

УДК 519.63

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНЫХ ЗАДАЧ ЛАЗЕРНОЙ ТЕРМОХИМИИ МЕТАНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

© 2024 г. Е. Е. Пескова^{1,*}

Представлено академиком РАН Б.Н. Четверушкиным

Поступило 15.12.2023 г.

После доработки 15.05.2024 г.

Принято к публикации 30.05.2024 г.

Разработан вычислительный алгоритм на основе метода конечных объемов с расщеплением системы уравнений по физическим процессам для моделирования нестационарных задач лазерной термохимии с каталитическими наночастицами в дозвуковых потоках газа. Проведено моделирование двухфазных потоков в нагретой трубе с лазерным излучением и радикальной кинетикой неокислительной конверсии метана. Показано, что на выходе трубы конверсия метана составляет более 60% с преимущественным образованием этилена и водорода.

Ключевые слова: математическое моделирование, дозвуковые потоки, двухфазная среда, химические реакции, лазерное излучение

DOI: 10.31857/S2686954324030135, **EDN:** YANRZO

1. ВВЕДЕНИЕ И ФОРМУЛИРОВКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Современные потребности химической индустрии в малотоннажной переработке метана и других легких углеводородов вернули интерес к лазерной термохимии с развитием математического моделирования. В частности, актуально изучить химические процессы конверсии метана в реакциях с участием углеводородных радикалов во внутренних двухфазных течениях газа с наночастицами при воздействии лазерного излучения. В численных моделях необходимо решать нестационарные системы уравнений физико-химической динамики дозвуковой газопылевой многокомпонентной среды, для которых характерно наличие нескольких сильно различающихся между собой временных и пространственных масштабов. Давление и скорость в таких моделях зависят от изменений объема и

внутренней энергии среды в химических радикальных реакциях как в газе, так и на поверхности частиц и от поглощения излучения.

Для нестационарных задач дозвуковой динамики однофазной среды предложены вычислительные алгоритмы, которые учитывают изменение объема в химических реакциях [15, 16]. Изучаемая математическая модель для многокомпонентной двухфазной среды отличается значительной диффузией легких радикалов, эндотермическим эффектом радикально-цепных реакций и существенным энергопоглощением от стенок трубы и от лазерного излучения.

Для расчетов динамики подобных сред построен вычислительный алгоритм на основе схемы расщепления по физическим процессам. Каждый шаг интегрирования по времени разбивается на решение уравнений химической кинетики, уравнения для интенсивности излучения, уравнения для температуры наночастиц, интегрирование уравнений конвекции-диффузии, расчет динамической составляющей давления. Далее выполняется коррекция вектора скорости. Для нахождения конвективных членов в уравнениях применяются численные потоки Русанова

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарёва”, Саранск, Россия

*E-mail: e.e.peskova@math.mrsu.ru

и WENO-схема повышенного порядка аппроксимации. Разработанный алгоритм применен к расчетам осесимметричного течения двухфазной газопылевой среды в нагретой трубе с лазерным излучением и химическими реакциями. Найдено, что каталитическая активация метана на поверхности наночастиц, поддерживаемая поглощением в газе лазерного излучения, позволяет получить высокие конверсии метана в газофазных радикальных реакциях при пониженных температурах стенок трубы. В частности, для рассматриваемой в настоящей работе задачи на выходе трубы массовая доля этилена составляет около 30 %, водорода – 9 %, ацетилена 6 %, бензола и других ароматических соединений 15 %, а доля метана становится менее 40 %.

2. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Система уравнений Навье–Стокса в приближении малых чисел Маха [16] была расширена на систему уравнений вязкой газопылевой двухфазной среды с учетом химических реакций и лазерного излучения [17]:

$$\frac{\partial \rho_g Y_m}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_g Y_m \vec{v}) = -\nabla \cdot \vec{J}_m + R_m, \quad m = \overline{1, M}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \vec{v}) = 0, \quad i = \overline{1, N}, \quad (2)$$

$$\frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) + \nabla \pi = \nabla \cdot \vec{\tau}, \quad (3)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} (\rho_g h_g + \sum_i \rho_i h_i) + \nabla \cdot ((\rho_g h_g + \sum_i \rho_i h_i) \vec{v}) = \\ & = -\nabla \cdot \vec{q} + (n_g \alpha + \sum_i n_i \alpha_i) F - \sum_i 4\pi s_i^2 n_i \sigma (T_i^4 - T_g^4), \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} S \equiv \nabla \cdot \vec{v} &= \frac{1}{\rho_g C_p T_g} \left(-\sum_{i=1}^N \rho_i \frac{C_p (T_g - T_i)}{\zeta_i} + n_g \alpha F \right) + \\ &+ \frac{1}{\rho_g C_p T_g} \left(\nabla \cdot \lambda \nabla T_g + \sum_m \rho_g D_{m, \text{mix}} \nabla Y_m \nabla h_m \right) + \\ &+ \frac{1}{\rho_g} \sum_m \frac{M_w}{M_{wm}} (\nabla \cdot \rho_g D_{m, \text{mix}} \nabla Y_m) + \\ &+ \frac{1}{\rho_g} \sum_m \left(\frac{M_w}{M_{wm}} - \frac{h_m}{C_p T_g} \right) R_m. \end{aligned} \quad (5)$$

Система уравнений включает уравнения переноса массы компонент газовой смеси (1) и пылевых частиц (2), уравнение переноса импульса (3), уравнение для энтальпии газа и частиц (4) и условие на дивергенцию вектора скорости (5).

Здесь ρ_g – плотность газовой смеси, Y_m – массовая доля компоненты газа, M – количество компонент в газовой смеси, $\vec{J}_m$ – вектор диффузионного потока, R_m – скорость образования или расхода m -ой компоненты смеси, $\vec{v}$ – скорость потока газа и частиц, ρ_i – плотность частицы, N – количество фракций частиц, $\rho = \rho_g + \sum_{i=1}^N \rho_i$ – суммарная плотность газа и частиц, $\pi = p_g - p_0$ – динамическая составляющая давления, p_g – давление, p_0 – давление, постоянное в области, τ – тензор вязких напряжений, h_g – энтальпия газа, h_i – энтальпия каждой фракции частиц, $\vec{q}$ – вектор потока тепла, n_g – средняя концентрация молекул поглощающего газа в единице объема, n_i – концентрация частиц пылевой фракции, F – интенсивность излучения, α, α_i – коэффициенты поглощения, T_g – температура газа, T_i – температура частиц пылевой фракции, s_i – радиус частицы, σ – постоянная Стефана-Больцмана, C_p – теплоемкость смеси при постоянном давлении, ζ_i – время тепловой релаксации частицы в среде, M_w – средняя молекулярная масса смеси, M_{wm} – молекулярная масса m -ой компоненты смеси.

Для термодинамической составляющей давления p_0 уравнение состояния газовой смеси имеет вид

$$p_0 = \rho R T \sum_m \frac{Y_m}{M_{wm}}. \quad (6)$$

Модель также необходимо дополнить выражениями для вектора диффузионного потока, вектора потока тепла для смеси, тензора вязких напряжений:

$$\vec{J}_m = -\rho D_{m, \text{mix}} \nabla Y_m, \quad D_{m, \text{mix}} = D_{m, \text{mix}}(Y_m, T_g) \quad (7)$$

$$\vec{q} = -\lambda \nabla T - \sum_m h_m \rho D_{m, \text{mix}} \nabla Y_m, \quad \lambda = \lambda(Y_m, T_g) \quad (8)$$

$$\vec{\tau} = \mu \left(\nabla \vec{v} + (\nabla \vec{v})^T - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \vec{v}) I \right), \quad \mu = \mu(Y_m, T_g) \quad (9)$$

Коэффициенты диффузии $D_{m, \text{mix}}$, теплопроводности λ , вязкости μ являются функциями, зависящими нелинейно от температуры и концентраций компонент смеси. Для расчета коэффициентов теплопроводности и вязкости используется взвешивание вязкости и теплопроводности по мольным долям компонент смеси. Коэффициенты диффузии компонента относительно смеси вычисляется через бинарные коэффициенты диффузии по формуле Уилки [18].

Интенсивность излучения определяется из решения уравнения

$$\frac{dF}{dl} + (n_g \alpha + \sum_i n_i \alpha_i) F = 0. \quad (10)$$

Здесь l — координата распространения лазерного излучения, коэффициент поглощения α газовой смеси в случае излучения CO_2 лазера и наличия этилена в смеси определен в [19], коэффициент поглощения фракцией пыли определяется по теории Ми.

Скорость образования или расхода компоненты смеси определяется суммированием по всем реакциям

$$R_m = M_{wm} \sum_{n=1}^N v_{mn} w_n. \quad (11)$$

Здесь v_{mn} — стехиометрические коэффициенты m -й компоненты в стадии реакции k , w_k — скорость k -ой стадии. В модели используется двухтемпературная кинетическая схема радикально-цепных реакций, включающая 40 элементарных стадий и 15 компонент газовой смеси [20].

Энтальпия газовой смеси и энтальпия частиц твердой фазы определяются из выражений

$$h_g(T_g, Y_m) = \sum_m Y_m h_m(T_g), \quad (12)$$

$$h_m(T_g) = \int_{T_{ref}}^{T_g} C_{pm}(T_g) dT_g + h_m^0,$$

$$h_i(T_i) = C_{DV} T_i. \quad (13)$$

Здесь h_0 — энтальпия образования каждой компоненты газа, $T_{ref} = 293.15$ К, $C_{pm}(T_g)$ — удельная теплоемкость каждой компоненты смеси при постоянном давлении, C_{DV} — теплоемкость вещества частиц при постоянном объеме.

Для определения температуры частиц используется выражение [21]:

$$\frac{dT_i}{dt} = \frac{1}{m_i C_{DV}} \left(\begin{aligned} &\alpha_i F - 4\pi s_i^2 \sigma (T_i^4 - T_g^4) - \\ &- a\pi \frac{s_i^2}{2} p_g c_t \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \left(\frac{T_i}{T_g} - 1 \right) - Q \cdot R \end{aligned} \right). \quad (14)$$

Здесь a — коэффициент аккомодации, s_i — радиус частицы, c_t — средняя тепловая скорость молекул газа, Q — тепловой эффект реакции, R — число превращений в единицу времени.

Представленная система уравнений дополняется начальными и граничными условиями. В качестве начальных условий принимаются концентрации газовых компонент Y_m^0 , концентрации частиц n_i^0 , температура газа T_g^0 , температура частиц T_i^0 , давление p^0 , скорость потока $\vec{v}^0$. В качестве граничных условий рассматриваются условия втекания потока ($Y_m^{in}, n_i^{in}, T_g^{in}, T_i^{in}, p^{in}, \vec{v}^{in}, F^{in}$), условия вытекания (p^{out}), условия прилипания ($T_g^{bound}, \vec{v} = 0$). F^{in} может иметь постоянное значение или зависеть от времени для непрерывного, импульсного или импульсно-периодического излучения.

3. ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ АЛГОРИТМ

Строим вычислительный алгоритм на основе схемы расщепления по физическим процессам для осесимметрических задач в цилиндрической системе координат. Разбиваем область на равномерную сетку прямоугольников. Для интегрирования по времени используем схему Эйлера, для аппроксимации пространственных производных используем метод конечных объемов. Схема имеет первый порядок аппроксимации по времени, второй по пространству. В общем виде решаемую систему можно представить как

$$\frac{U^{n+1} - U^n}{\Delta t} + L_h^{conv} U^n - D_h^{diff} U^n = W(U^n). \quad (15)$$

Здесь $U = (\rho_g Y_m, \rho_i, \rho \vec{v}, (\rho_g h_g + \sum_i \rho_i h_i))^T$, $m = \overline{1, M}$, $i = \overline{1, N}$ — вектор результирующих переменных, $L_h^{conv}(U)$ — нелинейный конвективный оператор, $D_h^{diff}(U)$ — нелинейный диффузионный оператор, $W(U)$ — вектор источников членов.

В рамках одного шага интегрирования по времени последовательно выполняются следующие этапы:

1. Нахождение интенсивности излучения F^{n+1} вдоль оси симметрии из уравнения (10) с использованием метода Радо [22].

2. Нахождение температуры T_i^{n+1} (уравнение (9)) методом Радо и энтальпии (уравнение (13)) частиц.

3. Решение системы уравнений химической кинетики методом Радо

$$\frac{\tilde{U} - U^n}{\Delta t} = R(U^n). \quad (16)$$

В результате получаем обновленный вектор $\tilde{U} = (\rho_g \tilde{Y}_m, \rho_i^n, (\rho \vec{v})^n, (\rho_g h_g + \sum_i \rho_i h_i)^n)^T$, $m = \overline{1, M}$, $i = \overline{1, N}$.

4. Расчет конвективных и диффузионных потоков без учета динамической составляющей давления

$$\frac{U^{n+1} - \tilde{U}}{\Delta t} + L_h^{\text{conv}} U^n - D_h^{\text{diff}} U^n = 0. \quad (17)$$

Для расчета конвективных членов применяется модификация потоков Русанова [23], в которой в качестве стабилизирующего члена потока используется значение вектора скорости [24, 25]. Реконструкция примитивных переменных на границе ячеек сетки проводится WENO схемой [26]. Для расчета диффузионных членов используется схема с центральными разностями. В результате получаем обновленный вектор $U^{n+1} = ((\rho_g Y_m)^{n+1}, \rho_i^{n+1}, (\rho \vec{v})^*, (\rho_g h_g + \sum \rho_i h_i)^{n+1})^T$, $m = \overline{1, M}$, $i = \overline{1, N}$.

5. Нахождение из суммарной энтальпии газа и частиц $(\rho_g h_g + \sum \rho_i h_i)^{n+1}$ энтальпии газа. Методом Ньютона находится температура газа T_g^{n+1} .

6. Поскольку вычисленное значение вектора скорости из системы (17) не удовлетворяет условию на его дивергенцию (5), проводим коррекцию [27]

$$\frac{\vec{v}^{n+1} - \vec{v}^*}{\Delta t} = -\frac{1}{\rho^n} \nabla \pi^{n+1}. \quad (18)$$

Для нахождения динамической составляющей давления решаем уравнение Пуассона [27]:

$$\nabla \cdot \frac{1}{\rho^n} \nabla \pi^{n+1} = \frac{\nabla \cdot \vec{v}^* - S^{n+1}}{\Delta t}. \quad (19)$$

В результате получаем обновленный вектор $U^{n+1} = ((\rho_g Y_m)^{n+1}, \rho_i^{n+1}, (\rho \vec{v})^{n+1}, (\rho_g h_g + \sum \rho_i h_i)^{n+1})^T$, из которого можем рассчитать примитивные переменные: ρ_g , Y_m , ρ_i , $\vec{v}$, T_g , $m = \overline{1, M}$, $i = \overline{1, N}$.

Верификация каждого численного метода на отдельных этапах (1)–(6), их комбинаций и в целом всего вычислительного алгоритма проводилась решением соответствующих модельных задач. Расчеты на последовательности сгущающихся сеток показали сходимость алгоритма с заявленными порядками аппроксимации для дозвуковых течений изучаемой газопылевой среды.

4. ОСЕСИММЕТРИЧНОЕ ДВУХФАЗНОЕ ТЕЧЕНИЕ В НАГРЕТОЙ ТРУБЕ С ХИМИЧЕСКИМИ РЕАКЦИЯМИ И ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Рассмотрим применение в численных расчетах представленного алгоритма к исследованию течения в трубе двухфазной среды газ-каталитические наночастицы под воздействием лазерного излучения.

Определим длину цилиндрической трубы 0.3 м и ее диаметр 0.02 м. Давление 1 атмосфера, начальная температура газа и частиц 1 073 К. Начальный состав газа 100 % CH_4 . Зададим расход газа и частиц на входе через левый торец 60 л/ч, температура 300 К. Состав газа 100 % CH_4 , концентрация частиц 10^{19} м^{-3} , их радиус $s_i = 5 \cdot 10^{-9} \text{ м}$. Для частиц, в частности, Al_2O_3 плотность $3.95 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, удельная теплоемкость $1.06 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг} \cdot \text{К}$. Оценка удельной поверхности твердой фазы дает $30 \text{ см}^2 \text{ в см}^3$ среды, что обеспечивает превышение примерно в 100 раз общей поверхности частиц над поверхностью трубы. Через левый торец трубы непрерывно вводится лазерное излучение интенсивностью $2.6 \cdot 10^5 \text{ Вт/м}^2$, диаметр луча 0.012 м. На правом торце трубы задано условие вытекания потока. Температура стенок трубы 1123 К. При таких условиях число Маха $\approx 10^{-4}$, число Рейнольдса ≈ 10 . Число сеточных узлов во всей области 300×10 , шаг интегрирования по времени 10^{-5} сек .

На рисунках далее представлены результаты выхода на стационарные значения функций, характеризующих газ, частицы и лазерное излучение. В области поглощения лазерного излучения скорость смеси, как следует из рис. 3, для ее распределения вдоль оси трубы, увеличивается, оставаясь параболической в радиальном направлении по длине трубы. Далее поток испытывает торможение с уменьшением скорости примерно в 2 раза к выходу из трубы. Этим наше течение в трубе отличается от течения Пуазейля, для которого скорость не меняется по длине трубы.

В области поглощения лазерного излучения температура среды повышается и интенсивно протекают гетерогенно-гомогенные реакции,

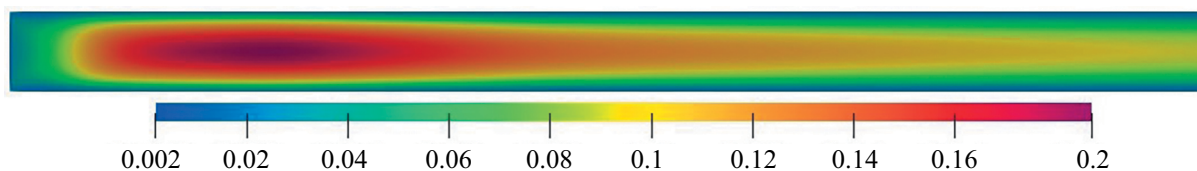


Рис. 1. Распределение скорости смеси, м/с.

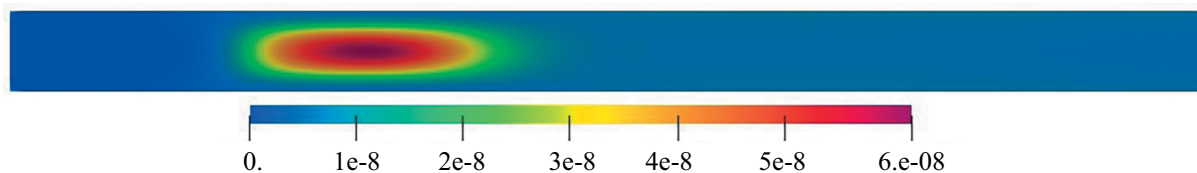


Рис. 2. Распределение атома водорода.

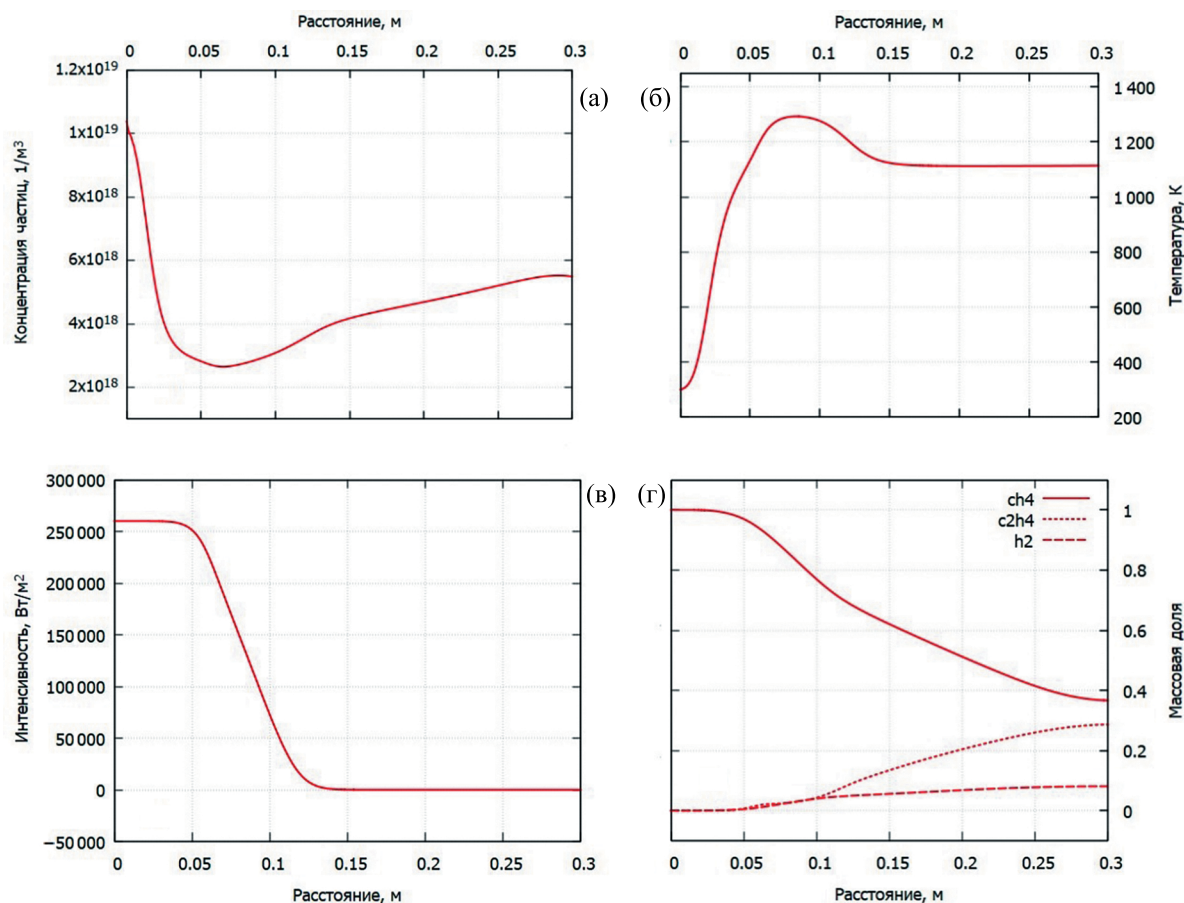


Рис. 3. Распределение основных характеристик смеси вдоль направления потока.

что видно по распределению атома водорода на рис. 3. В небольшой области его пиковое значение в массовых долях более чем в 6 раз отличается от значений в области без поглощения излучения. Эта область служит местом инициирования радикальных цепных реакций конверсии метана в газе. Гетерогенные реакции запускаются на поверхности частиц, концентрация которых на рис. 3а вдоль оси отвечает изменению скорости газа по длине трубы с ускорением и замедлением потока. Температура смеси (температуры газа и частиц отличаются примерно на один градус) и интенсивность излучения, рис. 3б и рис. 3в, демонстрируют быстрый нагрев среды излучением и горячими стенками трубы с нарастанием мас-

совой доли этилена, рис. 3г. Дальнейшая конверсия метана идет практически в изотермических условиях с температурой стенок трубы. На выходе массовая доля метана становится менее 40 %. Выходы этилена около 30 %, водорода — 9 %, ацетилена 6 %, бензола и других ароматических соединений 15 %.

Таким образом, созданный вычислительный алгоритм открывает возможность изучения процессов лазерной термохимии двухфазной среды газ-твердые каталитические частицы. Численный код с данным алгоритмом проходит опытную эксплуатацию в интересах экспериментальных исследований на стенде лазерного катализа [28].

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность члену-корреспонденту РАН В.Ф. Тишкину за полезные обсуждения вычислительного алгоритма и ведущему научному сотруднику ИК СО РАН В.Н. Снытникову за сотрудничество в решении задач лазерной термохимии.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-21-00202).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисов В.Е., Якуш С.Е., Сысоева Е.Я. Численное моделирование распространения ячеистых пламен в узком зазоре между пластинами // Математическое моделирование. 2022. Т. 34. № 3. С. 3–25.
2. Day M.S., Bell J.B. Numerical simulation of laminar reacting flows with complex chemistry // Combustion Theory and Modelling. 2000. V. 4. № 4. P. 535–556.
3. Snytnikov V.N., Peskova E.E., Stoyanovskaya O.P. Mathematical Model of a Two-Temperature Medium of Gas–Solid Nanoparticles with Laser Methane Pyrolysis // Mathematical Models and Computer Simulations. 2023. № 15 (5). P. 877–893.
4. Fairbanks D.F., Wilke C.R. Diffusion Coefficients in Multicomponent Gas Mixtures // Ind. Eng. Chem. 1950. V. 42. № 3. P. 471–475.
5. Snytnikov V.N., Snytnikov V.N., Masyuk N.S., Markelova T.V. The Absorption of CO₂ Laser Radiation by Ethylene in Mixtures with Methane // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 2020. V. 253. id 107119. P. 1–6.
6. Lashina E.A., Peskova E.E., Snytnikov V.N. Mathematical modeling of the homogeneous-heterogeneous non-oxidative CH₄ conversion: the role of gas-phase H or CH₃ // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2023. 15 p.
7. Гуренцов Е.В., Еремин А.В., Фальченко М.Г. Моделирование процессов теплообмена лазерно-нагретых наночастиц с окружающей газовой средой // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2011. Т. 11.
8. Hairer E., Wanner G. Solving Ordinary Differential Equations II. Stiff and Differential-Algebraic Problems. Berlin: Springer-Verlag, 1996.
9. Русанов В.В. Расчет взаимодействия нестационарных ударных волн с препятствиями // Журнал вычислительной математики и математической физики. 1961. Т. 1. № 2. С. 267–279.
10. Klein B., Müller B., Kummer F., Oberlack M. A high-order discontinuous Galerkin solver for low Mach number flows // International Journal for Numerical Methods in Fluids. 2015.
11. Пескова Е.Е., Снытников В.Н., Жалнин Р.В. Вычислительный алгоритм для изучения внутренних ламинарных потоков многокомпонентного газа с разномасштабными химическими процессами // Компьютерные исследования и моделирование. 2023. Т. 15. № 5. С. 1169–1187.
12. Shu C.W. Essentially non-oscillatory and weighted essentially non-oscillatory schemes for hyperbolic conservation laws // ICASE Report. 1997. № 97–65. P. 79.
13. Флетчер К. Вычислительные методы в динамике жидкости. М.: Мир, 1991.
14. Снытников В.Н., Снытников В.Н., Масюк Н.С., Маркелова Т.В., Пармон В.Н. Стенд лазерного катализа // Приборы и техника эксперимента. 2021. № 3. С. 129–137.

MATHEMATICAL MODELING OF NONSTATIONARY PROBLEMS OF METHANE'S LASER THERMOCHEMISTRY IN THE PRESENCE OF CATALYTIC NANOPARTICLES

E. E. Peskova^a

^aFederal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “National Research Ogarev Mordovia State University”, Saransk, Russian Federation

Presented by Academician of the RAS B.N. Chetverushkin

The article states the computational algorithm based on the finite volume method with splitting by physical processes for modeling non-stationary problems of laser thermochemistry with catalytic nanoparticles in subsonic gas flows. Two-phase flows in a heated pipe with laser radiation and radical kinetics of non-oxidative methane conversion are simulated. It is shown that the conversion of methane is more than 60 % with the predominant formation of ethylene and hydrogen at the outlet of the pipe.

Keywords: mathematical modeling, subsonic flows, two-phase medium, chemical reactions, laser radiation