

新型微纤结构催化/吸附填料研究进展

凌 敏¹, 赵国锋¹, 曹发海², 路 勇¹

¹华东师范大学化学系上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室, 上海 200062

²华东理工大学化工学院, 上海 200237

摘要: 采用新结构的催化/吸附填料来发展反应过程强化技术是当前寻求节能减排、环境友好和安全生产的重要途径之一. 新型微纤结构填料可将大空隙率、小尺度(颗粒)、多孔结构、大比表面积、良好导热性和渗透性以及独特的形状因子等有利于改善反应/吸附床层传质/传热和几何构型灵活设计的诸多要素一体化. 综述了微纤结构填料在能源催化、选择氧化、空气过滤和电化学储能材料制备等方面的研究进展, 并对微纤结构填料的发展方向和前景进行了展望.

关键词: 结构填料; 吸附; 过程强化; 选择氧化; 制氢; 燃料电池; 电化学储能

中图分类号: O643

文献标识码: A

Advances in Research on Novel Microfibrous Structured Catalytic/Adsorbent Packings

LING Min¹, ZHAO Guofeng¹, CAO Fahai², LU Yong^{1,*}

¹Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Processes, Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062, China

²School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China

Abstract: Process intensification draws a lot of attention because it is working towards energy savings, waste emission reduction, time reduction, and safety improvement. Novel microfibrous structured packings provide a unique combination of large void volume, entirely open structure, large surface-to-volume ratio, high permeability, high heat/mass transfer, and unique form factors, which are central to the notion of increasing the steady-state volumetric reaction rate. The latest progress in the use of microfibrous structured packings in H₂ fuel generation and cleanup, air filtration, selective oxidation, electrochemical energy storage, and F-T synthesis has been reviewed. The prospects for the microfibrous structured packings towards process intensification were also presented.

Key words: structured packing; adsorption; process intensification; selective oxidation; hydrogen production; fuel cell; electrochemical energy storage

发展和应用过程强化技术以提高化工反应过程效率正备受关注^[1~4]. 2008年, 荷兰发起了“过程强化行动计划”, 旨在加速过程强化技术应用, 并绘制了“欧洲过程强化路线图”^[3]. 多功能结构填料技术将在过程强化多相反应器的发展中起到至关重要的作用. 结构填料技术的应用淡化了传统概念上催化剂和反应器间的界限, 可视为颗粒填充床的一种强化形式^[5]. 结构填料的优势在于能对其大小和形状等

细节, 直至催化剂周围环境进行精准设计, 在调控扩散距离和空隙率等方面表示出高度灵活性^[1,2,6]. 该技术能将传统反应器中彼此耦合的因素(如反应动力学、流体力学和传质与传热)解耦合, 因而可在一定程度上对各因素进行单独优化或调控, 进而显著提升反应过程的效率^[7]. 编织整体填料(knitted packings)和折叠结构开放/闭合错流填料(corrugated open/closed crossflow packings)被广泛用于蒸馏塔,

收稿日期: 2010-01-29.

联系人: 路 勇. Tel/ Fax: (021)62233424; E-mail: ylu@chem.ecnu.edu.cn

基金来源: 国家自然科学基金(20590366, 20573036, 20973063); 国家高技术研究发展计划(863计划, 2007AA05Z101); 上海市科委科技启明星(跟踪)计划(10HQ1400800).

显著提高了分离效率^[8~10]. 蜂窝陶瓷 (cordierite monoliths) 能很好地平衡催化剂利用效率与压力降的矛盾, 已普遍用于汽车尾气催化净化, 乃至蒽醌加氢中^[11], 同时在其它催化过程的应用也在广泛探索中^[2,12~15]. 另外整体泡沫 (foam) 等一些新结构填料也不断出现^[16~22]. 尽管这些结构填料可显著强化传质和传热等, 但如何在传承其优势的同时, 实现结构填料的功能化 (如催化功能化), 以满足众多传质或传热受控的多相催化/吸附过程对该强化技术的强烈需求, 却面临着极大的挑战. 虽然通过涂层技术, 可以在现有结构填料上涂敷几到数十微米厚的催化剂层, 但催化剂承载量有限 (一般 < 20%), 而且这一技术成本高、实施难度大^[1].

通过造纸-后烧结直径 2~20 μm , 长 2~10 mm 的短切纤维 (金属、玻璃/陶瓷和有机聚合物) 而形成可裁剪的、具有大空隙率的三维网状结构, 是一种新兴的微纤结构填料^[23~27]. 这种独特的微纤结构填料可将大空隙率、小尺度 (颗粒)、多孔结构、大比表面积、良好导热性和渗透性以及独特的形状因子等有利于改善反应/吸附床层传质/传热和几何构型灵活设计的诸多要素一体化^[23~28].

本文简要介绍了微纤结构填料的特性和制备流程, 对近年来微纤结构填料技术应用于能源催化、空气过滤、绿色醇选择催化氧化以及电化学储能等方面的研究工作进行了评述, 并对微纤结构填料在发展过程强化技术中的应用前景进行了展望.

1 微纤结构填料的特征和制备

微纤结构填料可不受微纤直径影响, 独立地创造大空隙率, 并同时裁剪选择孔径; 而对于烧结/熔融微球材料, 只能在固定区域内获得分布很窄的空隙率, 且受堆积方式的影响很大 (见图 1^[23]).

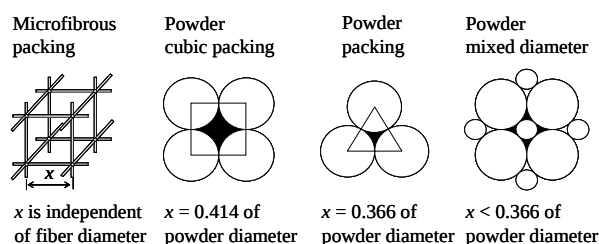


图 1 微纤和微球堆积多孔结构填料示意图

Fig. 1. Packing structure of the micro-fiber and powder-based porous materials^[23].

另外, 烧结/熔融微球材料的有效孔径也取决于微球的直径; 相反, 烧结微纤载体的有效孔径可在很宽的区域连续可调 (见图 2^[23]).

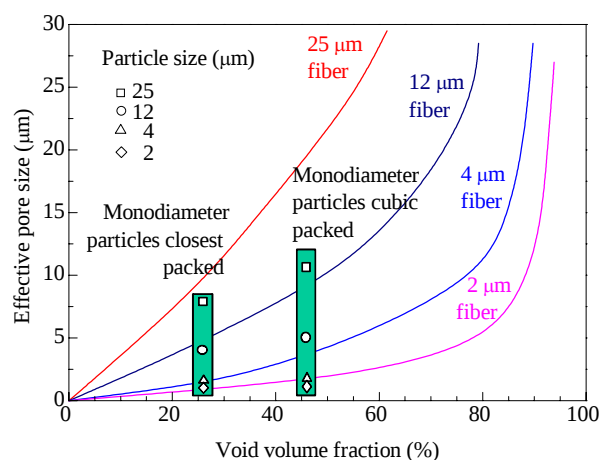


图 2 纤维和微球堆积多孔结构填料的空隙率与有效孔径对应关系

Fig. 2. Effective pore size versus void volume fraction for the packing structure of the micro-fiber and powder-based porous materials (data for microfibrillar packing was estimated using “cubic” structure as shown in Fig. 1)^[23].

与传统结构填料不同, 微纤结构填料可高负载量地包结微米尺寸的催化剂/吸附剂, 制成薄层 (厚度在 0.2 mm 至数毫米) 大面积和/或褶皱结构^[23,29], 以完全不同于颗粒填充床、微通道和蜂窝陶瓷等方式, 来调变催化剂对反应物的接触效率和床层压力降. 表 1 总结了几个典型微纤结构填料样品的特征. 可以看出, 仅占总体积 2%~3% 的纤维形成的三维网络结构可包结 10~12 倍体积的微米颗粒 (25%~35%). 与传统微通道或蜂窝结构反应器相比, 微纤结构填料的催化剂质量载持量增加 3 倍以上, 体积载持量增加 1 000 倍以上, 且面积/体积比明显提高, 达到 25~72 m^2/cm^3 . 微纤结构复合材料具有 60% 以上的空隙率, 而颗粒填充床的空隙率通常在 40% 以下. 这种微纤结构化的催化/吸附床层综合了固定床结构简单和流化床传质传热良好的优点. 微米尺寸催化剂/吸附剂的应用可极大地消除大颗粒填充床所受到的内扩散以及颗粒内部传热的限制. 另外, 微米尺度颗粒催化剂的使用在较大程度上提高了内扩散效率因子, 使得催化剂/吸附剂尽可能发挥本征反应特性, 也可减少放大效应. 三维微纤网状结构将微米尺寸催化剂/吸附剂像流化床或淤浆床那样悬浮在反

表 1 典型微纤结构填料样品的特性
Table 1 Features of the typical microfibrus structured packings

Microfibrus structured packing	Composition (%)			Apparent density (g/cm ³)	Surface-to-volume ratio (m ² /cm ³)	Effective thermal conductivity (W/(m·K))	Ref.
	Fiber	Particle	Void volume				
Sinter-locked 8μm-Ni fiber	1-90	0	10-99	NA	NA	4.5	[23,30]
Ni-fiber entrapped γ-Al ₂ O ₃	3.3	35.0	61.7	0.70	45.0	NA	[24]
Ni-fiber entrapped SiO ₂	2.4	28.2	69.4	0.48	30.6	3.3 ^a	[30]
SS-316L fiber entrapped γ-Al ₂ O ₃	2.1	25.0	72.9	0.45	24.8	NA	[29]
Glass-fiber entrapped SiO ₂	2.8	30.3	66.9	NA	72.0	NA	[31]

^aThe value for SiO₂ is only 0.08 W/(m·K), with testing in air flow; NA = not available.

应介质中,但不存在返混以及不受径向扩散限制.事实上,大空隙率、大面积/体积比、开放结构和良好的传质/传热是提高反应器稳态体积反应速率的关键要素.

若不用于包结微米粒子,微纤结构的空隙率可根据需要在 10%~99% 范围内调控.它可直接作为基底,用于制备宏-微-纳结构功能新材料^[32~35].

微纤结构填料可通过造纸-后烧结的简单过程批量制备,流程示意图 3.

2 制氢与纯化

小型制氢系统的研制是 H₂-O₂ 质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 应用研究领域的重要课题之一.制氢系统要求高度集成,瞬态可操作,小型化,高效和产生的氢燃料杂质含量低.采用新结构催化填料技术来强化制氢后续纯化过程是发展小型制氢系统的有效途径之一^[24,25,36~41].

2.1 氨分解制氢

NH₃ 是一种清洁高能量密度的氢载体,其分解过程简单,无需引入 O₂ 和 H₂O,不产生燃料电池毒物 CO,因而作为小型燃料电池氢源反应而广受关注^[24,29,38,41].本课题组研制了含约 3% 8-μm-Ni 纤维和 35% Ni-CeO₂/Al₂O₃ (100~200 μm) 催化剂的结构催化填料,其空隙率达 62%,比表面积为 69 m²/g,相当于面积/体积比 45 m²/cm³^[24].将之用于 NH₃ 分解制 H₂,与大颗粒 (2 mm) Ni-CeO₂/Al₂O₃ 相比,在 90% 转化率的条件下,反应温度可降低 100 °C,床层体积和质量可分别降低 4 倍和 5 倍.在 0.5 ml 床层体积和 NH₃ 流速 145 ml/min 条件下,微纤结构 Ni-CeO₂/Al₂O₃ 催化填料 NH₃ 转化率在 600 和 650 °C 分别可达 99% 和 99.999%,但在 Ni-CeO₂/Al₂O₃ 上 NH₃ 转化率

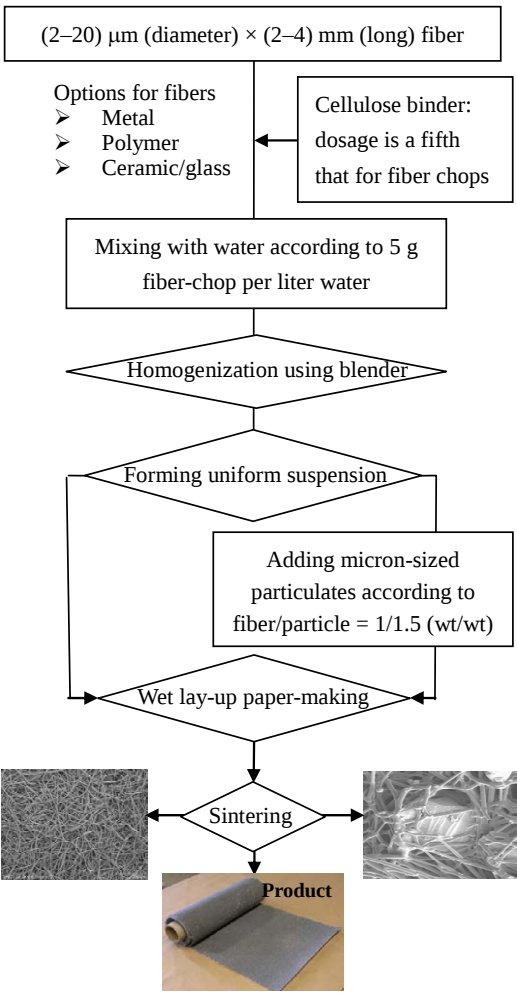


图 3 微纤结构填料的造纸-后烧结制备流程示意图

Fig. 3. Flowchart of paper-making/sintering process for fabricating the microfibrus structured packings.

分别仅有 35% 和 67%^[24].

在此基础上,Wang 等^[38]设计了内置电加热源的管式微反应器.该反应器总体积 50 cm³,质量为 195 g.在 600 °C 与 NH₃ 进料流速 1 100 ml/min 条件下,300 h 的测试过程中,NH₃ 转化率一直保持在 99.9%

以上, 产氢速率为 1 650 ml/min, 相当于 158 W 的 PEMFC 的等值功率. 该反应器的功率密度可达 3 160 kW/L, 基于 3 kg 负载, 14 天工作任务和 85 W 电加热功率消耗, 估算的能量密度可达 2 150 W·h/kg^[38]. 300 h 内, 采用酸化碳纤维布吸附剂, 可将尾气中残留的 NH₃ 含量从 0.05% 降至 0.0001% 以下^[42], 可满足 PEMFC 的要求. 要强调的是, 该 NH₃ 分解反应器在反应条件下的床层压力降仅约为相应颗粒填充床的 1/5, 而且微纤填料结构在长时间测试后仍保持如初^[38].

2.2 甲醇蒸气重整制氢

甲醇不含 S 和 N, H/C 比高, 也是一种清洁的高能量密度氢载体. 甲醇可在较低温度下通过蒸气重整反应“释出” H₂, 且纯化步骤少, 是一个理想的小型燃料电池氢源反应. 高通量甲醇蒸气重整及高效 CO 选择氧化反应器的研制是富有挑战性的课题.

王苗苗等^[42]研制了微纤结构化 Pd-ZnO/Al₂O₃ 甲醇蒸气重整制氢复合催化填料, 其中 8-μm-Ni 纤维和 100~250 μm Pd-ZnO/Al₂O₃ 所占比例分别为 3.5% 和 38%. Pd-ZnO/Al₂O₃ 的优化配方为: Pd 负载量 3%~5%, Pd/Zn 原子比 1/10~1/5. 在内径 1.6 cm 的微反中评价结果表明, 在 300 °C 和重时空速 (WHSV) 为 10 h⁻¹ 的条件下, 进料的甲醇/水 = 1/1.2 (摩尔比) 时, 甲醇转化率可达 98% 以上, 富氢重整气 (干) 中 CO 浓度在 2% 以下^[43]. 然而在 100~250 μm Pd-ZnO/Al₂O₃ 颗粒填充床上, 在相同条件下, 当甲醇转化率为 98% 以上时的最大空速仅为 2 h⁻¹, 即催化剂的利用效率仅有结构催化填料的 1/5. 微纤结构填料强化效能的本质可能在于高导热性、高接触效率和均一的流场等有利于稳态反应速率提升的诸多关键要素一体化^[23]. 相关研究还有待进一步深入.

最近, 本课题组考察了微纤结构 Pd-ZnO/Al₂O₃ 催化填料在甲醇蒸气重整反应中的稳定性. 在反应器出口温度 300 °C, WHSV = 10 h⁻¹, 产气 (干) 速率 2 L/min 的条件下, 1 000 h 测试过程中, 甲醇转化率始终保持在 97% 以上, 未检测到 CH₄ 的生成; 微纤催化填料的结构在 1 000 h 测试后完好无损. 干气中 CO 浓度在前 300 h 维持在 1.5%~2.0%, 之后逐渐增加至 3.5% 左右, 并保持不变^[43].

2.3 CO 选择氧化和 H₂S 吸附脱除

CO 选择氧化一直是 PEMFC 氢燃料纯化的热点

课题. Chang 等^[40,44]报道了微纤结构 Pt-Co/Al₂O₃ 选择氧化 CO 的复合催化填料, 其中 Ni 纤维和催化剂的体积分数分别为 5% 和 15%. 在 25~200 °C 的温度窗口内, 该催化填料可将 H₂ 中所含 1% 的 CO 选择性地氧化脱除. 在 150 °C, O₂/CO = 1 的条件下, 氧化脱除 CO 至 0.005% 时的最大气时空速 (GHSV) 可达 38 000 h⁻¹ 以上. 最近, 本课题组也得到了相近的结果, 以 75% H₂-23% CO₂-2% CO 混合气为原料, 在自制的微纤结构 Pt-Co/Al₂O₃ 选择氧化 CO 的复合催化填料 (8-μm Ni 纤维 3%, 150~250 μm Pt-Co/Al₂O₃ 25%) 上, 在 150 °C, O₂/CO = 1 的条件下, 氧化脱除 CO 至 0.005% 时的最大 GHSV 达到 32 000 h⁻¹^[43]. 然而, 在 150~250 μm Pt-Co/Al₂O₃ 颗粒填充床中, 相同条件下, 氧化脱除 CO 至 0.005% 时的最大空速仅为 8 000 h⁻¹, 催化剂的利用效率只有微纤结构催化剂填料的 1/4. 这可能与微纤结构催化填料良好的导热性, 致使均一的床层温度而改善了 O₂ 选择性有关.

在上述 1 000 h 的甲醇蒸气重整测试中, 当反应进行至 600 h 时, 我们将两个微纤结构 Pt-Co/Al₂O₃ 选择氧化 CO 复合催化填料反应器串行连接到重整反应器出口, 在 140 °C, O₂/CO = 1 的条件下, 经两段选择氧化, 400 h 的测试中, 可将 3% 的 CO 降至 0.001% 以下, 其中一段选择氧化后的 CO 浓度为 0.1%^[43].

含硫液体烃 (如汽油、柴油) 的重整制氢中, 有机硫会转化生成 H₂S 而污染 H₂ 燃料, 从而造成燃料电池电极催化剂永久中毒. 因此, H₂S 的高效吸附脱除至关重要. Lu 等^[25]报道了 Ni 微纤结构 ZnO/SiO₂ 复合 H₂S 吸附填料, 在气流线速度 1.2~1.7 cm/s 时, 在 1 mm 厚的结构吸附填料上, 400 °C 下可将 H₂ 气中的 H₂S 从 2% 降至 0.00006%, 室温下从 0.005% 降至 0.00001%. 相同床层体积下, 与 1~2 mm 的商品 ZnO 吸附剂相比, H₂S 的穿透时间提高 2~3 倍, ZnO 利用率可达 67%. 另外, 微纤结构吸附填料具有很好的再生和循环使用性能. 要强调的是, 如果在颗粒吸附床末端加填数毫米厚的微纤结构吸附填料, 可以显著延长 H₂S 的穿透时间. 这是由于结构吸附填料的高接触效率和内扩散阻力的消除, 使得填充床无效层厚度内的大颗粒吸附剂得以充分利用, 其原理如图 4 所示. 最近, Yang 等^[39]报道了用玻璃微纤替代金属微纤结构化 ZnO/SiO₂ 的复合 H₂S 吸附填料, 得到了同样的结果. Yang 等^[45]对其吸附动力学进行了深入

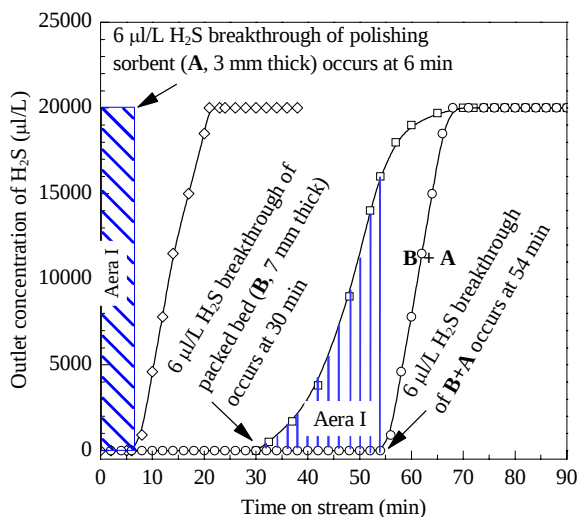


图 4 颗粒填充床 (A)+微纤结构吸附填料 (B) 复合床的工作原理示意图

Fig. 4. Working principle diagram of the composite bed by placing a microfibrillar structured adsorbent packing (B) behind a packed bed (A).

研究,微纤结构吸附填料的良好性能得益于:(1)小颗粒的内扩散阻力小;(2)微纤结构和小颗粒的存在增强了外传质速率。

3 空气净化

发展高效、低能耗空气过滤净化技术具有十分重要的意义。传统的颗粒填充床中吸附/反应速率和压力损失总是相矛盾的。小颗粒(<1 mm)虽然利用效率高,但压力损失大、能耗高。因此,能否有效地解决这对矛盾,是实现性能卓越的空气过滤净化技术开发的关键之一。

Kalluri 等^[46]考察了不锈钢微纤结构 Pd/ γ -Al₂O₃ 催化填料及其催化分解空气中 O₃ 的性能,并与颗粒填充床 (0.16~2.0 mm) 和蜂窝陶瓷结构填料 (15.5~140 孔/cm²) 进行了比较。结果表明,小颗粒填充床接触效率高但压力降大,蜂窝陶瓷结构填料压力降小但传质速率低。微纤结构催化填料由于可以制成大面积褶皱结构,将低压降和高接触效率高效地统一起来,因而表现出优于飞机机舱 O₃ 分解用蜂窝陶瓷结构催化填料的反应性能。Kalluri 等^[47]还采用有机聚合物微纤结构化活性炭复合吸附填料,模拟研究了对空气中环己烷的吸附脱除性能。Kennedy 等^[48]报道了基于微纤结构吸附填料技术的高效、低压降 PEMFC 阴极空气过滤器,用来吸附脱除空气中

微量杂质(如含硫化合物),以避免电极催化剂的中毒。总之,这种吸附/催化策略在个体和集体防护、半导体超净车间及空气中污染物的催化分解等领域具有巨大应用前景。

4 醇气相选择催化氧化

醇选择氧化制醛酮是有机合成工业重要的官能团变换反应。传统的醛酮合成是在有机溶剂下,耗用化学计量的氧化剂(如有毒重金属 Cr 盐)氧化醇的方法来进行的,也可通过有机卤代物的水解来制备。这些过程不仅效率低、能耗高、污染严重,而且产物中残留有毒组分。醇液相氧化制醛酮,特别是 Au 催化剂存在下的研究引起了人们的极大关注,相关工作已有综述报道^[49]。醇气相选择氧化反应快、效率高,在醇和醛酮产物热稳定性均较好的前提下,是一个更具吸引力的清洁过程^[34,35]。气相醇氧化是一个强放热反应,典型的传热受控过程。电解 Ag 催化剂具有良好导热性,在工业上已用于甲醇、乙醇和乙二醇的气相选择氧化,但低温活性差,高温(>500℃)下大分子醇(如苯甲醇)易积炭和深度氧化。氧化物负载贵金属催化剂(如 Au/SiO₂),对大分子醇具有很好的低温活性,但由于导热性差而限制了其应用^[50]。因而研制低温活性高、导热性好和稳定可再生的催化剂体系是大分子醇气相选择氧化技术研发的重要课题。

Mao 等^[34,35]发现 Ni 微纤结构纳米 Ag 催化填料对苯甲醇、1-苯乙醇、2-苯乙醇、1,2-丙二醇、环己醇和正辛醇等一些较大分子醇的气相选择氧化具有较高的低温活性和产物选择性。在 380℃, WHSV = 20 h⁻¹ 的条件下,用于苯甲醇的选择氧化,苯甲醇转化率和苯甲醛选择性分别可达 85% 和 94%。Ni-Ag 之间的相互作用促进了 Ag⁺/Ag^{δ+} 簇的生成,增强了吸附氧的低温氧化能力和催化表面对气相 O₂ 的低温活化能力^[34]。Deng 等^[51]进一步优化制备过程,实现了纳米片状 Ag 在 Ni 微纤结构填料表面的受控形成,使其低温催化苯甲醇气相选择氧化活性显著提高,在 300℃, WHSV = 20 h⁻¹ 下,转化率和选择性均可达 97% 以上。虽然 Ni 微纤结构纳米 Ag 催化填料具有很好的再生性能,但单程寿命仅有 20 h。最近,赵国锋等^[52]采用 Ni 微纤结构纳米 Au 催化填料用于苯甲醇气相选择氧化,不仅低温活性进一步提高,而且稳

定性良好,且可再生. 在 280°C , $\text{WHSV} = 20\text{ h}^{-1}$ 下, 转化率和选择性均可达 98% 以上, 单程稳定性可达 140 h. 失活催化剂可进行多次再生, 且运转良好, 表现出潜在的工业应用前景. 揭示 Ni 微纤结构纳米 Au 催化体系中 Au-Ni 协同作用、低温活性本质和降低 Au 含量是今后研究的重点.

5 其他应用

5.1 电化学储能材料

发展新型电极材料是电化学储能研究领域的重要课题. 高性能电极要求具有大尺度的整体结构, 良好的导电性, 较大的有效比表面积, 强化传质的开放孔结构和良好的化学和电化学稳定性. 其中蕴含着材料化学、电化学、材料合成工程及其交叉科学的诸多领域. 高性能电极材料的研制既要强调在介观-纳米尺度范围内对材料的织构和晶构进行调控合成以获取高电能存储能力, 还必须要兼顾器件化对材料的跨尺度 (宏观/微观/纳米) 制备的需求^[32]. Zhu 等^[53,54]以 Cu 和 Ni 微纤结构为基底制备了薄层 Zn/Cu-纤维和 NiO/Ni-纤维电池电极, 分别组装了 Ni-Zn 和 Ni-H₂ 电池. 结果表明, 新电极可明显提高电池能量密度和充放电速率. Zhu 等^[55]还报道了一种用于 Zn-空电池的超薄阴极电极, 即 Ni 微纤结构碳颗粒复合电极. 结果表明, 该复合电极材料具有优于常规电极材料的性能, 在研发高性能 Zn-空电池-电容中具有潜在应用价值.

碳纳米管 (CNTs) 和碳气凝胶 (CAG) 是具有应用前景的纳米炭基材料, 但在电池和超级电容器中应用时遇到与传统活性炭粉体材料相同的成型问题, 无粘接剂的跨尺度制备仍无法突破. 传统高分子胶粘剂的使用不仅会牺牲电极材料的比表面积, 甚至破坏炭材料的结构特性, 还导致很高的电荷传导阻力和离子传递阻力. 近年来, 围绕超级电容器电极材料跨尺度制备的研究渐趋活跃. Jiang 等^[32]利用 Ni 微纤结构填料所提供的薄层大面积、开放孔结构、独特的形状因子、大空隙率和高化学活性的特性, 通过化学气相沉积在 Ni 纤维网络表面生长 CNTs 的方法, 成功制备了直径 8.0 cm 的 Ni 纤维-CNTs 复合结构材料, CNTs 的载持量达到 60% 以上, 整体结构保持完好, 且 CNTs 分布均匀. 电化学分析结果表明, 该复合材料的电荷传导阻力和离子传递阻力均非常

小, 以 KOH 水溶液 (5 mol/L) 为电解质, 测得的比电容达 47 F/g. 方玉珠等^[56]以 Ni 纤维-CNTs 复合结构材料为基底, 再组装 CAG, 制备了以金属微纤网络为集流极, 以 CNTs 为纳米导线, 以 CAG 介孔为离子存储库, 尺度跨越宏观、微观和纳米的自支撑 Ni-纤维-CNTs-CAG 复合电极材料. 在 KOH 水溶液 (5 mol/L) 电解质中, 复合材料具有优良的导电性和较小的电阻 (0.48 Ω). 当扫描速率为 1 mV/s, 复合炭材料的比电容为 358 F/g; 当扫描速率增加到 500 mV/s 时, 复合材料仍具有很好的瞬间充放电能力.

5.2 微反应器技术

微反应器技术具有强化传质传热, 无放大效应, 易于操作, 安全可靠以及小型化等优点, 经过近 20 年的快速发展, 已在能源、化工、有机合成、制药等领域表现出广阔的应用前景.

基于不锈钢微纤结构填料, 李剑锋等^[57]设计了一种集微混合、反应和换热一体式的微反应器 (见图 5), 以苯硝化为模型反应, 考察了该微反应器用于快速、强放热的液-液两相混合反应的效果. 烧结微纤材料具有的大空隙率、三维开放孔结构和大的面积/体积比, 有利于传质和传热; 同时微纤三维网络具有微搅拌器的作用, 有利于流体的微米尺度分割和快速混合. 因此, 苯硝化反应得以在很短的时间内高选择地完成. 在一定的操作条件下, 苯转化率可达到 91.7%, 硝基苯选择性可高达 99.4%. 杨九龙等^[58]采用溶胶-凝胶组装方法制备了 Nafion/SiO₂ 胶体, 并涂附于不锈钢金属微纤结构填料, 形成了空隙率 60%~75% 的整体式微纤结构化 Nafion/SiO₂ 固体酸催化剂. 在图 5 所示微反应器内测试了其催化苯硝

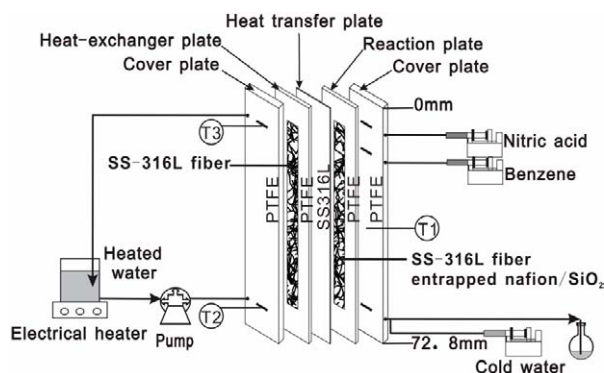


图 5 微反应器及实验流程示意图

Fig. 5. Experimental set-up of the microreactor system integrated with a static mixer, reactor, and heat exchanger^[57].

化性能,在75℃时苯转化率可达44.7%,硝基苯选择性可达99.9%;在相近转化率下,Nafion/SiO₂固体酸单位酸中心的催化效能是硫酸的近600倍.李剑锋等^[59]将Ni微纤结构Pt/Al₂O₃复合催化填料置于具有毫米尺度流道的微催化燃烧反应器,考察了反应器的H₂-O₂催化燃烧性能.结果表明,具有微米级孔道尺寸和大的面积/体积比,使爆炸极限范围很宽和强放热的氢气催化燃烧能安全稳定进行,可集成成为移动制氢微反应器的热源.李剑锋等^[60]还在金属微纤结构填料的基础上构建了新型微换热器.微纤结构填料能显著强化微换热器的传热性能,使换热器的总传热系数提高2倍以上.

5.3 移动费托(F-T)合成

基于美国海军提出的便携式F-T合成JP-5燃料反应器技术构想,Dokun等^[61]模拟分析了金属微纤结构Co/Al₂O₃催化填料的传质/传热性质.结果表明,微纤结构化的反应床层内的有效导热系数提高50%以上,局部热点得以消除,从而有利于JP-5组分的生成.Sheng等^[62]在190~220℃和2 MPa下,测试了微纤结构Co/Al₂O₃催化填料上F-T反应性能,发现床层温度均一,且产物选择性较高.另外,微纤结构填料的应用可将反应器单管直径从传统的3 cm左右增大到15 cm,而不影响床层的传热性能.可以预见,微纤结构填料技术在能源催化领域具有潜在的应用前景.

6 结论与展望

结构填料技术的发展将对反应过程强化、催化剂-反应器协同设计和相关的化学化工过程产生积极影响.新型微纤结构填料具有明显优于传统结构填料的功能化优势,它在能源催化、选择氧化、电化学储能、空气净化和微反应器技术等领域的具有潜在的巨大空间,尤其为传质、传热受控反应的高效反应器设计提供了新的途径.当然,微纤结构填料技术也存在局限性,如Ni微纤结构催化填料在高温(>600℃)富氧环境下会深度氧化,因而不适于需要频繁高温烧炭再生的反应体系.微纤结构填料技术的应用还有待更广泛的探索和深入,除已涉及的一些反应体系外,它在催化加氢、电催化和催化蒸馏中的应用也值得探索.此外,微纤结构填料的功能化新方法研究也是一个重要课题;分子筛在催化领域具

有极其重要的地位,发展微纤-分子筛复合结构填料是解决纳米分子筛应用存在的反应-分离问题的一条可能途径.另外,微纤结构填料的应用,将根本改变反应器的内部结构,因此相关的流体力学和流动传递等方面的研究需要加强.

参 考 文 献

- 1 Pangarkar K, Schildhauer T J, van Ommen J R, Nijenhuis J, Kapteijn F, Moulijn J A. *Ind Eng Chem Res*, 2008, **47**: 3720
- 2 Kapteijn F, Nijhuis T A, Heiszwolf J J, Moulijn J A. *Catal Today*, 2001, **66**: 133
- 3 <http://dsti.nl/appi>. European Roadmap for Process Intensification. June 2008
- 4 Trubac R E, Dautzenberg F M, Griffin T A, Paikert B, Schmidt V R, Overbeek R A. *Catal Today*, 2001, **69**: 17
- 5 Cybulski A, Moulijn J A. *Catal Rev-Sci Eng*, 1994, **36**: 179
- 6 Kreutzer M T, Kapteijn F, Moulijn J A. *Catal Today*, 2006, **111**: 111
- 7 Moulijn J A, Kreutzer M T, Kapteijn F. *TCE*, 2005, **768**: 32
- 8 Spiegel L, Meier W. *Chem Eng Res Des*, 2003, **81**: 39
- 9 Laso M, Henriques de Brito M, Bomio P, von Stockar U. *Chem Eng J*, 1995, **58**: 251
- 10 Frank H J W, Kuipers J A M, Versteeg G F, van Swaaij W P M. *Chem Eng Res Des*, 1999, **77**: 567
- 11 Berglin T, Herrman W. EP 102 934. 1984
- 12 Tronconi E, Groppi G, Boger T, Heibel A. *Chem Eng Sci*, 2004, **59**: 4941
- 13 Pfefferle L D, Pfefferle W C. *Catal Rev-Sci Eng*, 1987, **29**: 219
- 14 Konig A, Herding G, Hupfeld B, Richter T, Weidmann K. *Top Catal*, 2001, **16**: 23
- 15 Irandoust S, Andersson B. *Catal Rev-Sci Eng*, 1988, **30**: 341
- 16 Banhart J. *Prog Mater Sci*, 2001, **46**: 559
- 17 Gallego N C, Klett J W. *Carbon*, 2003, **41**: 1461
- 18 Wen X, Afacan A, Nandakumar K, Chuang K T. *Chem Eng Res Des*, 2005, **83**: 515
- 19 Kolodziej A, Krajewski W, Dubis A. *Catal Today*, 2001, **69**: 115
- 20 Richardson J T, Remue D, Hung J K. *Appl Catal A*, 2003, **250**: 319
- 21 Giani L, Groppi G, Tronconi E. *Ind Eng Chem Res*, 2005, **44**: 9078
- 22 Giani L, Groppi G, Tronconi E. *Ind Eng Chem Res*, 2005, **44**: 4993
- 23 Harris D K, Cahela D R, Tatarchuk B J. *Compos A*, 2001, **32**: 1117
- 24 Lu Y, Wang H, Liu Y, Xue Q S, Chen L, He M Y. *Lab Chip*, 2007, **7**: 133
- 25 Lu Y, Sathitsukasnoh N, Queen A, Tatarchuk B J. In: Wang Y, Holladay J D, eds. *Microreactor Technology and Process Intensification*. New York: American Chemical Society Publications Division, 2005. 406

- 26 Tatarchuk B, Sothen R A. US 0 142 234. 2009
- 27 Zhang H P, Gao L L, Hu X J. *Sep Purif Technol*, 2009, **67**: 149
- 28 Cahela D R, Tatarchuk B J. *Catal Today*, 2001, **69**: 33
- 29 Liu Y, Wang H, Li J F, Lu Y, Xue Q S, Chen J C. *AIChE J*, 2007, **53**: 1845
- 30 李剑锋. [博士学位论文]. 上海: 华东师范大学 (Li J F. [PhD Dissertation]. Shanghai: East China Normal Univ), 2007
- 31 Lu Y, Xue Q S, Tang Y, Chen J C, Wang H, He M Y. *Mater Lett*, 2006, **60**: 2349
- 32 Jiang F T, Fang Y Z, Liu Y, Chen L, Xue Q S, Lu Y, Lu J X, He M Y. *J Mater Chem*, 2009, **19**: 3632
- 33 Jiang F T, Fang Y Z, Xue Q S, Chen L, Lu Y. *Mater Lett*, 2010, **64**: 199
- 34 Mao J P, Deng M M, Xue Q S, Chen L, Lu Y. *Catal Commun*, 2009, **10**: 1376
- 35 Mao J P, Deng M M, Chen L, Liu Y, Lu Y. *AIChE J*, 2009, DOI 10.1002/aic.12088
- 36 Tang Y, Zhou W, Pan M Q, Chen H Q, Liu W Y, Yu H. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, **33**: 2950
- 37 Liu N, Yuan Z S, Wang S D, Zhang C X, Wang S J, Li D Y. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, **33**: 1643
- 38 Wang M M, Li J F, Chen L, Lu Y. *Int J Hydrogen Energy*, 2009, **34**: 1710
- 39 Yang H Y, Lu Y, Tatarchuk B J. *J Power Sources*, 2007, **174**: 302
- 40 Chang B K, Lu Y, Tatarchuk B J. *Chem Eng J*, 2006, **115**: 195
- 41 Holladay J D, Wang Y, Jones E. *Chem Rev*, 2004, **104**: 4767
- 42 王苗苗. [硕士学位论文]. 上海: 华东师范大学 (Wang M M. [MS Dissertation]. Shanghai: East China Normal Univ), 2009
- 43 Ling M, Lu Y. unpublished results
- 44 Chang B K, Tatarchuk B J. *J Mater Eng Perform*, 2006, **15**: 453
- 45 Yang H Y, Cahela D R, Tatarchuk B J. *Chem Eng Sci*, 2008, **63**: 2707
- 46 Kalluri R R, Cahela D R, Tatarchuk B J. *Appl Catal B*, 2009, **90**: 507
- 47 Kalluri R R, Cahela D R, Tatarchuk B J. *Sep Purif Technol*, 2008, **62**: 304
- 48 Kennedy D M, Cahela D R, Zhu W H, Westrom K C, Nelms R M, Tatarchuk B J. *J Power Sources*, 2007, **168**: 391
- 49 何林, 倪吉, 孙浩, 曹勇. 催化学报 (He L, Ni J, Sun H, Cao Y. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 958
- 50 Della Pina C, Falletta E, Rossi M. *J Catal*, 2008, **260**: 384
- 51 Deng M M, Zhao G F, Xue Q S, Chen L, Lu Y. *Appl Catal B*, in press
- 52 赵国锋, 邓苗苗, 薛青松, 路勇. 见: 第十二届全国青年催化学术会议论文集. 金华: 浙江师范大学 (Zhao G F, Deng M M, Xue Q S, Lu Y. In: Proceedings of the 12th Chinese National Youth Congress on Catalysis. Jinhua: Zhejiang Normal Univ), 2009. 82
- 53 Zhu W H, Flanzer M E, Tatarchuk B J. *J Power Sources*, 2002, **112**: 353
- 54 Zhu W H, Durben P J, Tatarchuk B J. *J Power Sources*, 2002, **111**: 221
- 55 Zhu W H, Poole B A, Cahela D R, Tatarchuk B J. *J Appl Electrochem*, 2003, **33**: 29
- 56 方玉珠, 路勇. 见: 第十二届全国青年催化学术会议论文集. 金华: 浙江师范大学 (Fang Y Zh, Lu Y. In: Proceedings of the 12th Chinese National Youth Congress on Catalysis. Jinhua: Zhejiang Normal Univ), 2009. 84
- 57 李剑锋, 杨九龙, 王苗苗, 路勇, 何鸣元. 催化学报 (Li J F, Yang J L, Wang M M, Lu Y, He M Y. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 931
- 58 杨九龙, 李剑锋, 路勇. 物理化学学报 (Yang J L, Li J F, Lu Y. *Acta Phys-Chim Sin*), 2009, **25**: 2045
- 59 李剑锋, 王苗苗, 杨九龙, 路勇, 何鸣元. 现代化工 (Li J F, Wang M M, Yang J L, Lu Y, He M Y. *Modern Chem Ind*), 2007, **27**(9): 29
- 60 李剑锋, 路勇, 何鸣元. 石油化工 (Li J F, Lu Y, He M Y. *Petrochem Technol*), 2007, **36**: 1239
- 61 Dokun T, Cahela D, Sheng S, Yang H Y, Tatarchuk B J. In: 2009 AIChE Annual Meeting. USA, 2009. Abstract 484f
- 62 Sheng M, Cahela D, Yang H Y, Dokun T, Tatarchuk B J. In: 2009 AIChE Annual Meeting. USA, 2009. Abstract 552e