

微波合成MOFs过程中局部过热点的数值模拟

赵振宇, 李洪, 高鑫*

天津大学化工学院, 精馏技术国家工程研究中心, 天津大学, 天津, 中国

简介: 微波合成法由于速率快、产率高而在材料制备尤其是有机金属框架材料 (MOFs) 合成中广泛应用, 但微波不均匀分布会引起溶液内局部过热¹⁻², 操作条件的改变对产品形貌有极大影响³⁻⁴。因此, 我们通过数值仿真模拟MOFs合成过程, 探究微波条件对合成环境的作用规律。

结果: 模拟结果显示, 微波加热远快于自然对流传热速度, 使溶液中有较大的温度梯度而形成局部过热现象。通过参数化扫描对操作条件进行分析, 发现过热点的形成和分布状态受溶液介电常数 (图3)、设备参数 (图4)、放置位置 (图5) 及容器内流场等诸多因素影响。通过调节腔体尺寸、增加湍动等手段可以分散局部过热点 (图6)。实验结果显示, 在存在过热点的合成条件下, 产品中会掺杂尺寸约数倍于目标产品的晶粒 (图7), 这源于过热点处的高温使得晶体快速成核生长, 而热点分散会使产品中晶粒尺寸会趋于均匀 (图8)。

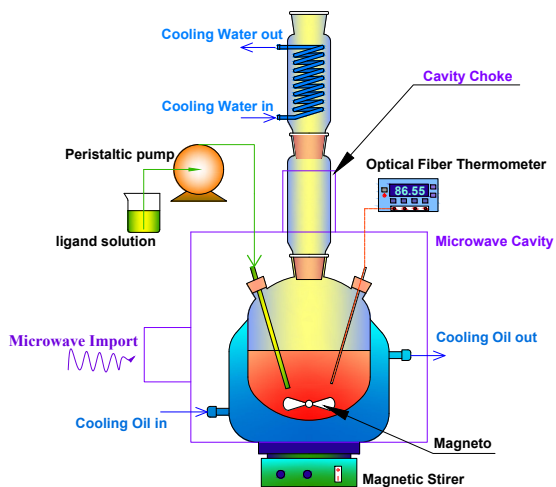


图 1. 微波合成MOFs实验装置图

计算方法:

在边长50cm的方形微波腔体中置入MOFs合成设备, 直径为6cm的反应腔内装有100mL反应物 (如图2)。采用Comsol Multiphysics中的“电磁波, 频域”物理场模拟微波腔内的电磁场分布。

$$\nabla \times \mu_r^{-1} (\nabla \times \mathbf{E}) - \omega^2 \epsilon_0 \mu_0 \epsilon_r \mathbf{E} = 0$$

计算得到的电场强度用于计算“非等温流动”中传热方程的广义热源。

$$Q_{MW} = \pi f \epsilon_0 \epsilon'' |\mathbf{E}|^2$$

将电磁损耗热源匹配到传热方程中, 通过“非等温流动”端口, 耦合速度场, 可以求解反应物中的温度分布。

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T - \nabla \cdot (k \nabla T) = Q_{MW}$$

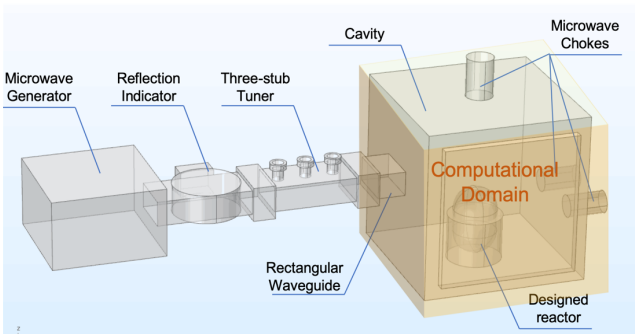


图 2. 微波发生装置及反应器几何模型

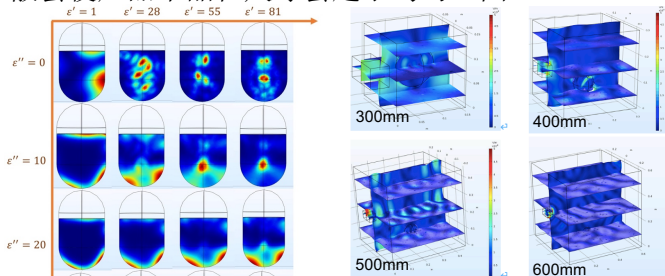


图 3. 介电性质对热点分布影响

图 4. 腔体尺寸对热点分布影响

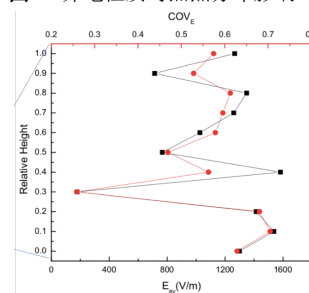


图 5. 放置位置对分布均匀性影响

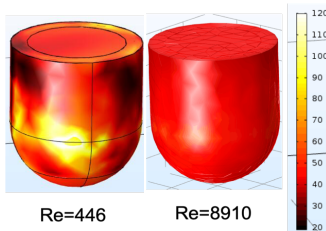


图 6. 流场湍动热点分散的影响

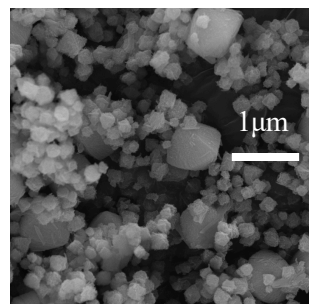


图 7. 低搅拌速率合成的晶体形貌

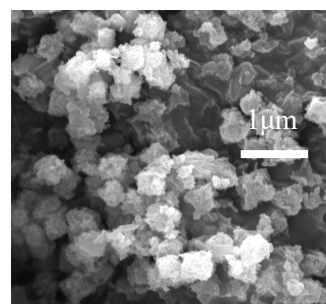


图 8. 高搅拌速率合成的晶体形貌

结论: 通过数值模拟探究了微波合成MOFs材料过程中热点的分布规律, 并分析了各设备参数和操作条件对热点分布的影响, 通过实验对模拟结果进行了验证。该研究成果有助于探究微波合成机理及优化微波技术在MOFs材料合成过程中的应用。

参考文献:

- G.S.J. Sturm, M.D. Verweij, T. Van Gerven, A.I. Stankiewicz, G.D. Stefanidis, On the effect of resonant microwave fields on temperature distribution in time and space, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 55, 3800-3811 (2012)
- X. Gao, X. Liu, P. Yan, X. Li, H. Li, Numerical analysis and optimization of the microwave inductive heating performance of water film, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 139, 17-30 (2019)
- Z. Ni, R.I. Masel, Rapid Production of Metal-Organic Frameworks via Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis, *Journal of the American Chemical Society*, 128, 12394-12395 (2006)
- A. Laybourn, J. Katrib, P.A. Palade, T.L. Easun, N.R. Champness, M. Schroder, S.W. Kingman, Understanding the electromagnetic interaction of metal organic framework reactants in aqueous solution at microwave frequencies, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, 5419-5431 (2016).