 3620–3626
- 42 Zhang JS, Wang K, Lu YC, Luo GS. Characterization and modeling of micromixing performance in micropore dispersion reactors. *Chem Eng Process*, 2010, 49: 740–747
- 43 Dong C, Zhang JS, Wang K, Luo GS. Micromixing performance of nanoparticle suspensions in a micro-sieve dispersion reactor. *Chem Eng J*, 2014, 253: 8–15
- 44 Liu Z, Cheng Y, Jin Y. Experimental study of reactive mixing in a mini-scale mixer by laser-induced fluorescence technique. *Chem Eng J*, 2009, 150: 536–543
- 45 Oberti S, Neild A, Ng TW. Microfluidic mixing under low frequency vibration. *Lab Chip*, 2009, 9: 1435–1438
- 46 Liu ZD, Lu YC, Wang JW, Luo GS. Mixing characterization and scaling-up analysis of asymmetrical T-shaped micromixer: experiment and CFD simulation. *Chem Eng J*, 2012, 181: 597–606
- 47 Zhang YR, Hu YD, Wu HY. Design and simulation of passive micromixers based on capillary. *Microfluid Nanofluid*, 2012, 13: 809–818
- 48 谭璟, 徐建鸿, 吕阳成, 骆广生. T形微通道中气泡分散流的传质性能. *中国科学: 化学*, 2012, 42: 340–346
- 49 Yang L, Tan J, Wang K, Luo G. Mass transfer characteristics of bubbly flow in microchannels. *Chem Eng Sci*, 2014, 109: 306–314
- 50 Tan J, Du L, Lu YC, Xu JH, Luo GS. Development of a gas-liquid microstructured system for oxidation of hydrogenated 2-ethyltetrahydroanthraquinone. *Chem Eng J*, 2011, 171: 1406–1414
- 51 Zheng C, Tan J, Wang YJ, Luo GS. CO<sub>2</sub> solubility in a mixture absorption system of 2-amino-2-methyl-1-propanol with ethylene glycol. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52: 12247–12252
- 52 Zhao YC, Chen GW, Yuan Q. Liquid-liquid two-phase mass transfer in the T-junction microchannels. *AIChE J*, 2007, 53: 3042–3053
- 53 Su YH, Zhao YC, Chen GW, Yuan QA. Liquid-liquid two-phase flow and mass transfer characteristics in packed microchannels. *Chem Eng Sci*, 2010, 65: 3947–3956
- 54 Shao HW, Lu YC, Wang K, Luo GS. Liquid-liquid flow and mass transfer characteristics in micro-sieve array device with dual-sized pores. *Chem Eng J*, 2012, 193: 96–101
- 55 Fu B, Yuan X, Liu B, Chen S, Zhang H, Zeng A, Yu G. Characterization of Rayleigh convection in interfacial mass transfer by lattice Boltzmann simulation and experimental verification. *Chinese J Chem Eng*, 2011, 19: 845–854
- 56 Fu B, Liu B, Yuan X, Chen S, Yu K. Modeling of Rayleigh convection in gas-liquid interfacial mass transfer using lattice Boltzmann

- method. *Chem Eng Res Des*, 2013, 91: 437–447
- 57 Shao HW, Lu YC, Wang K, Luo GS. An experimental study of liquid-liquid microflow pattern maps accompanied with mass transfer. *Chinese J Chem Eng*, 2012, 20: 18–26
- 58 Wang K, Lu YC, Shao HW, Luo GS. Heat-transfer performance of a liquid-liquid microdispersed system. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47: 9754–9758
- 59 Du L, Wang YJ, Lu YC, Luo GS. Process intensification of BaSO<sub>4</sub> nanoparticle preparation with agitation of microbubbles. *Powder Technol*, 2013, 247: 60–68
- 60 Wang K, Wang YJ, Chen GG, Luo GS, Wang JD. Enhancement of mixing and mass transfer performance with a microstructure minireactor for controllable preparation of CaCO<sub>3</sub> nanoparticles. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46: 6092–6098
- 61 Chen GG, Luo GS, Yang XR, Sun YW, Wang JD. Anatase-TiO<sub>2</sub> nano-particle preparation with a micro-mixing technique and its photocatalytic performance. *Mat Sci Eng A-Struct*, 2004, 380: 320–325
- 62 Wang YJ, Zhang CL, Bi SW, Luo GS. Preparation of ZnO nanoparticles using the direct precipitation method in a membrane dispersion micro-structured reactor. *Powder Technol*, 2010, 202: 130–136
- 63 Zhang T, Lu Y, Luo G. Synthesis of single-crystal dendritic iron hydroxyl phosphate as a Fenton catalyst. *CrystEngComm*, 2013, 15: 9104–9111
- 64 Nakamura H, Tashiro A, Yamaguchi Y, Miyazaki M, Watari T, Shimizu H, Maeda H. Application of a microfluidic reaction system for CdSe nanocrystal preparation: their growth kinetics and photoluminescence analysis. *Lab Chip*, 2004, 4: 237–240
- 65 Khan SA, Duraiswamy S. Controlling bubbles using bubbles-microfluidic synthesis of ultra-small gold nanocrystals with gas-evolving reducing agents. *Lab Chip*, 2012, 12: 1807–1812
- 66 Du L, Wang Y, Luo G. *In situ* preparation of hydrophobic CaCO<sub>3</sub> nanoparticles in a gas-liquid microdispersion process. *Particuology*, 2013, 11: 421–427
- 67 de Mas N, Gunther A, Schmidt MA, Jensen KF. Increasing productivity of microreactors for fast gas-liquid reactions: the case of direct fluorination of toluene. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48: 1428–1434
- 68 Chen YZ, Zhao YC, Han M, Ye CB, Dang MH, Chen GW. Safe, efficient and selective synthesis of dinitro herbicides via a multifunctional continuous-flow microreactor: one-step dinitration with nitric acid as agent. *Green Chem*, 2013, 15: 91–94
- 69 Liedtke AK, Bornette F, Philippe R, de Bellefon C. Gas-liquid-solid “slurry Taylor” flow: experimental evaluation through the catalytic hydrogenation of 3-methyl-1-pentyn-3-ol. *Chem Eng J*, 2013, 227: 174–181
- 70 Shang MJ, Noel T, Wang Q, Hessel V. Packed-bed microreactor for continuous-flow adipic acid synthesis from cyclohexene and hydrogen peroxide. *Chem Eng Technol*, 2013, 36: 1001–1009
- 71 Wang K, Lu YC, Shao HW, Luo GS. Improving selectivity of temperature-sensitive exothermal reactions with microreactor. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47: 4683–4688
- 72 Tan J, Zhang JS, Lu YC, Xu JH, Luo GS. Process intensification of catalytic hydrogenation of ethylanthraquinone with gas-liquid microdispersion. *AIChE J*, 2012, 58: 1326–1335
- 73 Zhang JS, Tan J, Wang K, Lu YC, Luo GS. Chlorohydration of allyl chloride to dichloropropanol in a microchemical system. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51: 14685–14691
- 74 Zhang JS, Lu YC, Jin QR, Wang K, Luo GS. Determination of kinetic parameters of dehydrochlorination of dichloropropanol in a microreactor. *Chem Eng J*, 2012, 203: 142–147
- 75 Wang K, Lu YC, Xia Y, Shao HW, Luo GS. Kinetics research on fast exothermic reaction between cyclohexanecarboxylic acid and oleum in microreactor. *Chem Eng J*, 2011, 169: 290–298
- 76 Tonhauser C, Nataello A, Lowe H, Frey H. Microflow technology in polymer synthesis. *Macromolecules*, 2012, 45: 9551–9570
- 77 Wan J, Bick A, Sullivan M, Stone HA. Controllable microfluidic production of microbubbles in water-in-oil emulsions and the formation of porous microparticles. *Adv Mater*, 2008, 20: 3314–3318
- 78 Iwasaki T, Yoshida J. CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H initiated cationic polymerization of diisopropenylbenzenes in macrobatch and microflow systems. *Macromol Rapid Comm*, 2007, 28: 1219–1224
- 79 Bally F, Serra CA, Hessel V, Hadziioannou G. Micromixer-assisted polymerization processes. *Chem Eng Sci*, 2011, 66: 1449–1462
- 80 Luo GS, Du L, Wang YJ, Lu YC, Xu JH. Controllable preparation of particles with microfluidics. *Particuology*, 2011, 9: 545–558
- 81 Castro F, Kuhn S, Jensen K, Ferreira A, Rocha F, Vicente A, Teixeira JA. Process intensification and optimization for hydroxyapatite nanoparticles production. *Chem Eng Sci*, 2013, 100: 352–359
- 82 Liu Z, Lu Y, Yang B, Luo G. Free radical polymerization of butyl acrylate in monodispersed droplets: comparison between two heating

strategies. *J Appl Polym Sci*, 2013, 127: 628–635

- 83 Marre S, Adamo A, Basak S, Aymonier C, Jensen KF. Design and packaging of microreactors for high pressure and high temperature applications. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49: 11310–11320
- 84 Marre S, Park J, Rempel J, Guan J, Bawendi MG, Jensen KF. Supercritical continuous-microflow synthesis of narrow size distribution quantum dots. *Adv Mater*, 2008, 20: 4830–4834

## Advances in research of microstructured chemical process

LUO GuangSheng<sup>\*</sup>, WANG Kai, XU JianHong, WANG YuJun, LÜ YangCheng

Key Laboratory of Chemical Engineering; Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

<sup>\*</sup>Corresponding author (email: gsluo@tsinghua.edu.cn)

**Abstract:** The research of microstructured chemical process is one of the high promising directions in chemical engineering field, because the new process may lead chemical industry to be more safety, friendly and efficient. In recent years, the key points in microstructured chemical process research mainly include multi-phase microflow, flow pattern control, micromixing, multi-phase reaction at micrometer scale, and so on. This paper reviews the latest progress and development of the research. The characterizations and advantages of microstructured chemical process are summarized and the future development directions are suggested.

**Keywords:** microstructured chemical process, multi-phase flow, micro-dispersion, mixing and mass/heat transfer, micro-reaction