第40卷 第6期 太 阳 能 学 报 Vol. 40, No. 6
2019年6月 ACTA ENERGIAE SOLARIS SINICA Jun., 2019

文章编号:0254-0096(2019)06-1677-07

基于COMSOL的果糖脱水传热传质数值模拟

周 峰[1], 刘琪英[1], 王晨光[1], 潘 岩[2], 张 琦[1], 马隆龙[1]

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 中国科学技术大学热科学和能源工程系, 合肥 230026)

摘 要: 利用COMSOL软件对果糖脱水反应中的多孔介质催化剂层在9 μm×9 μm尺度下通过分形理论建模,模拟转化过程中放热化学反应与多组分流动耦合传热传质的协同作用。结果表明:该体系中易结焦区域为大块催化剂颗粒后方以及进出口温差约为0.056 ℃/cm²。同时采用多组进口流速、孔隙率、催化剂形状探究该体系中流场与温度场、浓度场的协同作用。结果表明:流场与温度场和浓度场存在协同作用,具体体现在低孔隙率和方形催化剂条件下出口生成物浓度更高;随着流速的增大,进出口温差先增后减,这是体系从扩散为主转化为对流控制导致的结果。

关键词: 数值仿真模拟; 多孔材料; 果糖; 脱水

中图分类号: TK6 **文献标识码**: A

0 引 言

5-羟甲基糠醛(5-hydroxymethyl furfural, 5-HMF)是一种基于C_6碳水化合物的重要的生物质基平台化合物,被认为是连接石油化工和生物质化工的重要桥梁[1-3]。国内外学者对果糖脱水转化为5-HMF做了大量研究,目前研究主要集中在对果糖制备5-HMF的机理研究[4-7]、溶剂体系的选择与改进[1,3,8]、催化剂的开发设计[9]及加热方式的选择[10]4个方面,并取得了一定成果。然而果糖制备5-HMF的产业化应用仍存在瓶颈,尚不能做到工业化生产,其主要原因是催化剂难以做到长时间保持活性且很难循环利用。催化剂失活的主要原因是在转化过程中发生结焦。果糖脱水反应是复杂的多相流动耦合化学反应同时伴随着传热传质的过程。转化过程中的结焦问题,催化剂表面反应放热都与传热传质密切相关。

尽管近年来,多孔介质中的流动和传热成为一个热点并取得不错的进展[11]。Huber等[12]采用一种包括质量扩散和对流扩散的Lattice Boltzmann模型,并用对流扩散模型计算多孔介质内的流体流动。Kao Po-Hao等[13]分析一个微阵列结构上的流体流动和传热问题,并在模型中稳态温度场环境下评估化学反应的效率。但目前国内外鲜有报道对果糖转化为5-HMF过程中传热传质特性的耦合研究。故开展对果糖脱水反应过程中化学反应与传热传质的耦合协同作用十分必要。

由于测量手段的不足以及实验成本和试验周期的限制,较难获得反应中催化剂的结焦情况。近年来随着计算机技术的发展,计算流体力学(CFD)已能较为准确地模拟微尺度下催化反应。COMSOL Multiphysics作为一种优秀的数值模拟软件,具有对多物理场耦合分析的优点。本文利用COMSOL软件对微尺度下催化剂表面的果糖脱水反应进行数值模拟。对模型进行可行性验证,讨论在不同催化剂孔隙体系,不同催化剂颗粒结构下,流场耦合果糖脱水反应的传热传质特性,得到催化体系中的高温热点(易结焦点)分布情况,预测实际反应中的温差,并对不同孔隙结构体系的结果进行比较。

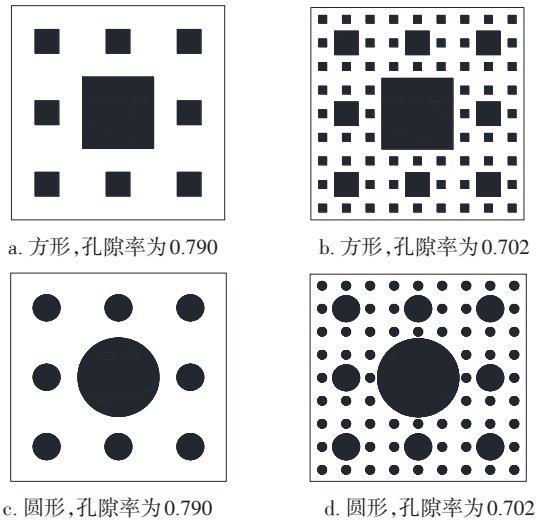
1 数值方法

1.1 模 型

本文采用Xin Fang等[14]的经典正则Sierpinski地毯分形结构模拟催化剂层多孔介质。图1a中二维方形催化剂孔隙率为0.790,图1b为方形催化剂孔隙率为0.702的分形多孔结构,图1c中圆形

收稿日期: 2017-01-16
基金项目: 国家自然科学基金(51536009; 51576199)
通信作者: 马隆龙(1964—), 男, 博士、研究员, 主要从事生物质能、可再生能源利用方面的研究。mall@ms.giec.ac.cn

催化剂孔隙率为0.790，图1d中圆形催化剂孔隙率为0.702。



a. 方形，孔隙率为0.790　b. 方形，孔隙率为0.702

c. 圆形，孔隙率为0.790　d. 圆形，孔隙率为0.702

图1 Sierpinski地毯分形结构

Fig. 1 Fractal structure of Sierpinski carpet

用商业软件COMSOL Multiphysical 4.3b对模型结构进行构建，网格采用自由剖分三角形网格，网格密度为标准，网格密度满足网格无关性。图1中黑色区域为催化剂颗粒，模型对果糖脱水转化为5-HMF的反应进行模拟，反应方程式[15]为：

$$C_6H_{12}O_6 \underset{\text{催化剂}}{\overset{363\ \text{K}}{\rightleftharpoons}} C_6H_6O_3 + 3H_2O,\ \Delta H = -85.7\ \text{kJ/mol} \tag{1}$$

热力学参数采用文献[16]数据，对模型结构加入3个物理场：

1）层流场：入口采用速度入口，并假定入口体积浓度均匀分布；出口采用压力、无粘滞应力出口，全流道内与流体相接触的壁面上均采用无滑移壁面条件；

2）流体传热场：入口采用开边界，温度初始值为363.150 K，反应压力为1 MPa，流道两侧设为绝热边界条件，假设所有催化剂颗粒表面由化学反应放热产热为均一热源；

3）稀物质传递场：流场中物质的传递为对流和扩散，入口处果糖初始浓度为10 mol/m^3，5-HMF初始浓度为10 mol/m^3。

1.2 控制方程

描述该复杂体系化学反应过程的数学模型由宏观的连续方程、动量方程、能量方程和组分方程组成。为简化分析做以下假设：

1）忽略辐射热传递；

2）流场仅受化学反应引起物质量变化的影响，不受温度场及浓度场影响；

3）浓度场和温度场互不影响，仅受速度场影响；

4）组分质量扩散和热扩散为常数，不受温度场及浓度场影响。

其宏观Navier-Stokes方程组如下：

连续方程：

$$\Delta \boldsymbol{u} = 0 \tag{2}$$

动量方程：

$$\frac{\partial \boldsymbol{u}}{\partial t} + \boldsymbol{u}\cdot\nabla\boldsymbol{u} = -\nabla p + \nu\nabla^2\boldsymbol{u} \tag{3}$$

能量方程：

$$\frac{\partial T}{\partial t} + (\boldsymbol{u}\cdot\nabla)T = \nabla\cdot(k\nabla T) + Q_T \tag{4}$$

组分方程：

$$\frac{\partial Y^\sigma}{\partial t} + \boldsymbol{u}\cdot\nabla Y^\sigma = \nabla(D_\sigma\nabla Y^\sigma) + Q_\sigma \tag{5}$$

式中，$\boldsymbol{u}$——速度，m/s；t——时间，s；∇p——压差，Pa；T——温度，K；Q_T、Q_σ——温度场和组分场反应源项，假设催化剂忽略内部孔道，反应发生在催化剂表面，即只在流道内多孔介质表面区域有反应，其他地方均为零；ν、k——反应体系中的混合粘度系数和导热系数，由于是稀物质传递场，这里取反应体系中溶剂异丙醇的粘度系数$v = 2.431\times10^{-6}$ m^2/s，导热系数$k = 15.490$ W/(m·K)；D_σ——各物质的质量扩散系数，σ=1，2分别表示$C_6H_{12}O_6$和$C_6H_6O_3$，$D_1 = D_2 = 10^{-9}$ m^2/s。

反应源项Q_T为流体传热场中的广义向内热通量：

$$Q_T = \Delta H\cdot\frac{A}{60}\cdot\exp\left(\frac{-1000E_a}{RT}\right)\cdot c_{C_6H_{12}O_6}\cdot 1000 \tag{6}$$

式中，ΔH——反应热，$\Delta H = -20.5\times4.18$ kJ/mol；A——体系指前因子，$A = 1.2\times10^4$/min；E_a——活化能，$E_a = 68.7$ kJ/mol；R——气体常数，$R = 8.314$ J/mol；$c_{C_6H_{12}O_6}$——果糖浓度。

反应物和生成物的向内通量分别为：

$$N_{0,c_{C_6H_{12}O_6}} = -\frac{A}{60}\cdot\exp\left(-\frac{1000E_a}{RT}\right)\cdot c_{C_6H_{12}O_6} \tag{7}$$

$$N_{0,c_{C_6H_{12}O_6}} = \frac{A}{60}\cdot\exp\left(-\frac{1000E_a}{RT}\right)\cdot c_{C_6H_{12}O_6} \tag{8}$$

1.3　模型验证

在用模型模拟催化剂多孔介质层之前，对模型进行可行性验证。由于本文对流场、温度场、浓度场采用相同的离散方法，故采用间接验证的方法并只对模型流场进行验证。对于多孔介质中宏观流动特性的研究，目前多数以达西定律为基础。达西定律认为多孔介质的流量总是与所作用的压力梯度成线性关系：

$$q=\frac{kF\Delta p}{\rho vL} \tag{9}$$

式中，q ——体积流率，cm/s；k ——介质的渗透率，md；Δp ——作用的压力梯度，MPa；ρ ——流体的密度，g/cm^3；v ——流体粘度，Pa·s；L ——特征长度，cm。

达西定律提供了建立流量、流体势、和介质渗透性能之间关系的桥梁。由于体积流量与流速成正比，图 2 为模型进出口压差随进口流速的变化。从图 2 可看出，对于本文所研究的 2 种孔隙率模型进口流速均与进出口压差呈线性关系，故体积流量与进出口压差也成线性关系。说明本文多孔介质模型的构造以及流场采用的模型和算法是可信的。

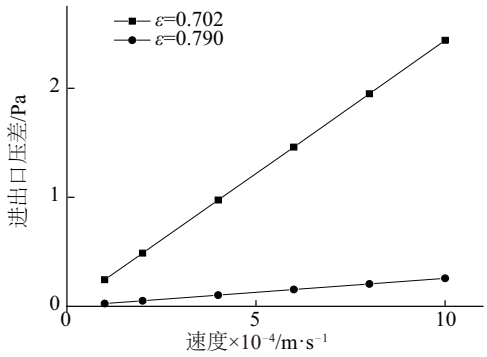
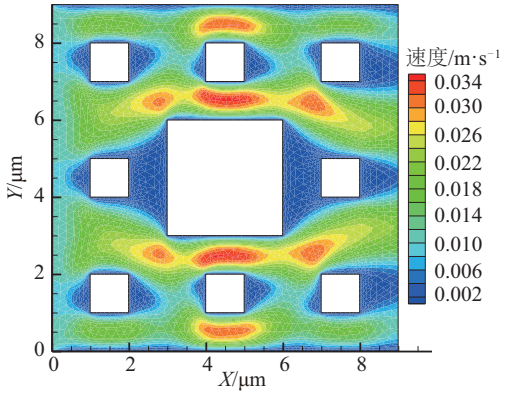


图2　进出口压差随流速的变化

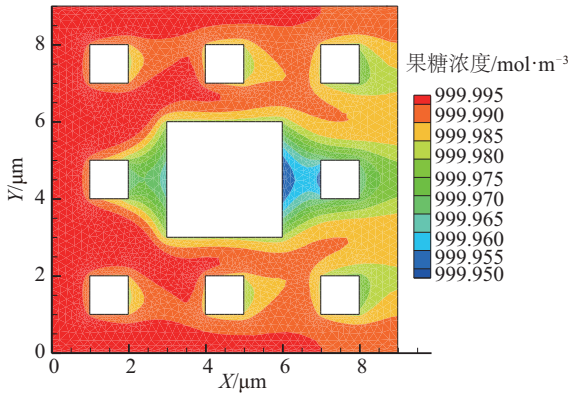
Fig. 2　Variations of import and export differential pressure with inlet velocity

2　结果与讨论

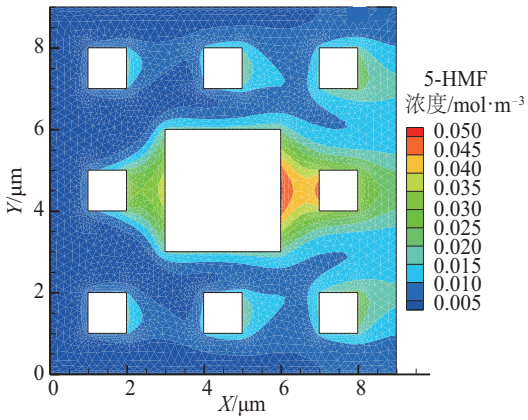
通过微尺度数值模拟对实际反应体系进行预测不但需了解组分浓度场的分布，还需了解反应器中的温度和速度分布，尤其是对这种反应热效应较强的体系。为深入了解复杂体系内部流场、温度场与浓度场的互相耦合作用，同时研究不同进口流速、孔隙率、催化剂形状对反应影响的规律。图 3 所示为在方形催化剂孔隙率为 0.790，进口流速为 0.0100 m/s 下的 x 方向上的速度、温度和组分浓度分布云图（其中图 3d 进行了无量纲处理）。由图 3a 可知，当流场稳定时，每个方形催化剂后方均出现回流，流速最大区域出现在中心方块催化剂与上下 2 块方形催化剂中间，符合低雷诺数下的方柱绕流的规律，与文献[12]中的流动情况十分类似。图 3b、图 3c 中果糖浓度的减少梯度以及 5-HMF 浓度的增长梯度均沿流场流动的方向，其中浓度变化梯度变化最大处均出现在催化剂方块的附近，这由表面反应导致。图 3 中 5-HMF 浓度最大处出现在中心催化剂方块的后方，说明沿流场方向催化剂的后方区域浓度扩散缓慢。图 3d 对温度进行了无量纲化处理 $\frac{T-T_{\min}}{T_{\max}-T_{\text{in}}}$，由于催化放热反应温度随着流场方向升高，同样在中心催化剂后方区域出现最高温度区，易产生结焦。对模型尺度进行缩放，发现最高温度随着尺度成正比关系，故预测对于一个方形催化剂颗粒，孔隙率为 0.790 的 1 cm×1 cm 催化剂层升高温度约为 0.056 ℃。



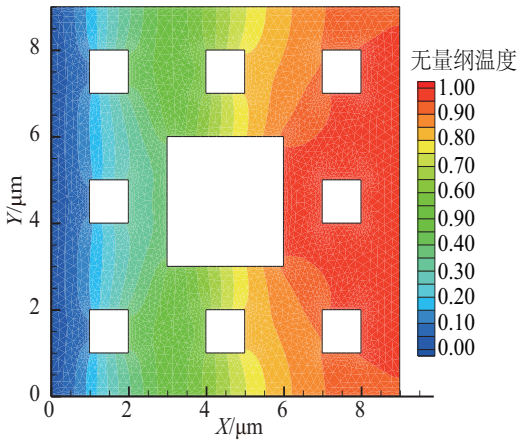
a. 速度



b. 果糖浓度



c. 5-HMF浓度

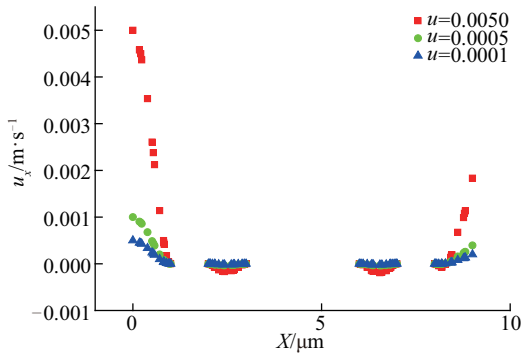


d. 温度

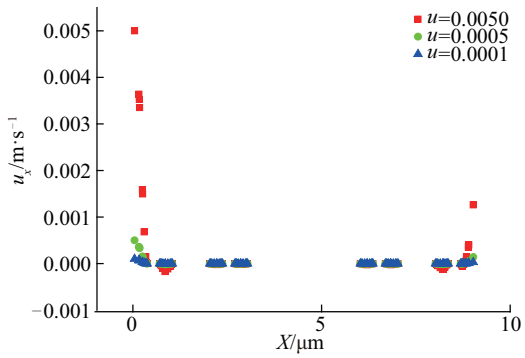
图3 各影响因素的分布云图

Fig. 3 Contour plots for different influence factors

为进一步考察化学反应与传热传质的协同作用规律，下文对进口的流速、不同的孔隙率和不同的催化剂形状进行讨论。图 4 为在方形催化剂孔隙率为 0.790（图 4a）和 0.702（图 4b）下 $Y/L=1/2$ 截线处不同进口流速沿 X 轴方向的速度图。从图 4 可看出，随着进口流速的增加，反应体系内局部速度增加，X 轴方向的速度变化在中心催化剂的前方大于后方，这是由于在中心催化剂后方产生了回流，导致速度变化减小，而在低流速情况下进口流速的改变对流场特性几乎无影响；对比图 4a 和图 4b 可看出，孔隙率较大的情况下，进口流速对反应器局部速度的影响较大，孔隙率对流场的影响比进口流速对流场的影响大，高孔隙率条件下随着进口速度的增大，多孔结构和对流作用的耦合影响也随之明显，而当孔隙率下降时，对流作用的影响程度也被削弱。



a. 孔隙率为0.790



b. 孔隙率为0.702

图4 $Y/L=1/2$ 处不同流速沿流动方向 X 的速度图

Fig. 4 Distributions of velocity at $Y/L=1/2$

图 5 所示为在不同孔隙率和不同催化剂形状下出口处 5-HMF 的生成量与流速的关系。由于模型仅选用几个催化剂功能单位，在模型内反应物只有少量转化为生成物。图 5 显示出口处生成物的浓度在不同的孔隙率跟催化剂结构下随流速的增加均减少，这是因为流速的增大，缩短了反应时间。比较图 5 可得出，在低流速情况下同样的催化剂形状，孔隙率小出口处生成物浓度升高。这是因

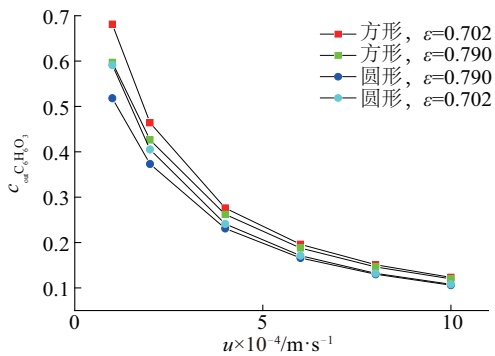
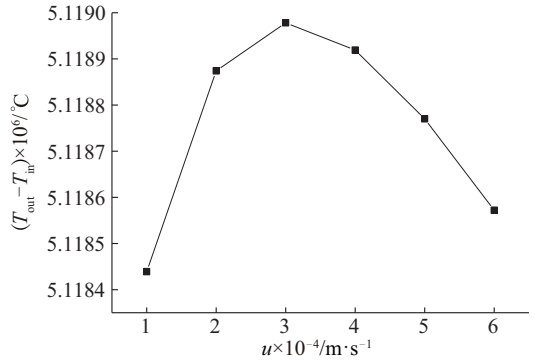


图5 不同催化剂形状、孔隙率下5-HMF出口处浓度随进口流速的变化

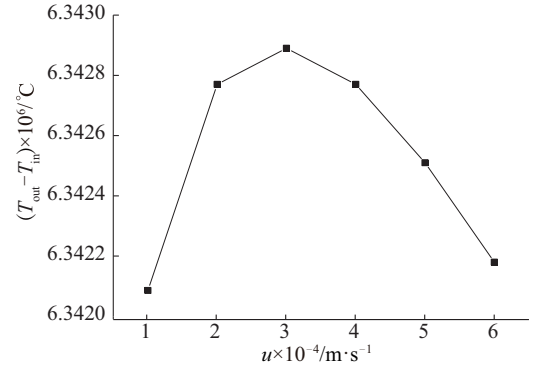
Fig. 5 5-HMF export concentration with different catalyst shape, porosities

为在低流速时主要以扩散为主，孔隙率的减小增大了反应的表面积，从而使出口处生成物浓度增加，在同一个孔隙率情况下方形催化剂比圆形催化剂出口处生成物的浓度较高，同样是由于正方形的反应表面积更大。

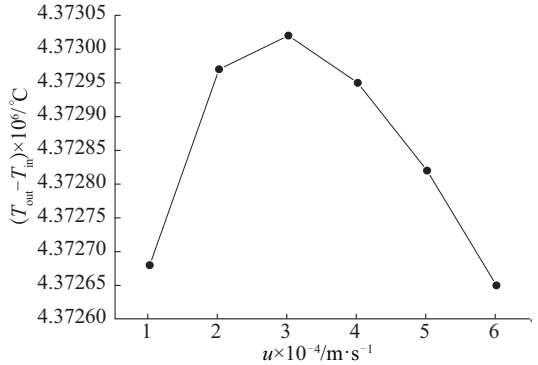
图6所示为不同催化剂颗粒形状和孔隙率下，进出口温差随着流速在0.0001~0.0006 m/s之间的变化。由于在微尺度下温度升高微小，故对进出口温差放大了10^6倍。从图6可看出，进出口温差先随流速的增大而增加，到流速为0.0003 m/s后随流速的增大而减少。可能的原因是在较低流速时体系内主要以自由扩散为主，随着进口流速的增加，浓度差增加，反应驱动力强化，加剧了反应的进行，故出口温度升高。当达到一定流速时传热以对流为主，流场及时带走化学反应产生的热量，导致随流速的增大出口温度反而下降。



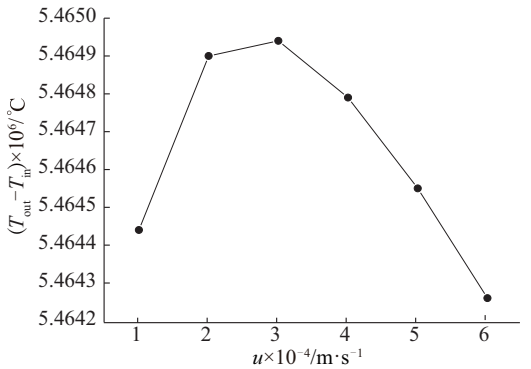
a. 方形，孔隙率为0.790



b. 方形，孔隙率为0.702



c. 圆形，孔隙率为0.790



d. 圆形，孔隙率为0.702

图6　不同催化剂形状和孔隙率下进出口温差随着进口流速的变化

Fig. 6　Inlet and outlet temperature differences with different catalyst shapes and porosity varied with inlet flow rate

3　结　论

基于COMSOL软件结合分形理论构建果糖脱水转化为5-HMF复杂体系多孔介质内伴随着催化放热化学反应的多组分流动耦合传热传质的微尺度数学物理模型。通过对进口流速、不同多孔介质催化剂形状以及多孔介质孔隙率的分析得到以下主要结论：

1）多孔介质体系中催化剂后方会出现回流区，产物浓度聚集出现浓度集中区，不易扩散出去，同时出现高温区易产生结焦。

2）低流速下流速对于流畅特性的影响很小，孔隙率较大进口流速对体系的局部流速影响较大。

3）出口处生成物5-HMF的浓度随流速的增加而减少，降低体系孔隙率出口处生成物浓度增加，同样孔隙率下方形催化剂的出口处生成物浓度比圆形高。

4）随着进口流速的增加进出口温差先随进口流速的增加而增加（$u<0.0003$ m/s）而后随进口流速增加而减少（$u>0.0003$ m/s）；在u=0.0003 m/s时进出口温差达到最高值。

[参考文献]

[1] Román-Leshkov Y, Chheda J N, Dumesic J A. Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethyl furfural from fructose[J]. Science, 2006, 312(5782): 1933—1937.

[2] Kuster B. A review focussing on its manufacture[J]. Starch-Starke, 2006, 42(8): 314—321.

[3] Chheda J N, Huber G W, Dumesic J A. Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2007, 46(38): 7164—7183.

[4] Caes B R, Palte M J, Raines R T. Organocatalytic conversion of cellulose into a platform chemical[J]. Chemical Science, 2013, 4: 196—199.

[5] Van Dam H, Kieboom A, Van Bekkum H. The conversion of fructose and glucose in acidic media: Formation of hydroxymethyl furfural[J]. Starch-Strke, 2006, 38(3): 95—101.

[6] 陆 强, 廖航涛, 张 阳, 等. 果糖低温快速热解制备5-羟甲基糠醛的机理研究[J]. 燃料化学学报, 2013, 41(9): 1070—1076.

[6] Lu Qiang, Liao Hangtao, Zhang Yang, et al. Reaction mechanism of low-temperature fast pyrolysis of fructose to produce 5-hydorxymetyl furfural[J]. Journal of Chemistry and Technology, 2013, 41(9): 1070—1076.

[7] 徐禄江, 陆 强, 姚 倩, 等. 选择性热化学催化转化果糖制备5-甲基糠醛和糠醛[J]. 科学通报, 2015, 60(16): 1530—1537.

[7] Xu Lujiang, Lu Qiang, Yao Qian, et al. Production of 5-methylfurfual or furfural via thermal-catalytic conversion of fructose with pyrolytic solid residue-derived catalysts[J]. Science Bulletin, 2015, 60(16): 1530—1537.

[8] Chheda J N, Román-Leshkov Y, Dumesic J A. Production of 5-hydroxymethyl furfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and poly-saccharides[J]. Green Chemistry, 2007, 9(4): 342—350.

[9] Brown D W, Floyd A J, Kinsman R G, et al. Dehydration reactions of fructose in non-aqueous media[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1982, 32(7-12): 920—924.

[10] 朱 萍, 汤 颖, 薛青松, 等. 微波辅助的金属氯化物Lewis酸催化纤维素水解[J]. 燃料化学学报, 2009, 37(2): 244—247.

[10] Zhu Ping, Tang Ying, Xue Qingsong, et al. Microwave-assisted hydrolysis of cellulose using metal chloride as Lewis acid catalysts[J]. Journal of Chemistry and Technology, 2009, 37(2): 244—247.

[11] Basagaoglu H, Meakin P, Succi S, et al. Boundary effects on the onset of nonlinear flowin porous domains[J]. Europhysics Letters, 2006, 73(6): 858—863.

[12] Huber Christian, Chopard Bastien, Manga Michael. Alattice Boltzmann model for coupled diffusion[J]. Journal of Computational Physics, 2010, 229(20): 7956—7976.

[13] Kao Po-Hao, Ren T-F, Yang Ruey-Jen. An investigation into fixed-bed microreactors using lattice Boltzmann method simulations[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2007, 50(21-22): 4243—4255.

[14] Xin Fang, Li Xunfeng, Xu Min. Simulation of gas exothennic chemical reaction in porous media reactor with lattice Boltzmann method[J]. Journal of Thermal Science, 2013, 22(1): 42—47.

[15] Caratzoulas Stavros, Vlachos Dionisios G. Converting fructose to 5-hydroxymethyl furfural: A quantum mechanics/molecular mechanics study of the mechanism and energetics[J]. Carbohydrate Research, 2011, 346(5): 664—672.

[16] 李珍珍. 异丙醇体系中催化果糖制备5-羟甲基糠醛的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.

[16] Li Zhenzhen. Catalytic conversion of fructose into 5-hydroxymethyl furfural in isopropanol[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014.

SIMULATION OF HEAT AND MASS TRANSFER OF FRUCTOASE DEHYDRATION BASED ON COMSOL

Zhou Feng[1], Liu Qiying[1], Wang Chenguang[1], Pan Yan[2], Zhang Qi[1], Ma Longlong[1]

(1. *Guangzhou Institute of Energy Conversion, China Academy of Science, Guangzhou* 510640, *China*;
2. *Department of Thermal Science and Energy Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei* 230026, *China*)

Abstract: The complex system of porous materials flow-coupled heat and mass transfer in the fructose dehydration reaction porous catalyst layer was analyzed by fractal theory at the micro-scale in COMSOL. The simulation results show that the coke region is behind the large catalyst particles and the temperature difference between inlet and outlet is about 0.056 ℃/cm^2. The synergistic effect of flow field, temperature field and concentration field in complex system was investigated with a variety of inlet velocity, porosity and catalyst shape. The results show that the flow field has synergistic effect with temperature field and concentration field, especially embodied in higher product concentration at the outlet under the condition of low porosity and square catalyst. The temperature of the inlet and outlet increased firstly and then decreased with the increase of the flow velocity, which was the result of the systen's transition from diffusion to the convection control.

Keywords: simulation; multicomponent materials; fructose; dehydration