

文章编号: 2095-4980(2020)04-0656-04

一种新型连续流生物柴油微波反应器仿真与设计

郭 帅, 朱铎丞, 黄卡玛

(四川大学 电子信息学院, 四川 成都 610065)

摘 要: 生物柴油作为一种新型的清洁能源被越来越多人重视。现有利用化学法制备生物柴油方法, 普遍存在反应时间长, 能耗大, 环境污染严重等缺点。针对以上缺点, 设计了一种新型连续流的微波反应器用于制备生物柴油, 通过 COMSOL Multiphysics 软件, 将电磁场、化学反应动力学、层流和传热传质进行多物理场耦合来模拟反应过程, 通过分析反应物流速对温度的影响, 盘管匝数、盘管螺旋尺寸以及腔体尺寸对能量利用率的影响, 整体优化反应器结构尺寸, 实现了 93.7% 的微波能量利用率。

关键词: 多物理场; 高效率; 加热均匀性; 生物柴油

中图分类号: TN99

文献标志码: A

doi: 10.11805/TKYDA2020037

Simulation and design of a new continuous flow biodiesel microwave reactor

GUO Shuai, ZHU Huacheng, HUANG Kama

(College of Electronics and Information Engineering, Sichuan University, Chengdu Sichuan 610065, China)

Abstract: As a new type of clean energy, biodiesel has been paid more and more attention. According to the existing methods of preparing biodiesel by chemical method, there are many disadvantages such as long reaction time, high energy consumption and serious environmental pollution. A new type of continuous flow microwave reactor is designed for the preparation of biodiesel. The electromagnetic field, chemical reaction kinetics, laminar flow and heat and mass transfer are coupled with multiple physical fields to simulate the reaction process through Comsol Multiphysics. By analyzing the effect of reactant flow rate on temperature, and by analyzing the effect of coil turns, coil spiral size and cavity size on the energy utilization ratio, the overall reactor structure size is optimized to improve the energy utilization ratio and increase the handling capacity of the reaction materials.

Keywords: multiphysics calculation; high efficiency; heating uniformity; biodiesel

随着人类社会的高速发展, 地球资源越来越匮乏, 尤其表现在石油资源方面。生物柴油的出现, 使得人类在面对石油能源匮乏问题面前有了新希望。生物柴油通常是指以植物油料、动物油料、厨余废油料等为初始原料, 通过酯交换反应制成, 与化石柴油性能相近, 污染小, 又可被重新利用^[1]。目前生产中, 酸催化法、碱催化法、酶催化法和超临界酯交换法是生物柴油的主要制备方法^[2]。化学催化法是当今比较流行的制备方法, 但在制备过程中具有需要的能量比较高, 反应速率慢, 污染环境等缺点。微波加热具有能量易控, 速度快, 选择性加热等特点。在促进有机化学反应中, 也表现出了非常明显的优势^[3-4]。近些年, 全球越来越多的科学家都在研究将微波加热技术更好地应用在制备生物柴油中。张等^[5]用棕榈油甲醇作为原料, 在微波照射下制备生物柴油, 在此反应条件下生物柴油转化率为 93%, 主要质量标准达到我国 0#柴油标准。韩等^[6]以大豆油和甲醇为原料, 在微波照射下制备生物柴油, 微波输出功率 360 W; 反应时间 2 min, 大豆油的平均转化率为 98.2%。对比水浴加热条件下的酯交换反应, 微波加热下反应时间大幅缩短。LIN 等^[7]采用麻风树籽油和甲醇为原料, 微波作用下反应 10 s 后, 原料油转化率为 90%。由于微波与化学反应很复杂且相互影响, 随着微波功率加大, 在催化有机反应时通常存在热失控和热点等问题, 从而出现损坏反应物、烧毁反应容器, 甚至爆炸这类危险情况。

收稿日期: 2020-01-21; 修回日期: 2020-02-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61731013)

作者简介: 郭 帅(1995-), 男, 在读硕士研究生, 主要研究方向为微波能应用、多物理场计算。email:G15198172822@163.com

多物理场仿真计算是研究微波加热最直接有效的工具^[8]。为更好地解决这些问题，基于全耦合的多物理场建模计算与分析成为要面对的首要问题，其对优化生物柴油生产工艺和拓展产能将起到至关重要的作用^[9]。本文设计了一种新型的微波均匀加热的连续流处理设备，以油酸和甲醇为原料制备生物柴油，将电磁场、化学反应动力学、层流和流体热传等物理场进行耦合，建立多物理场计算模型，在模型的基础上对加热过程中的能量利用率和均匀性等关键参数进行分析。模型中混合溶液的介电系数、比热容、传热系数和密度等参数都根据反应物的浓度和温度进行实时更新^[10]。依次分析了开缝结构的缝隙宽度、盘管厚度、盘管直径、盘管匝数、盘管螺旋外尺寸以及腔体尺寸对反应的影响，优化反应器结构尺寸，确定流速，最终实现了生物柴油的均匀处理，系统的微波能量利用率达到 93.7%。

1 模型和方法

1.1 几何模型

微波反应腔为圆柱体结构，微波反应腔与辐射结构直接连接，能量通过辐射结构馈入反应腔体。在反应腔内放置一个 15 匝的螺旋管，螺旋管长度为 1 982 mm，管内流动的是反应物，环绕在辐射结构周围。端口的激励模式为横电磁波模式 (Transverse Electromagnetic Mode, TEM)，频率为 2.45 GHz，微波总功率为 1 kW，整体结构如图 1 所示。

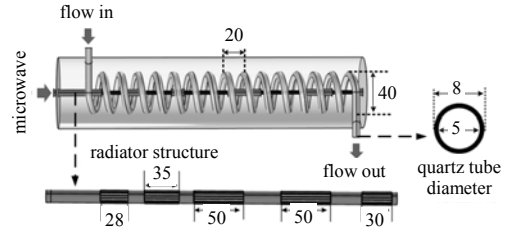


Fig.1 Structure of this model
图 1 本文模型尺寸结构

1.2 控制方程

在反应模型中，将电磁学与化学反应动力学、层流、传热传质耦合起来进行计算。微波反应器中流体和电场吸收的功率可从麦克斯韦方程导出。对于电磁场模块，本文用 Maxwell 方程来计算电磁场在腔体内的分布：

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \varepsilon \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (1)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (3)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_e \quad (4)$$

式中： \mathbf{H} 为磁场矢量； \mathbf{J} 为电流密度； ε 为介电常数； \mathbf{E} 为电场矢量； t 为时间； \mathbf{B} 为磁感应矢量； \mathbf{D} 为电位移矢量； ρ_e 为电荷密度。可算出模型中的电场分布，从而计算出加热材料所造成的电磁功率损耗^[10]：

$$P_d(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \left(\mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} - \mathbf{D} \cdot \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \right) + \mathbf{J} \cdot \mathbf{E} \quad (5)$$

式中： \mathbf{r} 为位置矢量； t 为时间。然后利用 Fourier 定律获得反应体系中的温度分布^[11]：

$$\rho_m C_p \left(\frac{\partial T(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla T(\mathbf{r}, t) \right) = K_t \nabla^2 T(\mathbf{r}, t) + P_d(\mathbf{r}, t) \quad (6)$$

式中： ρ_m 为物质的密度； C_p 为物质的常压热容； K_t 为物质的导热系数； T 为温度； \mathbf{u} 是流体速度矢量。

1.3 初始值和边界条件

仿真模型中，在计算电磁场分布时，金属波导和腔体金属壁设为完美电导体，金属波导和腔体金属壁上的电场为 0，满足方程：

$$\mathbf{n} \times \mathbf{E} = 0 \quad (7)$$

式中 \mathbf{n} 为对应面的单位法向矢量。

电磁波通过同轴开缝馈口进入腔体，故将其设置为激励端口，模式为 TEM 模。仿真过程中对被加热物料进行流体传热分析和反应分析，被加热物体的边界设置为热绝缘。满足方程：

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{q} = 0 \quad (8)$$

式中 \mathbf{q} 为热流。系统整体的热量在内部传导，与外界不存在热量交换。被加热物体初始温度值设为 293.15 K。

1.4 反应方程

生物柴油通常是在脂肪酸和酒精的反应过程中产生的。本研究中，油酸作为一种典型的脂肪酸，被用来与浓缩的磺基尿酸催化甲醇制备生物柴油。制备生物柴油的反应方程式为：



$$k_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_a^f}{RT}\right) \quad (10)$$

$$k_{-1} = A_{-1} \exp\left(-\frac{E_a^r}{RT}\right) \quad (11)$$

式中： A_1 与 A_{-1} 分别为正向和逆向指前因子； E_a^f 和 E_a^r 分别为正向和逆向活化能，关于反应动力学计算的具体数值见表 1； R 为气体常数，其值为 8.314 J/(mol·K)； T 为绝对温度。

1.5 材料参数

仿真的被加热物为甲醇和油酸的混合物，用适应盘管支撑，腔体四壁金属均为完美电导体，空间材料设置为空气，具体材料参数如表 2 所示。

2 结果与讨论

2.1 石英管尺寸确定

为追求反应物的完全反应和能量的高效利用，必须对放置反应物的容器进行材料和尺寸优化，本文选用 BJ22 矩形波导作为结构腔体模拟自由环境，如图 2 所示。

首先通过模型来确定反应管的内直径，如图 3 所示。对比不同管径大小，在不同环境温度下的反应物的温升变化。在微波作用下，随着反应物料的性质变化，5 mm 内直径对反应的影响偏移最小。为了保证单位时间内有一定的物料处理量，石英管尺寸不能再缩减，最终选择内直径为 5 mm。

在确定管壁内径为 5 mm 后，对比分析管壁厚度对 S_{11} 参数的影响。如图 4 所示，在管壁厚度为 1.5 mm 时，具有较好的 S_{11} ，最终将石英管厚度设为 1.5 mm。

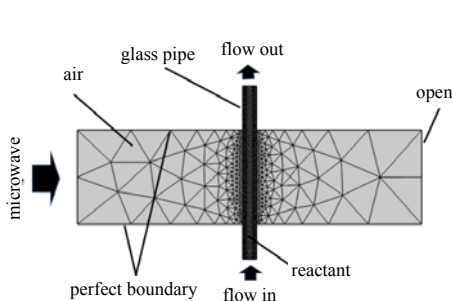


Fig.2 Optimization of quartz tube model
图 2 优化石英管的模型

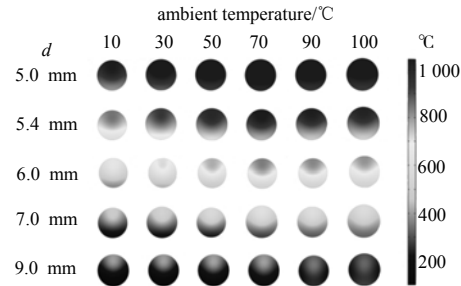


Fig.3 Optimization and comparison of temperature distribution of quartz tube size
图 3 优化对比石英管尺寸的温度分布图

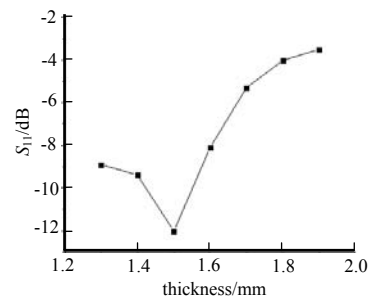


Fig.4 Relationship between quartz tube thickness and S_{11}
图 4 石英管厚度对应 S_{11} 的关系图

2.2 同轴尺寸确定

为匹配，对同轴尺寸进行优化。将同轴线介质层设为空气，频率设置为 2.45 GHz，为节约成本和更好匹配，将内导体外直径设为 3 mm，外导体内直径设为 7 mm，得到特性阻抗为 50 Ω 的辐射结构尺寸。

2.3 腔体尺寸确定

确定同轴尺寸后，在电场最强处对同轴进行开缝，使电磁能量馈入反应腔体内，分析缝隙宽度对能量利用率的影响，结果如图 5 所示。通过对比 S_{11} ，确定缝隙宽度为 9 mm，其电场分布为图 6(a)所示。将反应腔体的外部边界设置为完美电导体，得到反应腔体内的电场分布图，如图 6(b)所示，电场分布较好。对腔体的半径和高度进行优化，得到半径和高度对 S_{11} 的影响以及与能量利用率的关系。发现半径为 40 mm，高度为 345 mm 时， S_{11} 较好，电场分布均匀，如图 6(c)所示。故腔体尺寸高度选为 345 mm，半径为 40 mm。

确定腔体尺寸后，为得到最好的电场分布和最高的能量利用率，对比分析了盘管匝数和盘管的螺旋半径对微波能量的吸收情况。最终确认了匝数为 15 匝，外半径为 20 mm。

确定整体结构尺寸之后，得到 S_{11} 为 -10 dB。该反应在 400 K 时，正向反应速率较大，逆向反应速率较小，为保证反应的正常进行，在对比了流速温度图之后，最终选择了 0.5 m/s 的流速。

经过优化,最终得到反应浓度生成图,如图 7 所示。由于确定了腔体流速为 0.5 m/s,管长为 1.982 mm,计算得到流体浓度为 1 400 mol/m³,生物柴油生成速率为 10.5 mol/min。相较于传统方法,微波作用产物生成率较高,表明微波作用的连续流生物柴油反应器在产物速率上有很大提升。

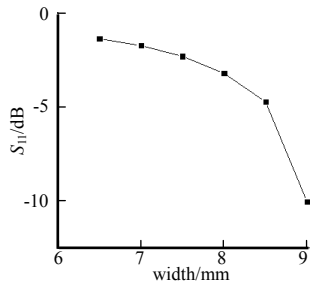


Fig.5 Influence of slot width on radiant energy
图 5 开缝缝隙宽度对辐射能量的影响关系

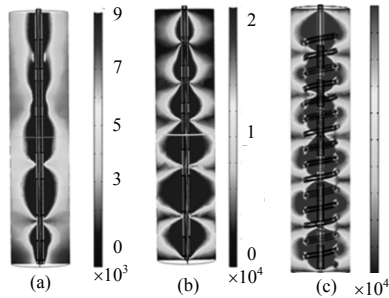


Fig.6 Diagram of electric field distribution
图 6 电场分布结构图

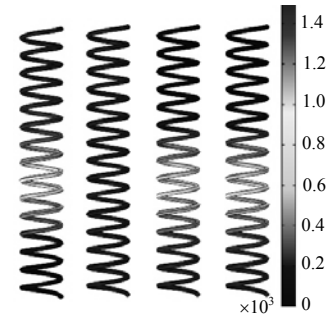


Fig.7 Concentration of reactants and products
图 7 反应物与生成物浓度

3 结论

在 2.45 GHz 下,通过 COMSOL Multiphysics 仿真了一种新型的连续流制备生物柴油模型,分析了反应物流速与温度变化、盘管螺旋尺寸、盘管匝数和腔体结构尺寸对能量利用率的影响,最后得到较好的结果。与传统的化学法制备生物柴油相比,连续流结构有较好的加热均匀性,反应速率较传统方法有大幅度提升,能量利用率高,生产更节能,为提高微波制备生物柴油和提高微波能量利用率提供了新思路,对微波大量高效制备生物柴油腔体的设计具有指导意义。

参考文献:

- [1] SINGH S P,SINGH D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel:a review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010,14(1):200-216.
- [2] 魏明红,赵华. 生物柴油制备方法及应用现状[J]. 当代化工, 2006,35(4):246-249. (WEI Minghong,ZHAO Hua. Preparation method and application status of biodiesel[J]. Contemporary Chemical Industry, 2006,35(4):246-249.)
- [3] 袁红,刘慧昌. 微波强化固体酸催化酯化反应[J]. 中国油脂, 2013,38(9):60-63. (YUAN Hong,LIU Huichang. Solid acid catalyzed esterification strengthened by microwave[J]. China Oils and Fats, 2013,38(9):60-63.)
- [4] 王如意,徐会佳,茹世杰,等. 磷酸银光催化降解甲磺酸吉米沙星的研究[J]. 太原科技大学学报, 2017,38(3):243-248. (WANG Ruyi,XU Huijia,RU Shijie,et al. Simulation of constant velocity flow of pure material dendritic growth using phase field method[J]. Journal of Taiyuan University of Science and Technology, 2017,38(3):243-248.)
- [5] 张增强,孙楠,高锦明,等. 微波辅助棕榈油制备生物柴油的研究[J]. 中国油脂, 2008,33(3):53-55. (ZHANG Zengqiang,SUN Nan,GAO Jinming,et al. Preparation of biodiesel from palm oil assisted by microwave[J]. China Oils and Fats, 2008,33(3):53-55.)
- [6] 韩毅,邓宇,郝敬梅,等. NaOH 催化微波法制备生物柴油的工艺研究[J]. 精细石油化工进展, 2008,9(1):38-41. (HAN Yi,DENG Yu,HAO Jingmei,et al. Research on preparation of biodiesel by NaOH base catalytic under microwave irradiation[J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2008,9(1):38-41.)
- [7] LIN Jarjin,CHEN Yuwen. Production of biodiesel by transesterification of Jatropha oil with microwave heating[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017(75):43-50.
- [8] 郑亚琪,陈星. 微波加热效应的多物理场仿真与实验[J]. 太赫兹科学与电子信息学报, 2018,16(2):302-306. (ZHENG Yaqi,CHEN Xing. Multi-physics simulation and experiment research of microwave heating[J]. Journal of Terahertz Science and Electronic Information Technology, 2018,16(2):302-306.)
- [9] 朱铎丞,兰俊卿,吴丽,等. 微波辅助生物柴油生产的一体化计算[J]. 四川大学学报(自然科学版), 2015,52(6):1285-1292. (ZHU Huacheng,LAN Junqing,WU Li,et al. Integrative calculation for microwave process of biodiesel production[J]. Journal of Sichuan University(Natural Science Edition), 2015,52(6):1285-1292.)
- [10] TORRES F,JECKO B. Complete FDTD analysis of microwave heating processes in frequency-dependent and temperature-dependent media[J]. IEEE Transactions on Microwave Theory & Techniques, 1997,45(1):108-117.
- [11] ZHANG Chun,LAN Junqing,HONG Tao,et al. Dynamic analysis and simulation on continuous flow processing of biodiesel production in single-mode microwave cavity[J]. International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics, 2016, 51(2):199-213.