

微反应器中甲苯液相氧化过程的传质-反应耦合机制研究

李 宇 杨裕超

湖北科林博伦新材料有限公司 湖北 枝江 443200

摘 要：微反应器中甲苯液相氧化过程的传质-反应耦合机制是提升反应效率与产物选择性的核心问题。本文系统地阐述了微通道内流体流动特性、传质系数影响因素及气液相间传质过程，揭示了微尺度下高比表面积与特殊结构设计对传质强化的作用。结合反应动力学分析，阐明了温度、催化剂对反应路径及速率的影响，并探讨了传质与反应的动态耦合关系，通过建立传质-反应耦合模型，提出了协同策略，为高效、高选择性甲苯氧化工艺开发提供理论依据。

关键词：微反应器；甲苯液相氧化；传质-反应耦合机制

引言

微反应器技术因其独特的微结构和高比表面积，在化工领域展现出巨大的应用潜力，特别是在甲苯液相氧化过程中，微反应器的高传质效率和优化的反应条件使得这一过程更加高效、环保。本文综述了微反应器中甲苯液相氧化的传质特性、反应动力学以及传质-反应耦合机制的研究进展，为优化微反应器设计和操作提供理论基础。

1 微反应器中甲苯液相氧化的传质特性

1.1 微通道内的流体流动与传质

在微反应器中，甲苯液相氧化的传质特性与微通道内流体流动紧密相连。微反应器通道尺寸处于微米级，使得流体在微通道内多呈现层流状态，在此条件下，流体混合主要依赖分子扩散，传质速率相对迟缓。但微通道具有高比表面积这一显著优势，极大地增加了流体与通道壁面的接触面积，为传质创造了有利条件，让物质能在更大范围内进行交换。为进一步提升传质效率，可精心设计微通道的特殊结构，像采用弯曲通道结构，流体流动时方向不断改变，会破坏层流边界层，促使流体内部产生更多扰动，增强湍动程度；设置障碍物通道也是有效途径，流体遇到障碍物会在其周围形成复杂流动模式，产生涡流和回流等现象，加强流体混合，使反应物和氧气等更充分接触。利用微通道高比表面积以及设计特殊通道结构增强流体湍动程度，能在一定程度上弥补层流状态下传质速率慢的缺陷，这种对微通道内流体流动和传质的调控，对甲苯液相氧化过程的传质特性影响重大，可有效提高传质效率，为提升整个反应过程的效率和产物质量筑牢基础。

1.2 传质系数的影响因素

传质系数是衡量传质过程快慢的关键参数，在微反应器中受多种因素综合影响。其中，流体流速极为重

要，当流速增加时，流体与微通道壁面相对运动加剧，对流传质作用显著增强，物质能更快速地在流体与壁面间交换，促使传质系数增大，加快传质过程、提高传质效率。微通道的尺寸和形状也不容忽视，较小通道尺寸使流体流动空间受限，流体分子与壁面接触更频繁，利于物质传递；较大比表面积提供更多传质界面，进一步促进传质，提高传质系数。此外流体物性是关键影响因素，流体黏度反映流动难易程度，黏度越大，内摩擦力越大，分子相对运动受阻，传质困难，传质系数降低；流体扩散系数体现物质扩散能力，扩散系数越大，物质扩散越快，传质越易进行，传质系数相应增大。

1.3 相间传质过程

在甲苯液相氧化过程中，氧气从气相传递到液相是反应得以进行的关键步骤，而微反应器为这一过程提供了独特优势。在微反应器这一特殊反应环境里，气液两相的接触面积相较于传统反应器显著增大，使得相间传质速率相对较快，为反应顺利推进创造了有利条件。然而，相间传质过程并非仅由接触面积决定，气液界面的性质、氧气的溶解度以及液相的搅拌程度等因素均对其产生重要作用。气液界面的性质直接关乎氧气在界面处的传递阻力，若界面张力较大，氧气分子穿越界面时会遭遇更大阻碍，传质效率便会降低，而添加表面活性剂可有效改变气液界面张力，降低氧气分子穿越阻力，促进氧气溶解与传递。氧气的溶解度也不容忽视，溶解度越高，相同条件下液相能容纳更多氧气分子，利于氧气从气相向液相传递。此外，液相搅拌程度对相间传质影响显著，提高搅拌速度可使气液两相混合更充分，让氧气分子更快分散到液相中与甲苯分子充分接触，进而提高相间传质效率。

1.4 传质过程的数值模拟

数值模拟的核心是建立合理的传质模型，该模型需

精准考量微反应器内甲苯液相氧化传质过程中的诸多因素,像流体的物性、微通道的结构特征以及反应条件等,只有模型构建足够合理,才能准确反映实际传质情况。在建立传质模型后,结合计算流体力学(CFD)方法,可对流体在微通道内的流动和传质情况进行细致模拟,CFD方法借助计算机强大的计算能力,对流体流动和传质过程中的各种物理量进行数值求解,进而直观呈现流体在微通道内的运动轨迹、速度分布以及物质传递情况。通过数值模拟,能获取一系列重要参数,传质系数作为衡量传质过程快慢的关键指标,可被准确预测,有助于了解传质过程效率;浓度分布也是重要输出结果,能清晰展示反应物和产物在微通道内的分布情况,直观体现传质过程对反应的影响^[1]。

2 微反应器中甲苯液相氧化的反应动力学

2.1 反应机理

微反应器中甲苯液相氧化的反应动力学里,反应机理极为复杂,主要涵盖引发、传播和终止三个阶段。在引发阶段,甲苯分子需借助外界条件产生自由基,光照时,光子能量可能使甲苯分子化学键断裂产生自由基;加热给予甲苯分子足够能量,使其内部化学键更易断裂形成自由基;催化剂能降低反应活化能,促使甲苯分子更易生成自由基。进入传播阶段,自由基与氧气反应生成过氧自由基,该过氧自由基活性高,会迅速与甲苯分子再次反应,引发链式反应,使反应持续且较为剧烈地进行。而终止阶段,自由基之间发生碰撞结合形成稳定分子,使链式反应终止,不过在实际反应中,终止阶段发生具有随机性,受反应体系中自由基浓度、温度等多种因素影响。此外甲苯液相氧化过程并非仅发生上述主反应,还可能伴随一系列副反应,如甲苯深度氧化会使甲苯分子被过度氧化生成不希望的产物,产物进一步反应会降低产物纯度和收率。这些副反应增加了甲苯液相氧化反应的复杂性,对反应控制和产物选择性提出更高要求,深入研究这些反应机理,对优化微反应器中甲苯液相氧化反应条件、提高产物质量和反应效率具有重要意义。

2.2 反应动力学方程

反应动力学方程作为描述反应进程的核心工具,通常涵盖反应速率常数、反应物浓度等关键参数,其中反应速率常数反映了反应进行的快慢程度,它与反应本身的性质以及外界条件如温度、压力等密切相关,而反应物浓度直接决定了反应物分子之间的碰撞频率,进而影响反应速率,在甲苯液相氧化反应中,甲苯和氧气的浓度变化会显著影响反应的进程和结果。为了确定反应

动力学方程中的参数,实验测定不可或缺,需在不同条件下进行甲苯液相氧化实验,精确测定甲苯的转化率和产物选择性,甲苯的转化率反映了反应物参与反应的程度,产物选择性则体现了反应生成目标产物的比例,这些实验数据为参数确定提供了丰富依据。基于实验数据,运用合适的数学方法和模型对反应动力学方程中的参数进行拟合和优化,可得到能准确描述该反应的动力学方程,该方程能清晰描述反应速率与反应物浓度、温度等因素之间的定量关系^[2]。

2.3 温度对反应动力学的影响

温度对甲苯液相氧化反应动力学有着显著且复杂的影响,是微反应器中该反应过程需要重点关注的因素之一。从反应速率角度而言,升高温度能显著提高反应速率常数,因为温度升高会使反应物分子获得更多能量,更多分子具备跨越反应活化能壁垒的能量,有效碰撞频率增加,反应速率加快,在甲苯液相氧化反应中表现为反应更迅速、单位时间产物生成量增多。不过,温度并非越高越好,温度过高会引发一系列副反应,这些副反应消耗反应物且生成不希望的产物,降低目标产物选择性,如甲苯可能过度氧化生成复杂氧化产物,所以在微反应器中进行甲苯液相氧化反应时,要谨慎选择合适反应温度,平衡反应速率和产物选择性。温度还会影响反应物和产物的物性,随着温度升高,反应体系黏度通常降低,利于反应物和产物在微通道内流动与传质,提高传质效率,但温度变化也可能影响反应物和产物在溶剂中的溶解度,若溶解度改变,可能导致反应物和产物在反应体系中分布不均,进而影响反应进行和产物生成。

2.4 催化剂对反应动力学的作用

催化剂在甲苯液相氧化反应动力学中起着至关重要的作用,它能显著降低反应活化能,有效提高反应速率和产物选择性。在甲苯液相氧化这一复杂反应里,反应物分子需克服较高能量壁垒才能反应,而催化剂让反应物分子在较低能量水平下就能跨越活化能壁垒,极大加快反应速率;同时催化剂还能引导反应朝生成目标产物方向进行,提高产物选择性,减少副产物生成。在微反应器中进行甲苯液相氧化反应时,催化剂的负载方式和分散度对反应动力学影响不可忽视。合理的负载方式可确保催化剂与反应物充分接触,如采用合适载体和负载工艺,能使催化剂均匀分布在载体表面,增加催化活性位点;良好的分散度意味着催化剂颗粒能均匀分散在反应体系中,避免团聚,因为团聚的催化剂颗粒会使部分催化活性位点被掩盖,降低催化剂活性,而良好分散度能保证每个催化剂颗粒充分发挥作用,提高催化剂的活

性和稳定性,促进反应持续进行。

3 微反应器中传质-反应耦合机制

3.1 传质对反应的影响

当传质速率较慢时,氧气无法及时有效传递到液相中,由于甲苯液相氧化反应以氧气为氧化剂,这会导致反应物浓度分布不均,在微反应器部分氧气匮乏区域,甲苯分子难与氧气充分接触,反应速率大幅降低,而氧气充足区域反应相对较快,这种不均匀的反应速率会使整个反应体系效率下降、进程受阻。同时传质过程对产物分布和选择性也有重要影响,传质受限时产物会在局部区域积累,局部产物浓度升高会改变反应体系化学环境,引发一系列副反应,这些副反应消耗反应物且生成不希望的副产物,降低目标产物的选择性。所以提高传质效率对提高产物质量、促进反应顺利进行至关重要,高效传质能确保氧气均匀分布到液相中,使甲苯分子与氧气充分接触提高反应速率,还能避免产物局部积累、减少副反应发生、提高产物选择性。

3.2 反应对传质的作用

反应过程与传质过程在微反应器中的甲苯液相氧化反应中相互关联、相互影响,反应过程对传质过程有着不可忽视的作用。在甲苯液相氧化的反应中,反应不断消耗反应物,直接改变反应物和产物的浓度分布,反应开始时甲苯和氧气浓度相对较高,随着反应推进,甲苯浓度逐渐降低,其作为反应物之一,浓度的变化会直接影响氧气的消耗速率,甲苯浓度高时氧气消耗速率快,甲苯浓度降低后氧气消耗速率相应变化,这种反应物浓度改变及氧气消耗速率变化会进一步影响传质驱动力,传质驱动力作为推动物质传递的动力,因反应引起的浓度变化而改变,进而影响氧气的传质速率,比如甲苯浓度降低导致氧气消耗速率减慢时,氧气传质速率可能也降低,使氧气向反应区域传递变慢,反过来影响反应继续进行。

3.3 传质-反应耦合模型的建立

传质-反应耦合模型是一种强大工具,它将传质方程与反应动力学方程巧妙结合,能全面描述传质和反应间的相互作用。传质方程可精准描述物质在微反应器中的传递过程,涵盖物质从气相到液相的传递及在液相中的

扩散等现象,且会考虑流体流动状态、物质扩散系数等多种因素;反应动力学方程则聚焦于反应本身的速率和进程,反映反应物浓度、温度、催化剂等对反应速率的影响。二者结合形成的模型里,传质过程为反应提供反应物,而反应的进行会改变反应物和产物的浓度分布,进而影响传质的驱动力和方向,以甲苯液相氧化反应为例,氧气传质速率影响反应速率,反应消耗甲苯和氧气改变其浓度分布,又会反过来影响氧气传质^[3]。

3.4 传质-反应耦合机制的优化策略

优化微通道的结构设计是增强传质过程的关键举措,微通道结构对流体流动和物质传递至关重要,合理设计其形状、尺寸和布局,能改善流体流动状态,增加流体与反应界面接触面积,减少传质阻力,提升传质效率,比如采用螺旋形、波纹形等特殊结构的微通道,使流体流动中产生更强湍流,促进物质混合与传递,让氧气更快速、均匀地传递到液相中,为反应提供充足氧化剂。同时选择合适的反应温度和催化剂对提高反应速率和选择性意义重大,反应温度直接影响反应速率和平衡,不同反应在不同温度下反应活性不同,通过实验确定最佳反应温度,可使反应在较高速率下进行且减少副反应;催化剂能降低反应活化能、提高选择性,选用高活性和高选择性催化剂可引导反应朝生成目标产物方向进行,提高产物质量和收率。

结语

综上所述,微反应器在甲苯液相氧化过程中的应用,展现了其在提高反应效率和产物选择性方面的巨大潜力。通过优化微通道结构和操作条件,结合合适的催化剂和反应温度,可以实现甲苯液相氧化的高效进行。未来,随着微反应器技术的不断进步和应用领域的拓展,其在化工生产中的作用将愈发重要。

参考文献

- [1]司阳,明卫星,鄢冬茂,等.微反应器在非均相催化加氢中的应用[J].染料与染色,2021,58(05):49-56+61.
- [2]]刘建武,严生虎,张跃.连续流微反应器合成亚磷酸二甲酯的研究[J].化学世界,2021,62(08):492-497.
- [3]袁巧,王晓亮,阎梁,等.甲苯催化氧化制苯甲醛的研究进展[J].山东化工,2023,52(3):77-81.