

Влияние неравномерного СВЧ-нагрева системы жидкость–жидкость на интенсивность химического процесса в микрореакторе

А. В. Марков^{*}, В. А. Боровков^{**}, Ю. П. Юленец^{***}

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, 190013, Россия,

^{*} e-mail: markov-av@yandex.ru, ^{**} e-mail: baron995@mail.ru, ^{***} e-mail: yyp2807@mail.ru

Поступила в редакцию 16.08.2022

После доработки 15.02.2023

Принята к публикации 23.02.2023

Исследовано влияние СВЧ-нагрева жидких реагентов в лучевой камере закрытого типа на интенсивность химического процесса в микрореакторе. Показано, что неравномерный по длине микрореактора нагрев реагентов стимулирует развитие термокапиллярной конвекции и существенно интенсифицирует химический процесс. Приведена численная оценка максимальных скоростей термокапиллярного движения, развиваемых на межфазной границе контактирующих жидкостей в зависимости от удельной мощности внутренних источников тепла и продольного градиента температуры.

Ключевые слова: микрореактор, химический процесс, лучевая камера, СВЧ-нагрев, термокапиллярная конвекция

УДК 66.011

<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.2.55>

ВВЕДЕНИЕ

Микрореакторы – миниатюрные устройства для осуществления химических реакций, как правило, одновременно в нескольких параллельных каналах находят применение в химической технологии и в фармацевтической промышленности [1–3]. Аппараты этого типа позволяют создавать интегрированные химические системы, комбинировать отдельные базовые устройства – смесители, теплообменники, сепараторы. Основное преимущество микрореакторов состоит в значительно более высоком, чем у стандартных реакторов, соотношении поверхность–объем, достигающем значений $10000 \div 50000 \text{ м}^2/\text{м}^3$ [4, 5]. На практике химические реакции протекают не в идеализированных условиях, а осложняются факторами тепло- и массопереноса. Несмотря на указанные высокие значения соотношения поверхность–объем, тормозящее влияние массопереноса на химические реакции проявляется и в микрореакторах. Таким образом, задача повышения эффективности остается актуальной и для аппаратов этого типа.

Простота конструкции микрореакторов, ламинарный режим течения жидкостей в узких каналах, равномерное распределение реагентов по длине открывают перспективу реализации в аппаратах этого типа нестандартных гидродинамических условий движения контактирующих слоев жидкостей, основанных на эффекте термо-

капиллярной конвекции [6–8]. В аппаратах больших размеров термокапиллярная конвекция «затушевывается» существенно более значительными по интенсивности гравитационными конвективными течениями. Наоборот, в протяженных объемах жидкости малого вертикального размера объемные силы малы по сравнению с поверхностными. В таких условиях термокапиллярная конвекция Марангони способна оказать существенное воздействие на интенсивность химических и диффузионных процессов за счет возникновения вихревого движения на поверхности раздела контактирующих фаз [6, 8, 9].

В настоящей работе для развития эффекта термокапиллярной конвекции в условиях протекающего химического процесса в микрореакторе использован неравномерный СВЧ-нагрев двухфазной системы жидкость–жидкость. Основная цель исследования заключалась в численной оценке скорости термокапиллярного движения на границе контактирующих жидкостей под действием стимулированного СВЧ-нагревом продольного градиента температур.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Решение задачи рассмотрим на примере каталитического химического процесса получения биодизельного топлива [3, 9].

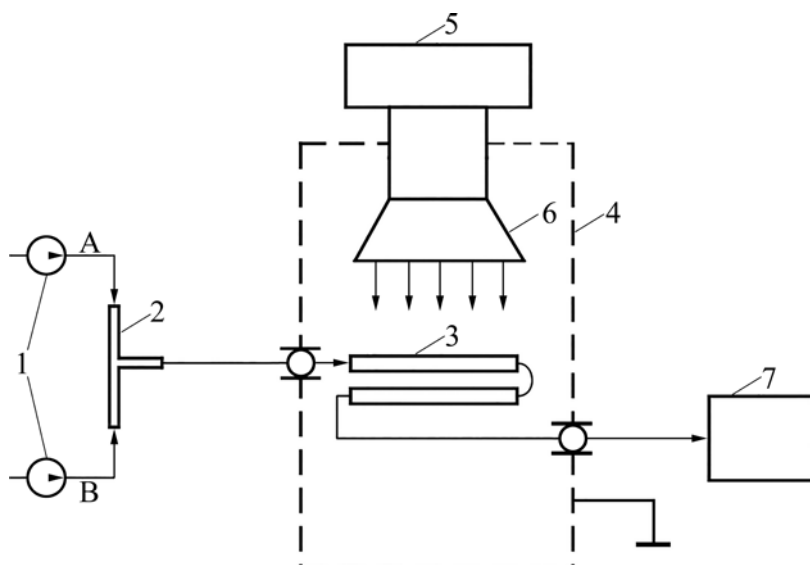


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования химического процесса в проточном микрореакторе при дополнительном СВЧ-нагреве: 1 – насосы; 2 – Т-образный смеситель; 3 – микрореактор; 4 – камера закрытого типа; 5 – СВЧ-генератор; 6 – рупорная антенна (излучатель); 7 – сборник.

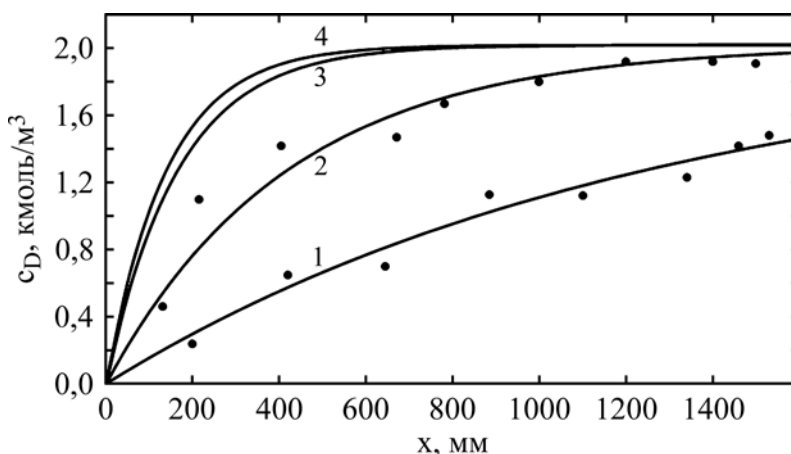
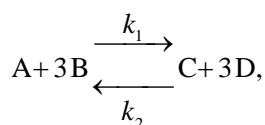


Рис. 2. Зависимости выходной концентрации c_D от текущей длины микрореактора в процессе переэтерификации подсолнечного масла этанолом ($v = 2,12$ мм/с): 1) $T_{вх} = 65$ °С, без дополнительного СВЧ-нагрева; 2) $T_{вх} = 50$ °С, $p = 0,47$ МВт/м³; 3) $T_{вх} = 50$ °С, $p = 1,15$ МВт/м³; 4) $T_{вх} = 50$ °С, $p = 1,32$ МВт/м³. Точками отмечены экспериментальные данные.

Схема химических превращений реакции переэтерификации подсолнечного масла этанолом имеет вид [10]:



где A – подсолнечное масло; B – этиловый спирт (этанол); C – глицерин (побочный продукт); D – этиловые эфиры жирных кислот (биодизельное топливо); k_1 , k_2 – константы скорости реакций, 1/с.

Тепловой эффект реакции незначителен. Компоненты реакции – подсолнечное масло (неполярная жидкость) и этиловый спирт (полярная жидкость) обозначим соответственно A и B . Схема экспериментальной установки показана на рис. 1.

Исходные компоненты принудительно микронасосами 1 через Т-образный смеситель 2

непрерывно подаются в микрореактор 3. Микрореактор с несколькими параллельными каналами на рис. 1 условно изображен с двумя параллельными каналами. Нагрев реакционной смеси (внутренними источниками тепла разогревался только этиловый спирт) осуществлялся от СВЧ-генератора 5 с рупорным излучателем 6 [11, 12]. Габаритные размеры излучателя: 150×150 мм. СВЧ-генератор с плавной регулировкой мощности (номинальная мощность $P_0 = 750$ Вт) работал на стандартной частоте $f = 2450$ МГц. Готовый продукт поступал в сборник 7. Концентрация целевого компонента на выходе из микрореактора контролировалась методом бумажной хроматографии.

На рис. 2 приведены зависимости выходной концентрации биодизельного топлива c_D от текущей длины x микрореактора в различных режимах.

Можно видеть, что применение СВЧ-нагрева существенно ускоряет химический процесс.

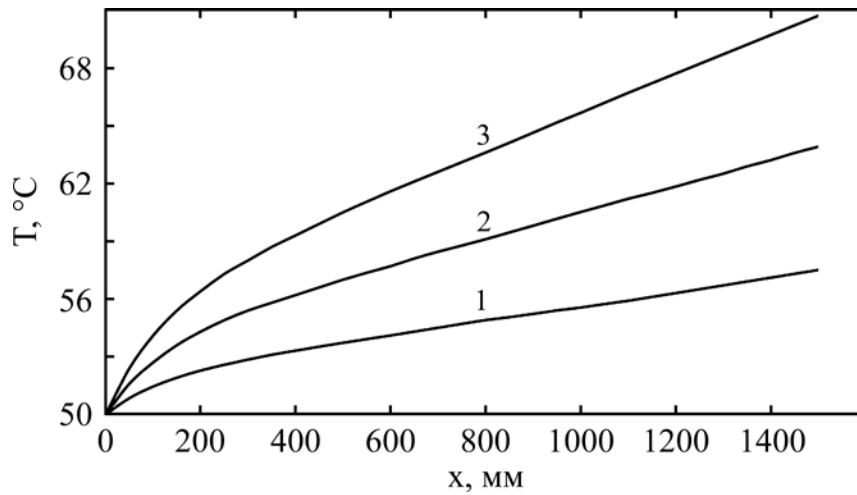


Рис. 3. Зависимость температуры реакционной смеси от длины микрореактора в условиях стимулированной СВЧ-нагревом термокапиллярной конвекции ($v = 2,12$ мм/с): 1) $T_{\text{вх}} = 50$ °С, $p = 0,47$ МВт/м³, $T_{\text{вых}} = 59$ °С; 2) $T_{\text{вх}} = 50$ °С, $p = 0,88$ МВт/м³, $T_{\text{вых}} = 67$ °С; 3) $T_{\text{вх}} = 50$ °С, $p = 1,32$ МВт/м³, $T_{\text{вых}} = 75$ °С.

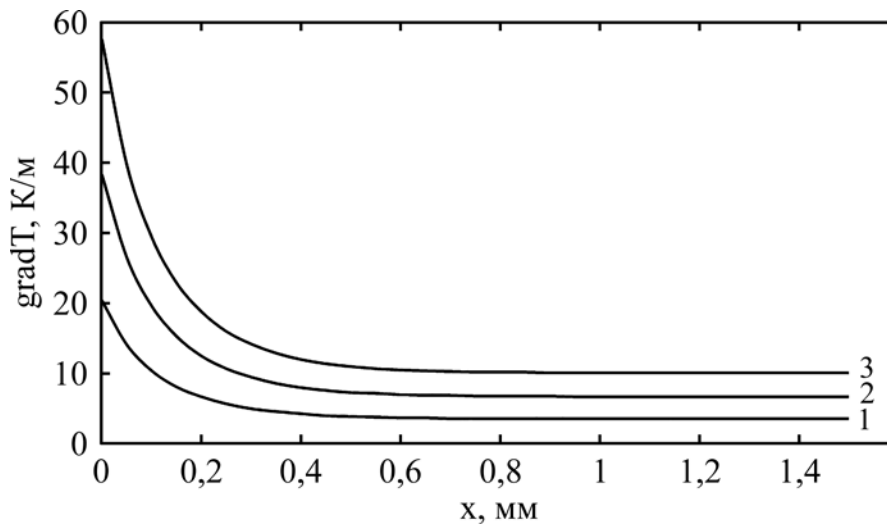


Рис. 4. Изменение градиента температуры реакционной смеси по длине микрореактора в условиях стимулированной СВЧ-нагревом термокапиллярной конвекции ($v = 2,12$ мм/с): 1) $T_{\text{вх}} = 50$ °С, $p = 0,47$ МВт/м³; 2) $T_{\text{вх}} = 50$ °С, $p = 0,88$ МВт/м³; 3) $T_{\text{вх}} = 50$ °С, $p = 1,32$ МВт/м³.

Наибольшая его интенсивность наблюдается в режиме, соответствующем наибольшей поглощаемой реакционной смесью удельной мощности внутренних источников тепла. Проанализируем механизм влияния СВЧ-нагрева на интенсивность химического процесса.

В соответствии со схемой химических превращений исходные реагенты расходуются, то есть убывают по длине аппарата. Переменной по длине должна быть и температура реакционной смеси, нагреваемой от СВЧ-источника. СВЧ-нагрев осуществляется в тонком капилляре (внутренний диаметр микрореактора $d = 0,5$ мм). Поэтому можно считать, что этанол практически мгновенно передает тепловую энергию подсолнечному маслу и образующимся продуктам реакции. Таким образом, при расчете градиента температуры по длине аппарата необходимо рассматривать смесь из всех четырех компонентов, хотя величина выделяющейся удельной мощности определяется

только электрофизическими свойствами этанола. Нужно учитывать также зависимости плотности и теплоемкости смеси от концентрации ключевого компонента – компонента A .

Конвективный перенос тепла в движущемся слое в установившемся режиме работы микрореактора описывается уравнением:

$$v \frac{dT}{dx} = \frac{pc_{\text{BV}}(x)}{\rho_{\text{см}}(c_A)C_{\text{см}}(c_A)},$$

$$T|_{x=0} = T_{\text{вх}}, \quad 0 \leq x \leq L, \quad (1)$$

где T – температура реакционной смеси, К, °С; $T_{\text{вх}}$ – температура смеси на входе в микрореактор, К, °С; v – приведенная скорость двухфазного потока, м/с; x – текущая длина микрореактора (горизонтальная координата), м; L – длина микрореактора, м; p – удельная мощность внутренних источников тепла, Вт/м³; $\rho_{\text{см}}$ – плотность смеси, кг/м³; $C_{\text{см}}$ – теплоемкость смеси, Дж/(кг·К); c_A – объемная концентрация

компонента A в смеси A и B , кмоль/м³; c_{BV} – объемная доля этанола в смеси, м³/м³, равная:

$$c_{BV}(x) = \frac{3c_A(x)M_B}{\rho_B}. \quad (2)$$

Здесь M_B – молекулярный вес этанола, кг/кмоль; ρ_B – плотность этанола, кг/м³. Соотношения для расчета параметров ρ_{CM} и C_{CM} имеют вид:

$$\rho_{CM} = \left(\frac{c_{AM}}{\rho_A} + \frac{c_{BM}}{\rho_B} + \frac{c_{CM}}{\rho_C} + \frac{c_{DM}}{\rho_D} \right)^{-1}, \quad (3)$$

$$C_{CM} = C_A c_{AM} + C_B c_{BM} + C_C c_{CM} + C_D c_{DM}, \quad (4)$$

где c_{AM} , c_{BM} , c_{CM} , c_{DM} – массовые доли компонентов реакции в смеси, кг/кг; ρ_A , ρ_B , ρ_C , ρ_D – плотности компонентов реакции, кг/м³.

Выделяющаяся в этаноле в виде тепла удельная мощность определяется через поток p_0 падающей мощности [13]:

$$p(T, y) = 2\alpha p_0 (1 - \gamma), \quad (5)$$

где p_0 – поток падающей на среду при СВЧ-облучении мощности, Вт/м²; α , γ – соответственно коэффициенты затухания, 1/м и отражения ЭМ-волны:

$$\alpha = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon'}{2}} \operatorname{tg} \delta \left[1 + \sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \delta} \right]^{-1/2}, \quad \gamma = \left| \frac{1 - \sqrt{\varepsilon}}{1 + \sqrt{\varepsilon}} \right|^2,$$

где $k_0 = 2\pi f \sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}$ – волновое число для вакуума, 1/м; μ_0 – абсолютная магнитная проницаемость вакуума, Гн/м; ε_0 – абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума, Ф/м; ε' , $\operatorname{tg} \delta$ – относительная диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь среды; $\varepsilon = \varepsilon' - j \varepsilon' \operatorname{tg} \delta$ – комплексная диэлектрическая проницаемость среды. Диэлектрические параметры среды на частоте $f = 2450$ МГц [14, 15]: $\varepsilon_A' = 2,5$, $\operatorname{tg} \delta_A = 0,057$ (подсолнечное масло); $\varepsilon_B' = 8,1$, $\operatorname{tg} \delta_B = 0,25$ (этанол).

Зависимость концентрации ключевого компонента c_A от текущей длины x микрореактора получена в работе [9] и имеет вид:

$$c_A(x) = \frac{c_{AH}}{k_1' + 3k_2'} \times \left\{ 3k_2' + k_1' \exp \left[-\frac{(k_1' + 3k_2')x}{v} \right] \right\}, \quad (6)$$

где c_{AH} – начальная объемная концентрация компонента A , кмоль/м³; k_1' , k_2' – эффективные (учитывающие вклад массопереноса в химическую реакцию) константы скорости прямой и обратной реакций, 1/с.

Связь между ключевым A и остальными компонентами и продуктами реакции выражается соотношениями: $c_B = 3(c_A - c_{AH}) + c_{BH}$, $c_C = (c_{AH} - c_A) + c_{CH}$, $c_D = 3(c_{AH} - c_A) + c_{DH}$.

На рис. 3 и 4 построены зависимости температуры реакционной смеси и градиента температуры от текущей длины микрореактора, полученные численным решением уравнения (1) с использованием (6).

В отличие от температуры температурный градиент уменьшается по длине аппарата. В наиболее интенсивном режиме (режиме 3 на рис. 4) температурный градиент достигает значительной величины: $\operatorname{grad} T = 47$ К/м.

Для исследования влияния температурного градиента на интенсивность химического процесса рассмотрим задачу о движении жидкости под действием вызванного изменением температуры изменения межфазного поверхностного натяжения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Если на поверхности контакта двух жидкостей изменяется поверхностное натяжение, то появляется дополнительная сила, направленная тангенциально к поверхности [6]. Напряжение f_σ этой тангенциальной силы (отношение силы к площади поверхности контакта, Н/м²) равно градиенту поверхностного натяжения σ :

$$\bar{f}_\sigma = \operatorname{grad} \sigma = \frac{d\sigma}{dx} = \frac{d\sigma}{dT} \frac{dT}{dx}. \quad (7)$$

Температура и, как следствие, поверхностное натяжение жидкости изменяются только вдоль оси x . Градиент температуры в вертикальном направлении (по оси y) отсутствует. Отсутствует и движение жидкости в этом направлении. Поэтому в $\operatorname{grad} \sigma$ отлична от нуля только одна компонента. Из-за малого размера микрореактора можно считать, что отсутствует и тепловая конвекция (влияние силы тяжести на движение жидкости пренебрежимо мало).

При сделанных допущениях система уравнений, описывающих движение жидкости под действием стимулированного СВЧ-нагревом продольного градиента температуры в установленном режиме работы микрореактора, имеет вид:

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} = 0, \quad (8)$$

$$\frac{\partial F}{\partial x} = \eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2}, \quad (9)$$

$$\frac{\partial F}{\partial y} = 0 \quad (10)$$

с граничными условиями:

Таблица. Численная оценка максимальных скоростей термокапиллярного движения на межфазной границе подсолнечное масло–этанол в процессе получения биодизельного топлива в проточном микрореакторе ($d = 0,5$ мм) при дополнительном СВЧ-нагреве реакционной смеси в режимах различной интенсивности ($f = 2450$ МГц, $\eta_m = 0,896 \cdot 10^{-3}$ Па·с [16], $\frac{d\sigma}{dT} = 0,13 \times 10^{-3}$ Н/(м·К) [17])

p , МВт/м ³	0,47	0,66	1,15	1,32
grad T (среднее значение), К/м	8,5	11,5	21	23,5
$v_{x\max}$, мм/с	0,06	0,08	0,15	0,16

$$\eta \frac{\partial v_x}{\partial y} = -f_\sigma \text{ при } y = 0, \quad (11)$$

$$v_x = 0 \text{ при } y = h, \quad (12)$$

где x , y – соответственно горизонтальная и вертикальная координаты, м; v_x – скорость термокапиллярного движения в горизонтальном направлении, м/с; F – давление, Па; η – динамическая вязкость жидкости, Па·с; h – глубина слоя жидкости, м.

При записи уравнений (8)–(10) в целях упрощения считали, что межфазная поверхность представляет плоскость ($y = 0$), глубина слоя жидкости h образует вторую плоскость ($y = h$).

Из уравнений (8) и (10) следует, что скорость v_x не зависит от координаты x , а давление F не зависит от координаты y . Подлежит решению уравнение (9). Требуется пояснения физического смысла граничных условий (11) и (12).

При глубине слоя h скорость термокапиллярного движения v_x равна нулю; на межфазной поверхности сумма напряжений силы трения и силы поверхностного натяжения равна нулю (силы направлены в разные стороны). Решение уравнений (9), (10) с условиями (11), (12) имеет вид:

$$v_x(y) = \frac{1}{\eta} f_\sigma (h - y) - \frac{1}{2\eta} \frac{dF}{dx} (h^2 - y^2). \quad (13)$$

Общий поток жидкости через поперечное сечение аппарата равен нулю, так как движение жидкости на межфазной поверхности, обусловленное grad σ , должно сопровождаться возвратным ее движением (течением) в остальном сечении аппарата за счет градиента давления. Учитывая это, уравнение непрерывности следует записать в виде [6]:

$$\int_0^h v_x dy = 0. \quad (14)$$

Вычисление интеграла от скорости $v_x(y)$, удовлетворяющей зависимости (13), позволяет определить производную $\frac{dF}{dx}$:

$$\frac{dF}{dx} = \frac{3}{2h} f_\sigma. \quad (15)$$

После подстановки выражения (15) в уравнение (13) получается:

$$v_x(y) = \frac{1}{4h\eta} f_\sigma (3y^2 - 4hy + h^2). \quad (16)$$

Максимальная скорость термокапиллярного движения достигается на межфазной поверхности (при $y = 0$):

$$v_{x\max} = \frac{hf_\sigma}{4\eta} = \frac{h}{4\eta} \frac{d\sigma}{dT} \text{grad}T, \quad (17)$$

где $\frac{d\sigma}{dT}$ – температурный коэффициент поверхностного натяжения, Н/(м·К).

При численной оценке величины $v_{x\max}$ будем считать, что компонент A (подсолнечное масло) движется в центре микрореактора, а компонент B (этанол) перемещается в кольцевом пространстве между компонентом A и стенкой аппарата. Исходя из стехиометрического соотношения компонентов реакции можно найти диаметр струи подсолнечного масла (75%): $d_m = \sqrt{0,75} d = 0,433$ мм. Тогда глубина слоя масла составит: $h_m = d_m/2 = 0,2165$ мм. Ширина кольцевого пространства или глубина слоя этанола равна: $h_s = (d - d_m)/2 = 0,0335$ мм. Термокапиллярное движение наблюдается и в компоненте A , и в компоненте B . Ограничимся численной оценкой величины $v_{x\max}$ на межфазной границе.

В таблице приведены численные значения максимальных скоростей термокапиллярного движения на межфазной границе подсолнечное масло–этанол, развиваемых под действием стимулированного СВЧ-нагревом продольного градиента температур.

Учитывая, что термокапиллярная конвекция обратна основному потоку, полученные значения скоростей вполне достаточны для создания на поверхности раздела интенсивного вихревого движения. Эти вновь образованные гидродинамические условия обеспечивают существенную интенсификацию химического процесса из-за увеличения эффективных констант скорости реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С увеличением температуры поверхностное натяжение жидкостей уменьшается. Нагрев двухфазной системы (реакционной смеси) в проточном микрореакторе лучевой СВЧ-камерой приводит к развитию градиента температур по длине аппарата. Возникающая из-за неоднородности поверхностного натяжения дополнительная движущая сила термокапиллярной конвекции оказывает существенное влияние на интенсивность химического и массообменного процессов. Скорость термокапиллярного движения, обратного основному потоку, пропорциональна продольному градиенту температуры, величина которого определяется удельной мощностью внутренних источников тепла.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wirth, Th., *Microreactors in organic synthesis and catalysis*, Green Chemistry: J. Wiley and Sons, 2008, 297 p.
2. Макашкин, Л.Л., Многоканальные системы для тонкого органического синтеза. *Успехи химии*, 2016, т. 85, № 2, с. 139.
3. Richard, R., Thiebaud-Roux, S. and Prat, L.E., Modelling the kinetics of transesterification reaction of sunflower oil with ethanol in microreactors, *Chem. Eng. Sci.*, 2013, vol. 87, p. 258.
4. Santana, H.S., Silva, J.L., Tortola, D.S. and Taranto, O.P., Transesterification of sunflower oil in microchannels with circular obstructions, *Chinese J. of Chem. Eng.*, 2018, vol. 26, p. 852.
5. Kolb, G., Review: microstructured reactors for distributed and renewable production of fuels and electrical energy, *Chem. Eng. Process*, 2013, vol. 65, p. 1.
6. Левич, В.Г., *Физико-химическая гидродинамика*, М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры, 1959, 700 с.
7. Кафаров, В.В., *Основы массопередачи*, М.: Высшая школа. 1979, 459 с.
8. Сажин, Б.С., Чунаев, В.Б., Термокапиллярный механизм неустойчивости слоя жидкости (эффект Марангони), *Успехи в химии и хим. технологии*, 2009, т. 23, № 3 (96), с. 103.
9. Боровков, В.А., Юленец, Ю.П., Электрофизический метод в технологии получения биодизельного топлива в микрореакторе, *Известия СПб гос. технол. ин-та (техн. ун-та)*, 2021, № 56 (82), с. 38.
10. Sun, J., Wang, B., Yao, J., Zhang, N. and Xu, Fast synthesis of biodiesel at high throughput in microstructured reactors, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, vol. 49, p. 1259.
11. Архангельский, Ю.С., *СВЧ-электротермия*. Саратов: Саратов. гос. техн. ун-т. 1998, 408 с.
12. Юленец, Ю.П., Марков, А.В., Нагрев строительных материалов ЭМ-лучом, *ЭОМ*, 2005, № 1, с. 92.
13. Диденко, А.Н., Зверев Б.В., *СВЧ-энергетика*, М.: Наука, 2000, 264 с.
14. Хиппель, А., *Диэлектрики и их применение*, М.–Л.: Госэнергоиздат, 1959, 385 с.
15. Ахадов, Я., *Диэлектрические параметры чистых жидкостей: справочник*, М.: Моск. авиацион. институт. 1999, 856 с.
16. Варгафтик, Н.К., *Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей*, М.: ООО «Старс», 2006, 720 с.
17. Бибик, Е.Е., Поверхностное и межфазное натяжение. *Новый справочник химика и технолога*. Под редакцией Г.М. Островского, СПб.: НПО «Профессионал», 2006, с. 536.

Summary

The influence of microwave heating of liquids in a microreactor using beam-type source on the intensity of the current chemical process is considered. It is shown that a non-uniform heating of the reagents over the microreactor length stimulates the development of the thermal capillary convection phenomenon and substantially accelerates the chemical process. A numerical evaluation of maximal velocities of the thermal capillary motion developed at the interface of contacting liquids depending on the specific power of internal heat sources and the longitudinal temperature gradient is given.

Keywords: microreactor, chemical process, radiation chamber, microwave heating, thermocapillary convection