

提起微反應器，大多數人會認為，微反應器僅適用於液液相反應。其實不然，微反應器是流動化學中的一種，一方面跟流體性質有關，另一方面與微反應器的結構設計有著很大的關係。結構設計不好，局部有死區，就會造成沉積，進而堵塞通道。康寧反應器，設計新穎，結構流暢，可以在一定範圍內處理固體。在催化加氫及納米材料的製備中有著積極的應用。

[背景介紹]

甲醇作為重要的工業中間體，全世界對其消費的需求不斷增長。用於合成甲醇的最廣泛使用的催化劑是Cu / ZnO催化劑。在Cu/ZnO催化劑作用下，CO₂加氫合成甲醇。此外，還可以做低溫水氣變換反應、蒸汽重制氫反應和生物質類的轉化反應等。

該催化劑合成方法主要通過共沉澱來處理。當製備Cu / ZnO催化劑時，在其演化過程中會發生一系列的微觀結構變化，並產生連續影響。在老化過程中，均勻的沉澱物將轉化為具有高Zn摻入的鋅孔雀石，從而形成催化劑的多孔結構。進一步煅燒後，可獲得高度分散的Cu-Zn混合氧化物，最終還原為活性Cu / ZnO催化劑。

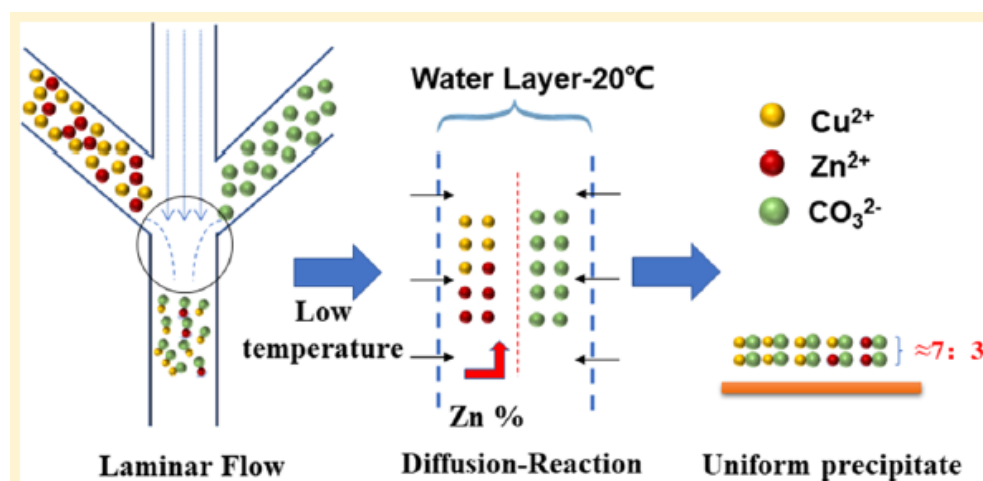


圖1：三通道微反應器

結果表明，均勻析出物對催化劑的後續時效、前驅體中鋅的摻入、熱分解、還原及催化性能均有連續的影響。並且在不同溫度下的反應速率，會導致水層的不同規律。這表明在不同條件下獲得均勻的沉澱物需要不同比例的水層，進一步表明在製備高活性Cu / ZnO催化劑中沉澱物的均勻性水所起的關鍵作用。

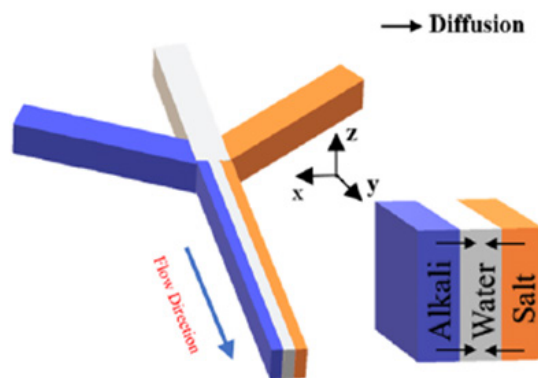


圖2：實驗器理想模型

目前工藝中，沉澱和老化在半間歇式反應器是同一反應槽中進行工藝。由於溫度降低，析出和老化過程會相互幹擾，因此難以辨別析出與溫度之間的關係。近年來，連續製備納米顆粒的應用，引起了越來越多的科學家關注。在這項研究中，作者希望在微反應器中進行沉澱過程。

使用三通道微反應器合成Cu / ZnO共沉澱催化劑，並利用擴散過程通過引入水層來平衡不同的反應速率，從而獲得具有均勻Cu-Zn分佈的沉澱。微反應器由於其出色的混合效果，已被報導用於製備具有均勻Cu-Zn分佈的Cu / ZnO催化劑的新設備。已有文獻證明，均勻的沉澱物將導致催化劑的正向結構演變和更好的催化性能。

[實驗部分]

Cu / ZnO共沉澱催化劑的製備在三通道微反應器中進行（所有通道均為正方形，尺寸為0.6 * 0.6 mm²），如圖3所示。0.3 mol / L的銅混合溶液將硝酸鹽和硝酸鋅（Cu / Zn = 7 : 3）以及相同的濃縮Na₂CO₃溶液以41 mL / min的總流速泵入微反應器的側通道，同時將去離子水同時引入中間通道（停留時間32毫秒）。在進入微反應器之前，將三種反應物溶液預熱至20 °C，同時將微反應器也浸入20 °C的水浴中。初始沉澱後，懸浮液通過延伸段，經過80 °C的水浴，然後流入250 mL燒瓶中。通過調節反應物溶液的相對流速將PH值調節至6.9-7.1。將其用無水乙醇洗滌三遍（進入延伸部分之前）以除去大部分水，並在110 °C下乾燥24 h，以獲得藍色沉澱。

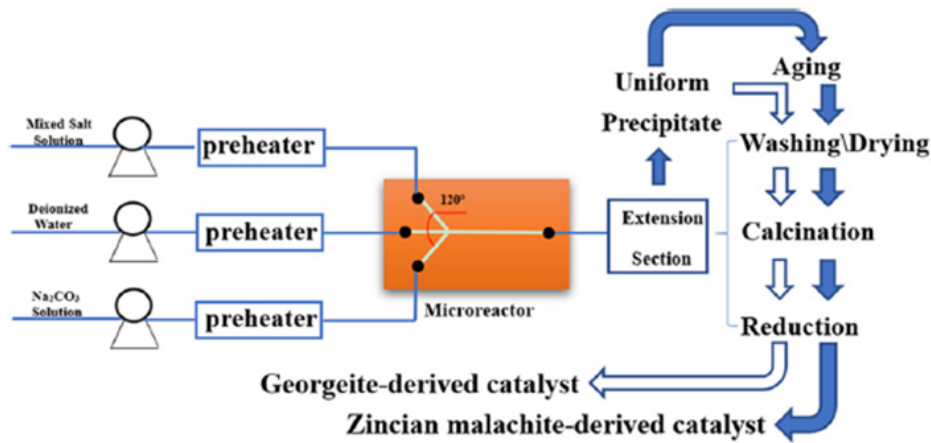


圖3：三通道微反應器製備Cu / ZnO催化劑的工藝。

通過改變低溫下去離子水的流量來研究水層對沉澱的影響。在增加水層的比率的同時，減小了反應物溶液的相應流速，因此相應地提高了溶液濃度，以保持總流速和反應物的總摩爾數不變。四種不同的水比例分別設置為1 / 20、1 / 10、1 / 6和4/9，相應的溶液濃度分別調節為0.31、0.33、0.36和0.54 mol / L。

[實驗結果]

實驗結果表明，在高溫下使用較大比例的水層，可製得具有較高Zn含量的鋅質孔雀石，需要較大比例的水層才能實現近乎理想的Cu，Zn離子表觀反應速率。如圖4（右）所示，在較大比例的水層中可獲得較高濃度和比例的Zn，這表明為了更快地反應Cu，此處需要平衡較大比例水層的Zn離子以平衡其不同的反應速率。

因此，通過在高溫下將水層的比例，來獲得更均勻的沉澱。但是，低溫情況則完全不同，如圖4（左）所示，當Cu，Zn離子的反應速度相當緩慢並且由於高濃度和高比例的Zn時，會獲得超過Zn含量的局部沉澱物。鋅含量過高和過低的沉澱物均不利於形成具有整體均勻性的沉澱物。

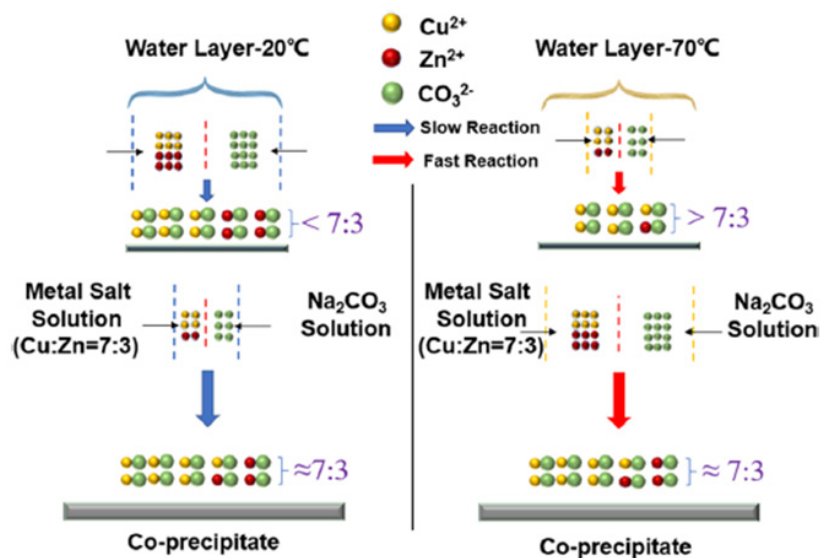


圖4：水層在不同溫度下的作用機理。

在這項研究中，通過控制三通道微反應器內的擴散反應過程，在低溫條件下使用水層來製備更均勻的沉澱。如圖5所示，隨著水層比例的降低，顯示出類似的催化劑結構演變規律。

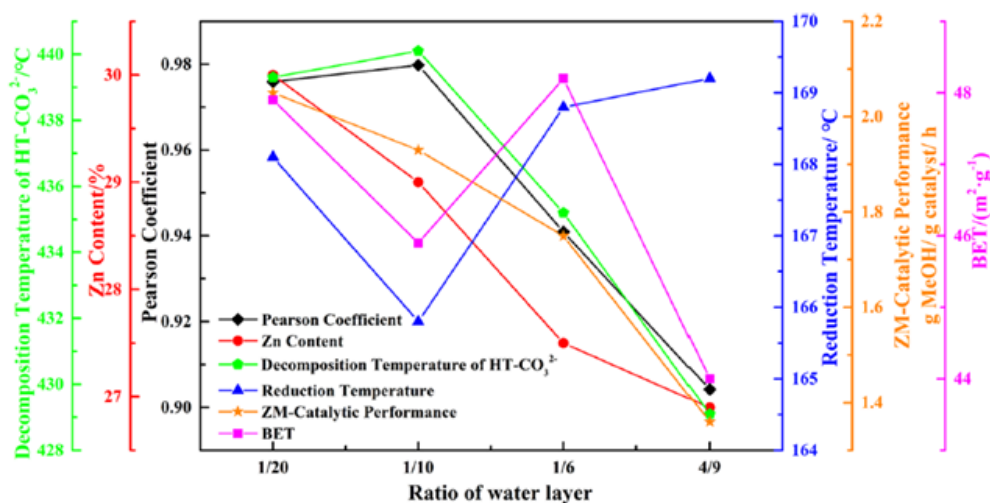


圖5：水層對催化劑演變的影響。

[實驗總結]

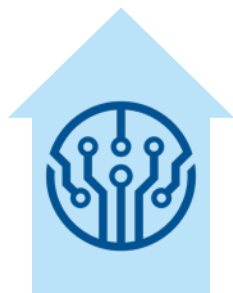
- A** 在這項研究中，使用三通道微反應器通過在20°C下共沉澱Cu²⁺和Zn²⁺製備Cu / ZnO催化劑。
- B** 均勻的沉澱物將導致更好的Cu-Zn分散性，從而獲得高活性的Cu / ZnO催化劑。
- C** 在20°C與70°C下微反應器中水層與形成沉澱物有所不同。
- D** 前體和最終催化劑的結構發生不同的變化，這歸因於物種特性和反應速率在不同條件下的變化溫度。

決定微觀水準上沉澱物均勻性的沉澱過程將保留並進一步影響結構演變，最終將影響催化劑的結構和性能。

參考文獻：Ind. Eng. Chem. Res. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b03122

Advanced-Flow® Reactors : Disrupting the Industry, Changing Lives

康寧反應器在具有天然的安全優勢，質傳與熱傳效率相較傳統反應器有百倍到千倍的提升，在許多製程上也有很好的應用案例，歡迎感興趣的客戶電話或郵件諮詢。



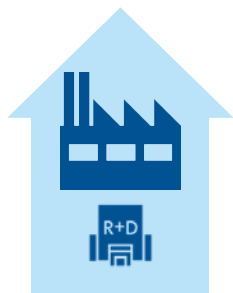
製程強化

- ✓ 質傳效率 ↑ 100X
- ✓ 熱傳效率 ↑ 1000X
- ✓ 達到反應極限而非設備限制



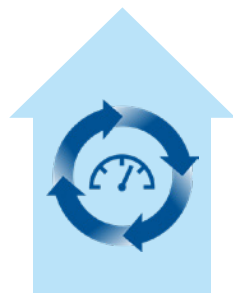
減少佔地

- ✓ 減少反應器佔地 1/1000
- ✓ 實現未來工廠的可能



無縫放大

- ✓ 減少50%時間於工業化放大製程的開發



連續生產

- ✓ 在中國與其他區域已經有整合完成年產萬噸之工廠連續生產中(>500天)



本質安全

- ✓ 各國制定的安全規範引領產業朝向使用更安全有效率的生產技術

