Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва»

На правах рукописи

### Пескова Елизавета Евгеньевна

# Математическое моделирование процессов лазерной термохимии

Специальность 1.2.2. – Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

> Научный консультант член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук, профессор Тишкин Владимир Фёдорович

# Оглавление

### Введение

1 Математическая модель				
	1.1	Основные уравнения модели	29	
	1.2	Условие на дивергенцию вектора скорости	31	
	1.3	Система уравнений реакционно-активной газопылевой двух-		
		фазной среды с лазерным излучением	33	
	1.4	Коэффициенты переноса и теплофизические свойства смеси		
	1.5	Уравнения для твердой фазы	37	
	1.6	равнения для твердой фазы		
		частиц	38	
	1.7	Гетерогенно-гомогенные реакции	41	
	1.8	Лазерное излучение	43	
	1.9	Основные параметры модели	45	
		1.9.1 Константы модели	45	
		1.9.2 Размерные параметры модели	46	
	1.10	Безразмерные параметры модели	47	
<b>2</b>	Выч	ислительный алгоритм	51	
	2.1	Расчетная сетка	51	
	2.2	Вычислительный алгоритм на основе метода расщепления по		
		2 Вычислительный алгоритм на основе метода расщепления по физическим процессам		
	2.3	Начальные и граничные условия	53	
	2.4	Дискретизация по времени	55	

	2.5	Интегрирование уравнения для интенсивности лазерного излу-				
		чения	55			
	2.6	Интегрирование уравнения для температуры частиц	56			
	2.7	Методы решения системы уравнений химической кинетики	57			
	2.8	Интегрирование газодинамических уравнений	58			
	2.9	Методы вычисления дискретных потоков	60			
	2.10	Методика расчета газодинамических параметров	61			
	2.11	Расчет температуры газа	64			
	2.12	Уравнение Пуассона	64			
	2.13	Схема локальных итераций	65			
		2.13.1 Интегрирование газодинамических уравнений	65			
		2.13.2 Алгоритм нахождения итерационных параметров	68			
	2.14	Параллельный вычислительный алгоритм	69			
3	Bep	Верификация и валидация алгоритмов				
	- 3.1 Алгоритмы решения уравнений химической					
	3.1	Алгоритмы решения уравнений химической				
	3.1	Алгоритмы решения уравнений химической кинетики	78			
	3.1 3.2	Алгоритмы решения уравнений химической кинетики	78			
	3.1 3.2	Алгоритмы решения уравнений химической кинетики	78 79			
	<ul><li>3.1</li><li>3.2</li><li>3.3</li></ul>	Алгоритмы решения уравнений химической кинетики	78 79 81			
	3.1 3.2 3.3	Алгоритмы решения уравнений химической         кинетики	78 79 81 81			
	3.1 3.2 3.3	Алгоритмы решения уравнений химической         кинетики	78 79 81 81 83			
	<ul><li>3.1</li><li>3.2</li><li>3.3</li></ul>	Алгоритмы решения уравнений химической         кинетики	<ol> <li>78</li> <li>79</li> <li>81</li> <li>83</li> </ol>			
	<ul><li>3.1</li><li>3.2</li><li>3.3</li></ul>	Алгоритмы решения уравнений химической         кинетики	<ol> <li>78</li> <li>79</li> <li>81</li> <li>83</li> <li>86</li> </ol>			
	<ul><li>3.1</li><li>3.2</li><li>3.3</li></ul>	Алгоритмы решения уравнений химической кинетики	<ol> <li>78</li> <li>79</li> <li>81</li> <li>83</li> <li>86</li> </ol>			

	3.4	Сравн	иение с экспериментальными данными	95
		3.4.1	Пиролиз этана	96
		3.4.2	Пиролиз пропана	98
	3.5	Роль і	геометрического фактора	99
		3.5.1	Постановка задачи	99
		3.5.2	Сравнение и анализ двух расчетных геометрий	100
	3.6	Схема	а локальных итераций	101
		3.6.1	Решение одномерного неоднородного уравнения	101
		3.6.2	Решение одномерных уравнений с радикальной кинети-	
			кой углеводородов	102
		3.6.3	Задача конверсии метана в осесимметричной геометрии .	106
4	Исс	ледов	ание газофазных течений с химическими реакциями	I
кой углеводородов			109	
	<b>и</b> ла 4.1	<b>азернь</b> Пирол	<b>ым излучением</b> 1из этана под воздействием лазерного излучения	<b>109</b> 109
	ила 4.1	<b>азернь</b> Пирол 4.1.1	<b>ым излучением</b> пиз этана под воздействием лазерного излучения Постановка задачи	<b>109</b> 109 109
	ила 4.1	азернь Пирол 4.1.1 4.1.2	ым излучением пиз этана под воздействием лазерного излучения Постановка задачи	<ol> <li>109</li> <li>109</li> <li>109</li> <li>110</li> </ol>
	ила 4.1	азернь Пирол 4.1.1 4.1.2 4.1.3	<b>ым излучением</b> пиз этана под воздействием лазерного излучения Постановка задачи	<ol> <li>109</li> <li>109</li> <li>109</li> <li>110</li> </ol>
	ила 4.1	азернь Пирол 4.1.1 4.1.2 4.1.3	<b>ым излучением</b> пиз этана под воздействием лазерного излучения Постановка задачи	<ol> <li>109</li> <li>109</li> <li>110</li> <li>111</li> </ol>
	ила 4.1 4.2	азернь Пирол 4.1.1 4.1.2 4.1.3 Конве	<b>ым излучением</b> пиз этана под воздействием лазерного излучения Постановка задачи	<ol> <li>109</li> <li>109</li> <li>110</li> <li>111</li> <li>112</li> </ol>
	ила 4.1 4.2	азернь Пирол 4.1.1 4.1.2 4.1.3 Конве 4.2.1	<b>ым излучением</b> из этана под воздействием лазерного излучения Постановка задачи	<ol> <li>109</li> <li>109</li> <li>110</li> <li>111</li> <li>112</li> <li>112</li> </ol>
	ила 4.1 4.2	азернь Пирол 4.1.1 4.1.2 4.1.3 Конве 4.2.1 4.2.2	<b>ЗМ ИЗЛУЧЕНИЕМ</b> ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ	<ol> <li>109</li> <li>109</li> <li>110</li> <li>111</li> <li>112</li> <li>112</li> </ol>
	ила 4.1 4.2	азернь Пирол 4.1.1 4.1.2 4.1.3 Конве 4.2.1 4.2.2	ям излучением из этана под воздействием лазерного излучения Постановка задачи	<ul> <li>109</li> <li>109</li> <li>109</li> <li>110</li> <li>111</li> <li>112</li> <li>112</li> <li>113</li> </ul>
	ила 4.1 4.2	азернь Пирол 4.1.1 4.1.2 4.1.3 Конве 4.2.1 4.2.2 4.2.3	ям излучением из этана под воздействием лазерного излучения Постановка задачи	<ol> <li>109</li> <li>109</li> <li>110</li> <li>111</li> <li>112</li> <li>112</li> <li>113</li> <li>114</li> </ol>

5 Исследование двухфазных течений газопылевой среды с хи-

МИЧ	мическими реакциями и лазерным излучением 120				
5.1	.1 Задача в неограниченном пространстве о двухфазном течении				
	газопылевой среды с лазерным излучением. Возможные тепло-				
	вые режимы в среде				
	5.1.1	Постановка задачи	121		
	5.1.2	Расчет тепловых режимов в газопылевой среде с лазер-			
		ным излучением	121		
5.2	Задач	а о двухфазном течении газопылевой среды с химически-			
	ми реа	акциями в круглой трубе с нагретыми стенками	125		
	5.2.1	Постановка задачи	126		
	5.2.2	Газопылевое течение в трубе с химическими реакциями .	127		
	5.2.3	Теплоотдача от стенки трубы к химически активной сред	e129		
	5.2.4	Влияние различных параметров на газопылевое течение	132		
5.3	Задач	а о двухфазном течении газопылевой среды с химически-			
	ми реакциями и лазерным излучением в круглой трубе				
	5.3.1	Постановка задачи	138		
	5.3.2	Газопылевое течение с лазерным излучением	140		
	5.3.3	Теплопередача между стенкой трубы и реакционной га-			
		зопылевой смесью при поглощении лазерного излучения	143		
	5.3.4	Воздействие лазерного излучения разной мощности на			
		конверсию метана	146		
5.4 Задача о двухфазном течении газопылевой среды с		а о двухфазном течении газопылевой среды с лазерным			
	излуч	ением в круглой трубе среднего диаметра	150		
	5.4.1	Постановка задачи	150		
	5.4.2	Газопылевое течение с лазерным излучением	153		

		5.4.3	Теплопередача между стенкой трубы и реакционной га-		
			зопылевой смесью при поглощении лазерного излучения	158	
		5.4.4	Роль интенсивности лазерного излучения	161	
		5.4.5	Действие лазерного излучения разной мощности	164	
	5.5	.5 О расчетах реагирующих смесей с частицами разного диаметра			
	5.6 Результаты главы				
6	Цио	фрова	я модель лабораторного реактора	175	
	6.1	Геоме	трия лабораторного реактора	175	
6.2 Начальные и граничные условия			вные и граничные условия	176	
	6.3	Резул	ьтаты вычислительных экспериментов	178	
		6.3.1	Течение без подвода лазерного излучения	178	
		6.3.2	Воздействие лазерного излучения	181	
	6.4	О вли	янии температуры стенок на лазерную каталитическую		
		конве]	рсию метана	184	
За	аклю	чение		187	
Л:	итер	атура		194	
Приложение А					

## Введение

### Общая характеристика работы

Диссертационное исследование посвящено математическому моделированию в области лазерной термохимии, которая связана с каталитической конверсией метана и других низших алканов в водород и ценные углеводороды под воздействием лазерного излучения. В работе построены математические модели, вычислительные алгоритмы, разработан комплекс программ и решены нестационарные задачи дозвуковых течений двухфазной среды. Изучаемая среда состоит из многокомпонентного газа и каталитических наночастиц. В ней протекают химические реакции и поглощается лазерное излучение.

#### Актуальность работы

Развитие современной энергетики и природопользования показывает, что природный газ остается на ближайшие десятилетия одним из важнейших источников сырья для экономики России. В мире он добывается и потребляется во всё больших объемах. Рациональное использование природного газа, совершенствование ресурсосберегающих и экологически чистых технологий получения из него ценных продуктов остаются важнейшими научными задачами. Среди этих задач на первый план выходит изучение новых способов переработки природного газа в более эффективные виды энергоносителей и химические продукты с высокой добавленной стоимостью. Сложность переработки определяется свойствами химически малоактивного метана, который является основной компонентой природного газа. Неокислительная конверсия метана в ценные углеводороды и водород представляет собой востребованное направление развития газохимии и водородной энергетики. Перспективным подходом к развитию этого важного направления является лазерная каталитическая конверсия метана в газопылевом потоке. Неотъемлемой частью реализации данного подхода выступает математическое моделирование, которое сопровождает научные исследования и разработку технологий от изучения физико-химических основ процесса до создания технических устройств и аппаратов химической промышленности.

Построение и обоснование математических моделей и методов их реализации для описания процессов лазерной термохимии (в частности, внутренних дозвуковых реагирующих газопылевых течений с лазерным излучением) представляет собой первый этап в развитии теоретических основ химической технологии переработки природного газа. Актуальность построения численной модели для задач лазерной термохимии, обуславливающая научную значимость работы, заключается в необходимости выявления механизмов и параметров, влияющих на динамику протекания химических превращений во внутренних потоках газа и частиц: состав газопылевой смеси, способы ввода энергии и т.д. С точки зрения математического моделирования актуальными являются построение, обоснование и валидация новых математических моделей, более полно описывающих дозвуковые газопылевые потоки с поглощением энергии от стенок области и лазерного излучения, и создание экономичных, надежных численных методов для реализации этих моделей, позволяющих повысить точность решения задач и снизить требования к вычислительным ресурсам. Одним из приложений моделей, позволяющих исследовать газопылевые течения, является описание лазерной конверсии предельных уг-

леводородов, имеющих низкую химическую активность, с целью получения ценных углеводородов и водорода. Актуальность лазерной конверсии метана (ЛКМ) как метода получения ценных углеводородов значительно возросла в связи с возможностью получения высокой добавочной стоимости, сокращения энергетических затрат и ослабления требований к материалам реакторов. Метод основан на вводе лазерного излучения в поток газа и каталитически активных наночастиц, которые под воздействием излучения нагреваются, и на их поверхности происходит разложение метана с вылетом в газовую фазу химически активных радикалов и дальнейшим образованием целевых продуктов реакции. Ввиду сложности физико-химических процессов, большого набора параметров проведения ЛКМ, недоступности процесса прямому наблюдению в реакторах конверсии, высокой стоимости проведения серии лабораторных экспериментов оценка технологических параметров при проведении ЛКМ возможна только на основе математического моделирования. В то же время имеющиеся модели дозвуковых реагирующих течений не позволяют наиболее полно описывать особенности протекающих при ЛКМ процессов, и требуются новые более совершенные подходы.

Изучение физико-химических процессов в ламинарном потоке в трубах различного сечения составляет одну из ключевых задач гидро-газодинамики [1–3]. На практике исследуемые потоки часто представлены в виде многокомпонентных смесей веществ с различной молекулярной массой. В этих случаях необходимо детально исследовать массообмен, который возникает по причине конвекции и диффузии. Большой интерес представляют течения с химическими реакциями, с изменением компонентного состава смеси и с его перераспределением, которое может менять теплопроводность реакционной сре-

ды [4]. Течения химически активных сред часто сопровождаются выделением или поглощением энергии, что значительно влияет на характер течения и накладывает новые условия на количественное исследование процессов тепломассопереноса. Для задач химических технологий процессы химической газодинамики, включая их количественное описание в условиях значительного тепловыделения для задач теории горения, подробно рассмотрены во многих работах, в частности, в книге Д.А. Франк-Каменецкого [5]. Дальнейшее усложнение задач ламинарных дозвуковых течений многокомпонентной среды потребовало для своего решения привлечения методов численного моделирования.

Построение математических моделей и численных схем для решения задач дозвуковых ламинарных потоков обсуждалось в [6,7]. Особенности численного моделирования таких течений связаны с существенным преобладанием скорости акустических возмущений над скоростью потока, с малым изменением давления и с изменением плотности при изменении объема или температуры смеси. В работах [8,9] для описания дозвуковых течений разработана модификация уравнений Навье-Стокса в приближении малых чисел Маха, в основе которой лежит модель горения с малыми числами Маха [8], скорректированная с использованием средств асимптотического анализа [9]. Вычислительные алгоритмы для исследования дозвуковых многокомпонентных потоков с химическими экзотермическими реакциями и результаты численного моделирования окислительных процессов в среде с узкими зонами горения были представлены в [10–13]. В представленных работах процессы тепло-массопереноса исследованы для однофазных сред, гетерогенной составляющей, как правило, служит каталитически инертная стенка области.

Изучение воздействия лазерного излучения на различные, в том числе химически активные среды, лежит в основе создания новых перспективных технологий во многих областях науки и техники. Подобное воздействие лазерного излучения сопровождается возникновением термодинамической неравновесности, усилением процессов тепло-массопереноса с возникновением локальных изменений температуры и состава смеси, расширением области диффузионных процессов [14, 15]. Лазерный равновесный нагрев газа приводит к тем же химическим превращениям, что и равновесный нагрев любым другим способом [16,17]. Основное внимание в исследованиях по лазерной термохимии было направлено на селективное возбуждение лазерным излучением колебательных степеней свободы реагентов и, посредством такого возбуждения, на управление химическими реакциями. Однако этот подход осуществим при низких давлениях реагентов, когда тепловая столкновительная релаксация не успевает произойти. При атмосферном давлении химические процессы исключают многофотонное поглощение энергии [18]. В зависимости от интенсивности излучения и состояния среды фотохимический механизм химических превращений может меняться под действием лазера на тепловой механизм. Сложность проблемы состоит в том, что при низких мощностях и интенсивностях явления идут как фотохимические, хотя потоки энергии тепловые [19]. Сложные нелинейные режимы в проточной трубе могут возникать уже при поглощении лазерного излучения в гомогенной среде с химическими реакциями. В частности, могут возникать незатухающие колебания концентраций продуктов [14] и бегущие волны [20]. Математическое моделирование задач лазерной термохимии было начато Ахромеевой Т.С., Курдюмовым С.П., Малинецким Г.Г., Самарским А.А. и другими исследователями в конце 80-х

годов прошлого столетия [21], которые оценили сложность задач с формированием структур, хаосом, обострением при нелинейности, нестационарности. Современные потребности химической индустрии в малотоннажной переработке метана и других легких углеводородов вызвали новый интерес к лазерной термохимии с использованием излучения CO2 лазеров для интенсификации процессов газофазного пиролиза [22]. В математических моделях, помимо радикальных реакций с возможным автокатализом и нелинейных эффектов при поглощении излучения, необходимо учесть нагрев от стенок, теплопроводность и диффузию многочисленных компонентов реакционной среды, а также другие нелинейные по температуре процессы. Локальный нагрев газа при поглощении излучения может привести к возникновению сверхравновесных концентраций радикалов, которые ускорят реакции вне областей своего зарождения. Нелинейные процессы в реакционной среде часто приводят к возникновению пространственных диссипативных структур и диффузионного хаоса [21].

Современное состояние исследований по конверсии метана в ценные продукты приведено в обзорах [23–27]. В первом из них рассмотрены многочисленные методы переработки метана в низшие олефины и водород с первичной активацией метана путем окислительной конденсации с дальнейшим термокаталитическом расщеплением через синтез-газ и хлорирование. В [24] представлен обзор последних технологических решений по конверсии природного газа и отмечена важность процесса с точки зрения получения водорода как целевого продукта. Работа [25] посвящена обзору технологии окислительной конверсии метана в синтез-газ, водород и оксигенаты. Оценка источников по конверсии метана несомненно подводит к идее о целесообразности неокислительной конверсии метана [28–31]. Это избавляет от дополнительных затрат для ликвидации вредных продуктов горения (монооксида и диоксида углерода) и повышает продуктивность процесса переработки. Получить углеводороды и водород из метана путем неокислительной конверсии можно лишь при температурах выше 1200°С или в присутствии активного катализатора. В работе [32] представлены результаты по неокислительной газофазной конверсии метана с максимальной конверсией 45% при температурах выше 1150°С, что доказывает низкую энергоэффективность данного подхода, несмотря на высокие селективности по С2-углеводородам. Применение катализаторов в пиролизных реакторах позволяет преобразовывать метан в ценные углеводороды, ароматические соединения и водород при более низких температурах среды [33-39], однако это требует соблюдения баланса между поверхностью катализатора и газофазной реакцией с целью увеличения выхода углеводородов, а не кокса. Это требует большого набора экспериментальных исследований. В работе Guo X. [35] представлен синтезированный авторами катализатор и приведены данные с конверсией метана 48% при 1090°С в этилен. бензол и нафталин с селективностями 46%, 30%, 24% соответственно. Данный результат по конверсии является лидирующим, однако, при понижении температуры до 950°С конверсия на этом катализаторе падает до 9%. Исходя из вышесказанного, вопрос переработки природного газа с целью рационального использования природных ресурсов остается открытым.

Таким образом, задача построения математических моделей и вычислительных алгоритмов для детального исследования процессов лазерной термохимии (в частности, лазерной каталитической конверсии метана), а также их обоснование на основе экспериментальных данных, средств вычислительной математики и аналитических решений, является актуальной и до настоящего момента нерешенной.

Диссертационная работа направлена на рациональное использование природного газа, что соответствует «Приоритетным направлениям научнотехнологического развития Российской Федерации», которые были утверждены Указом Президента Российской Федерации от 18.06.2024 № 529, в пункте «п.7. Адаптация к изменениям климата, сохранение и рациональное использование природных ресурсов». Задача моделирования лазерной каталитической конверсии метана отвечает «Перечню важнейших наукоемких технологий» (п.20. Экологически чистые технологии эффективной добычи и глубокой переработки стратегических и дефицитных видов полезных ископаемых) в части глубокой переработки природного газа как одного из стратегических видов полезных ископаемых.

Целью диссертации является разработка численных моделей для задач лазерной термохимии газа в присутствии каталитических наночастиц. Исследование на основе построенных численных моделей процессов пиролиза легких алканов и лазерной конверсии метана.

В ходе достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

 Разработать математическую модель дозвуковых двухфазных газопылевых течений для задачи лазерной каталитической конверсии метана, включающую кинетику радикально-цепных реакций, многокомпонентную диффузию, теплопроводность и вязкость, наличие каталитических наночастиц, лазерного излучения, поглощаемого компонентами смеси и твердой фазой.

- 2. Разработать вычислительный алгоритм для решения полной системы уравнений из п.1 в рамках единой алгоритмической базы, обеспечивающей преемственность вычислительных алгоритмов для частных задач по данным.
- Провести верификацию и валидацию каждого используемого численного метода и вычислительного алгоритма в целом средствами вычислительной математики, сравнением с экспериментальными данными и аналитическими решениями.
- 4. Разработать комплекс программ с использованием технологий параллельных вычислений.
- 5. Исследовать процесс пиролиза легких алканов (в частности, этана) при различных параметрах течения среды с помощью созданного комплекса.
- 6. Исследовать процесс конверсии метана под воздействием лазерного излучения без каталитических частиц при различных параметрах течения среды (влияние мощности и интенсивности излучения, массовой доли этилена в исходной смеси).
- 7. Исследовать процесс конверсии метана в присутствии каталитических наночастиц в прямой обогреваемой трубе круглого сечения: влияние температуры стенок, концентрации частиц, скорости ламинарного потока и прочих параметров.
- Изучить влияние лазерного излучения разной мощности и интенсивности на процесс конверсии метана, в том числе возникающие тепловые режимы.

 На основе полученных решений разработать цифровую модель реактора лазерной конверсии метана в присутствии каталитических наночастиц для создания экспериментального реактора.

Методы исследования. Основные результаты диссертации получены с применением современных методов математического моделирования, вычислительной математики, теории дифференциальных уравнений. Описание течения газопылевой среды проведено с помощью решения многокомпонентных уравнений Навье-Стокса в приближении малых чисел Маха, дополненных уравнениями переноса частиц, обыкновенным дифференциальным уравнением для интенсивности лазерного излучения и температуры частиц. Решение системы уравнений проводится методом конечных объемов. Методы решения систем обыкновенных дифференциальных уравнений использованы для решения уравнений химической кинетики, а так же для решения нелинейных дифференциальных уравнений для переноса излучения и температуры наночастиц. Численные методы решения уравнений эллиптического типа применены для расчета давления в области. Вычислительный эксперимент как метод исследования использован для установления физикохимических особенностей процессов, сопровождающих лазерную конверсию метана, и областей применимости математической модели. Для программной реализации использован язык С++ и средство создания параллельных программ на основе МРІ.

На защиту выносятся следующие результаты, которые относятся к четырём пунктам (1, 2, 3, 8) паспорта специальности 1.2.2. – Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ, физикоматематические науки.

1. Математическая модель потока газопылевой среды для лазерной каталитической конверсии метана. Система уравнений описывает существенно дозвуковые течения (M << 1) с изменением объема в ходе химических реакций. Математическая модель включает 1) многокомпонентность и многотемпературность среды, 2) обыкновенное дифференциальное уравнение для температуры каталитических наночастиц, 3) систему обыкновенных дифференциальных уравнений химической кинетики, 4) эндотермические эффекты радикально-цепных реакций, 5) поглощение лазерного излучения этиленом и частицами.

2. Вычислительный алгоритм для описания нестационарных процессов лазерной термохимии реагирующего газа и каталитических наночастиц с использованием метода расщепления по физическим процессам, прошедший валидацию и верификацию средствами вычислительной математики, сравнением с экспериментальными и аналитическими решениями.

3. Комплекс программ с применением технологии параллельных вычислений для решения задач течения многокомпонентных газопылевых химически активных сред с лазерным излучением.

4. Решения задач:

а) Результаты моделирования газофазной конверсии метана в обогреваемой трубе круглого сечения. Получено, что 1) процесс разложения метана запускается при температурах стенок выше 1370 К с конверсией около 50%,
2) дополнительный ввод энергии посредством лазерного излучения мощности выше 32 Вт увеличивает конверсию более, чем в 1.5-2 раза, 3) при пониженных температурах стенок 1100-1200 К, мощности излучения выше 64 Вт и наличии в исходной смеси этилена, поглощающего лазерное излучение, в количестве более 2% можно получить конверсию метана выше 30%.

б) Результаты моделирования конверсии метана в обогреваемой трубе круглого сечения в присутствии каталитических наночастиц. Определено, что конверсия метана может осуществляться при 1) энергии активации метана на наночастицах ниже 170 кДж/моль, 2) характерном диаметре частиц около 10 нм, их концентрации порядка 10<sup>19</sup> м<sup>-3</sup>, 3) температуре стенок выше 1073 К. Число Нуссельта при течении в круглой трубе газопылевого потока с эндотермическими реакциями имеет значения 6.03 ÷ 6.85 при изменении чисел Рейнольдса 9.7 ÷ 40.6.

в) Результаты моделирования конверсии метана в присутствии каталитических наночастиц в обогреваемой трубе круглого сечения под воздействие ем лазерного излучения. Найдено, что воздействие CO2 лазерного излучения увеличивает конверсию метана. Определено, что при мощности CO2 лазерного излучения выше 30 Вт конверсия метана в трубе диаметра 20 мм составляет более 65% с преимущественным образованием этилена, а также водорода, ароматических соединений и ацетилена. В результате исследования тепловых процессов получено, что энергия на единицу массы превращенного метана в трубе с излучением 30 Вт расходуется эффективнее почти на 50%. Определено, что при мощности CO2 лазерного излучения выше 30 Вт конверсия метана в трубе диаметра 40 мм составляет более 30% с образованием в первую очередь этилена, а также водорода, ароматических соединений и ацетилена. В результате исследования тепловых процессов получено, что энергия на единицу массы превращенного метана в трубе диаметра 40 мм составляет более 30% с образованием в первую очередь этилена, а также водорода, ароматических соединений и ацетилена. В результате исследования тепловых процессов получено, что энергия на единицу массы превращенного метана в трубе с излучение 30 Вт расходуется эффективнее в 3 раза (па 184%).

г) Цифровая модель экспериментального лабораторного реактора неокислительной конверсии метана, разработанная на основе серии расчетов с использованием представленной численной модели. Получено, что в реакторе длины 600 мм и диаметра 20 мм конверсия метана может достигать 65% при следующих условиях: мощность лазерного излучения 30 Вт, расход смеси 10 л/ч, температура стенок 1173 К, радиус наночастиц  $5 \cdot 10^{-9}$  м, концентрация наночастиц  $1.2 \cdot 10^{18}$  м<sup>-3</sup>.

Таким образом, в соответствии с паспортом специальности 1.2.2 в диссертации представлены оригинальные результаты одновременно из четырех областей исследований.

Научная новизна выносимых на защиту результатов заключается в следующем.

Впервые разработана математическая модель, которая включает: 1) одновременное рассмотрение реагирующего газа и каталитических наночастиц с собственной температурой во внутренних дозвуковых течениях, 2) наличие гетерогенно-гомогенных реакций, сопровождающихся изменением объема, 3) значительное энергопоглощение от стенок и лазерного излучения. Существующие в настоящее время модели дозвуковых реагирующих течений способны рассчитывать однофазные течения с выделением энергии, гетерогенной составляющей выступает химически инертная стенка области.

Впервые разработан вычислительный алгоритм для решения задач лазерной термохимии газа в присутствии каталитических наночастиц в рамках предложенной численной модели. Алгоритм основан на схеме расщепления по физическим процессам и включает протестированные численные методы повышенного порядка точности: метод Радо 5-го порядка точности для решения уравнений химической кинетики, уравнений для лазерного излучения и температуры частиц, схему Русанова с модификацией стабилизирующего члена потока для дозвуковых течений и реконструкцию примитивных переменных на границе ячеек WENO схемой 5-го порядка для расчета конвективных потоков, схему локальных итераций для диффузионных потоков.

Новые модели и алгоритмы реализованы в виде комплекса программ для моделирования дозвуковых газопылевых химически активных сред с лазерным излучением. В нем открыта возможность включения больших кинетических схем химических реакций, а также выбор учета тех или иных процессов (наличие каталитических частиц, лазерного излучения).

На основе разработанного комплекса программ впервые проведено многокритериальное исследование процесса неокислительной конверсии метана под воздействием лазерного излучения в присутствии каталитических наночастиц. Определены условия, при которых возможно получение конверсии метана выше 60% с образованием водорода и ценных углеводородов. Впервые исследованы тепловые режимы, возникающие во внутренних двухфазных газопылевых потоках с эндотермическими химическими реакциями и лазерным излучением, численно показано значительное энергопоглощение в изучаемых процессах.

Разработана цифровая модель лабораторной установки неокислительной лазерной конверсии метана в водород, этилен, ацетилен и ароматические соединения при умеренных температурах среды. Полученная в результате исследования степень конверсии превышает 65%, что является практически значимым результатом. Ранее авторами (Guo X. et al., Science, 2014 [35]) в

реакторах неокислительной конверсии метана с неподвижным слоем катализатора была получена конверсия 48% при температурах 1363 К и 9% при 1223 К.

Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечивается использованием в качестве основы математической и численной модели фундаментальных законов сохранения массы, импульса и энергии, выбором теоретически обоснованных численных методов. Достоверность результатов вычислительных экспериментов обеспечивается их хорошим согласованием с аналитическими решениями для частных задач, экспериментальными данными и расчетами других исследователей для течений без лазерного излучения и каталитических наночастиц, экспертными оценками сотрудников Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

Теоретическая значимость диссертационной работы состоит в создании математической модели двухфазной газопылевой многотемпературной среды с эндотермическим химическим процессом, который зависит от поглощаемого средой лазерного излучения. Разработанные для данной математической модели вычислительные алгоритмы и комплекс программ позволяют получать теоретические знания о внутренних химически активных течениях газа и наночастиц в присутствии лазерного излучения. Проведенное многокритериальное исследование процесса неокислительной конверсии метана в присутствии каталитических наночастиц позволяет теоретически рассчитывать условия воздействия лазерного излучения, при которых осуществляется конверсия метана выше 60% с образованием водорода и ценных углеводородов.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в возможности применения ее результатов (моделей, алгоритмов и программ) к решению крупной научно-прикладной задачи – пиролиза легких алканов и лазерной каталитической конверсии метана. Направление обладает большим потенциалом развития – разработка новых перспективных технологий для переработки природного газа в водород и ценные углеводороды с получением высокой добавочной стоимости. Результаты, полученные в ходе диссертационного исследования, используются для создания лабораторной экспериментальной установки и планирования экспериментов лазерной конверсии метана в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

#### Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на семинарах, российских и международных конференциях:

- VI Всероссийская научная конференция с элементами школы молодых ученых «Теплофизика и физическая гидродинамика», 22-29 августа 2021 г., СевГУ, Севастополь, Россия.
- V Международная конференция «Суперкомпьютерные технологии математического моделирования» (СКТеММ'22), 27-30 июня 2022 г., МИАН, Москва, Россия.
- 3. Х Международная научная молодежная школа-семинар «Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ» имени

Е.В. Воскресенского, 14-18 июля 2022 г., МГУ им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия.

- 4. XXI Международная конференция по методам аэрофизических исследований, 08-14 августа 2022 г., Академгородок, Новосибирск, Россия.
- 5. Международная научная конференция «Уфимская осенняя математическая школа», 28 сентября-1 октября 2022 г., БашГУ, Уфа, Россия.
- Всероссийская научная конференция с международным участием «Параллельные вычислительные технологии (ПаВТ) 2023», 28-30 марта 2023, Университет ИТМО, г. Санкт-Петербург, Россия.
- 7. Семинар «Высокопроизводительные вычисления» на базе ССКЦ, кафедры Вычислительных систем НГУ и Центра Компетенции по высокопроизводительным вычислениям СО РАН - Intel, 4 мая 2023, ИВМиМГ СО РАН, Новосибирск, Россия.
- XVI Международная научная конференция «Дифференциальные уравнения и их приложения в математическом моделировании», 17-20 августа 2023 г., МГУ им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия.
- Семинар «Математическое моделирование», 28 сентября 2023 г., ИПМ им. М.В. Келдыша РАН, Москва, Россия.
- XXV Международная конференция по химическим реакторам ХимРеактор-25, 8–13 октября 2023 г., Тюменский ТЕХНОПАРК, Тюмень, Россия.
- 11. Международная конференция и молодежная школа «Математическое моделирование и суперкомпьютерные технологии», 13-16 ноября 2023 г.,

ННГУ, Нижний Новгород, Россия.

- 12. 14-ая международная конференция школа молодых ученых «Волны и вихри в сложных средах», 28 ноября-1 декабря 2023 г., ИПМех РАН, Москва, Россия.
- Всероссийская научная конференция с международным участием «Параллельные вычислительные технологии (ПаВТ) 2024», 2-4 апреля 2024 г., ЮУрГУ, Челябинск, Россия.
- XIX Международная конференция «Супервычисления и математическое моделирование», 20-24 мая 2024 г., ВНИИЭФ, Саров, Россия.
- 15. XI Международная научная молодежная школа-семинар «Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ» имени Е.В. Воскресенского, 26-28 июля 2024 г., МГУ им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия.
- Всероссийская конференция с международным участием «XL Сибирский теплофизический семинар», 20-23 августа 2024 г., Институт теплофизики СО РАН, Новосибирск, Россия.
- 17. Семинар отдела гетерогенного катализа, 21 августа 2024 г., Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия.

#### Реализация и внедрение результатов работы

Исследования выполнялись в рамках

• научной работы автора в Национальном исследовательском Мордовском государственном университете им. Н. П. Огарёва

- работы в отделе гетерогенного катализа (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, грант РНФ № 21-19-00429 2021-2023 г.)
- проектов РНФ № 23-21-00202 (рук. Пескова Е.Е.), РФФИ № 18-31-00102
   мол а (рук. Масягин В.Ф.)

Разрабатываемый комплекс программ для численного моделирования лазерной каталитической конверсии метана используется в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН для планирования лабораторных экспериментов.

#### Публикации

Материалы диссертации полно представлены в 16 печатных работах [40–55], получено 2 свидетельства о государственной регистрации программы [56, 57]. Из публикаций в периодических изданиях 13 работ опубликованы в изданиях, рекомендованных ВАК для представления основных научных результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора наук [40–43, 45–47, 49, 50, 52–55], 3 работы в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международной базе данных Scopus [44, 48, 51].

Автор имеет 3 единоличные публикации [44,48,53]. Вклад автора в совместные работы заключался в разработке математической модели [40,45]; численного метода решения задачи [40–42, 45, 49, 51, 52]; написании программного кода [43,45–47,49,50,52,54,55]; анализе результатов [40–43,45–47,49–51,54,55].

Автор выражает искреннюю благодарность всем соавторам и коллегам за сотрудничество. Автор благодарит научного консультанта членакорреспондента РАН Тишкина В.Ф. за обсуждение численных методов моделирования дозвуковых течений и помощь в подготовке диссертации; Снытникова В.Н. за проведение совместных исследований; Губайдуллина И.М., Жалнина Р.В., Язовцеву О.С., Масягина В.Ф., Лашину Е.А., Стояновскую О.П. как соавторов ряда статей.

#### Краткое содержание работы

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы, приложения.

В первой главе формулируется и обсуждается предлагаемая в работе математическая модель дозвуковых газопылевых потоков с химическими реакциями и лазерным излучением. Математическая модель разработана на основе системы уравнений Навье-Стокса в приближении малых чисел Маха [8–10] и расширена на учет двухфазной среды с химическими реакциями в газе и на поверхности частиц и лазерного излучения [45]. Система уравнений включает уравнения переноса массы компонент газовой смеси и пылевых частиц, уравнение переноса импульса, уравнение для энтальпии газа и частиц. Для замыкания система дополнена условием на дивергенцию вектора скорости, уравнением состояния газовой смеси, выражениями для температуры твердой фазы и интенсивности лазерного излучения, источниковыми членами, отвечающими за изменение компонентов смеси в ходе химических реакций. Приведены выражения для коэффициентов переноса (коэффициент диффузии, вязкости, теплопроводности) и теплофизических свойств смеси (теплоемкость, энтальпия). Полученная модель дополнена начальными и граничными условиями (условия втекания и вытекания потока, условие на твердой стенке). Представлено обоснование использования данной модели для решаемых задач, приведены размерные и безразмерные параметры модели.

Во второй главе диссертации приведен обзор вычислительных алгоритмов, примененных для решения частных задач и полной системы уравнений. Вы-

числительный алгоритм для задачи в целом строится на основе метода расщепления по физическим процессам. Рассматриваются вопросы дискретизации по времени системы уравнений, численного решения ОДУ для интенсивности излучения и температуры частиц, методы решения уравнений химической кинетики, методы нахождения дискретных потоков, решение уравнения Пуассона. Описан адаптированный под дозвуковые реагирующие потоки метод локальных итераций для расчета диффузионной части модели. Приводится описание созданного автором программного комплекса и анализ параллельного алгоритма на основе технологии MPI.

В третьей главе проведено тестирование каждого из основных численных алгоритмов, используемых в работе. В частности, проведены исследования метода Н.Н. Калиткина и метода Радо для решения уравнений химической кинетики. Проанализировано применение WENO схем к моделированию вязких течений. Проведена верификация и валидация всего вычислительного алгоритма на аналитических решениях, сравнением с экспериментальными данными. Исследовано применение схемы локальных итераций к моделированию дозвуковых реагирующих потоков, показана сходимость разработанного алгоритма на последовательности сгущающихся сеток и значительный выигрыш во времени выполнения программы.

В четвертой главе проведено исследование газофазных реагирующих течений под воздействием лазерного излучения для процессов пиролиза этана и конверсии метана. Показано, что лазерное излучение интенсифицирует химические процессы в трубах с разложением этана и метана и получением водорода и ценных углеводородов.

В пятой главе проведены вычислительные эксперименты для двухфазных

газопылевых течений. Найдены возникающие одно- и двухтемпературные режимы исследуемых потоков. Детально исследованы газопылевые течения в прямой осесимметричной трубе с нагретыми стенками, проведены многопараметрические расчеты для выявления параметров проведения лабораторных экспериментов с целью увеличения конверсии метана. Рассмотрен режим с подводом лазерного излучения в газопылевую смесь. Показано, что лазерное излучение интенсифицирует химические реакции на поверхности частиц и в газовой фазе с конверсией метана выше 60%. Приведены результаты исследований тепловых процессов по длине трубы.

В шестой главе представлена цифровая модель реактора лазерной конверсии метана выше 65% с преимущественным получением ароматических соединений, водорода и ценных углеводородов.

В заключении диссертации в сжатом виде формулируются основные результаты работы и направление дальнейших исследований.

В последней части диссертации приведены список литературы и приложение. В приложении приведены схемы кинетических реакций, теплофизические свойства газовых компонент смеси.

# Глава 1. Математическая модель

### 1.1 Основные уравнения модели

На основе системы уравнений Навье-Стокса в приближении малых чисел Маха [8–10] разработана система уравнений вязкой газопылевой двухфазной среды с учетом химических реакций и лазерного излучения [45]:

$$\frac{\partial \rho_{\rm g} Y_m}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_{\rm g} Y_m \vec{v}) = -\nabla \cdot \vec{J}_m + R_m, \quad m = \overline{1, M}, \tag{1.1}$$

$$\frac{\partial \rho_d}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_d \vec{v}) = 0, \quad d = \overline{1, N}, \tag{1.2}$$

$$\frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) + \nabla \pi = \nabla \cdot \overline{\overline{\tau}}, \qquad (1.3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_{\rm g}h_{\rm g} + \sum_{d}\rho_{d}h_{d}) + \nabla \cdot ((\rho_{\rm g}h_{\rm g} + \sum_{d}\rho_{d}h_{d})\vec{v}) = -\nabla \cdot \vec{q} + (n_{\rm g}\alpha + \sum_{d}n_{d}\alpha_{d})F - \sum_{d}4\pi s_{d}^{2}n_{d}\sigma(T_{d}^{4} - T_{\rm g}^{4}). \quad (1.4)$$

Здесь  $\rho_{\rm g}$  – 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,  $\rho_d$  – плотность частицы, N – количество фракций частиц,  $\rho = \rho_{\rm g} + \sum_{d=1}^{N} \rho_d$  – суммарная плотность газа и частиц,  $\pi = p_{\rm g} - p_0$  – динамическая составляющая давления,  $p_{\rm g}$  – давление,  $p_0$  – давление, постоянное в области,  $\overline{\tau}$  – тензор вязких напряжений,  $h_{\rm g}$  – энтальпия газа,  $h_d$  – энтальпия каждой фракции частиц,  $\vec{q}$  — вектор потока тепла,  $n_{\rm g}$  – средняя концентрация молекул поглощающего газа (к примеру, этилена для излучения CO2 лазера) в единице объема,  $n_d$  – концентрация частиц пылевой фракции, F – интенсивность излучения,  $\alpha, \alpha_d$  – коэффициенты поглощения газа и частиц соответственно,  $T_{\rm g}$  – температура газа,  $T_d$  – температура частиц пылевой фракции,  $s_d$  – радиус частицы,  $\sigma$  – постоянная Стефана-Больцмана.

При достаточно малых значениях числа Маха давление p может быть представлено в виде  $p = p_0 + \pi$ , где  $p_0$  – термодинамическое давление, постоянное в области,  $\pi$  – динамическая составляющая давления, удовлетворяющая условию  $\pi/p_0 \sim O(M^2)$ . Характер существенно дозвуковых течений (M << 1) позволяет опустить учет диссипативных членов в уравнении энтальпии, вклад диссипативных сил оценивается величиной второго порядка от числа Маха [9]. Однако, даже при таком малом числе Маха, среда не может быть признана несжимаемой, поскольку процесс характеризуется существенными локальными изменениями концентраций и термодинамических характеристик, что является следствием активной генерации радикалов [58].

Выбор энтальпии для уравнения с энергией определен необходимостью расчетов химических реакций для десятков компонент, что позволяет выполнить закон сохранения энергии в случае больших вкладов от значительного числа эндо- и экзотермических реакций и существенно упрощает учет температурных зависимостей термодинамических параметров каждого из веществ.

Для термодинамической составляющей давления записывается уравнение состояния газовой смеси:

$$p_0 = \rho_{\rm g} R T_{\rm g} \sum_m \frac{Y_m}{M_{wm}},\tag{1.5}$$

где  $M_{wm}$  — молекулярная масса m-ой компоненты смеси, R — универсальная газовая постоянная. Выполняются следующие нормировочные соотношения:

$$\sum_{m} Y_{m} = 1, \quad \sum_{m} R_{m} = 0, \quad \sum_{m} \vec{J}_{m} = 0.$$
(1.6)

Энтальпия газовой смеси записывается в виде:

$$h_{\rm g}(T_{\rm g}, Y_m) = \sum_m Y_m h_m(T_{\rm g}),$$
 (1.7)

Энтальпия твердых частиц рассчитывается из выражения:

$$h_d(T_d) = C_{DV} T_d, (1.8)$$

где  $C_{DV}$  – теплоемкость вещества частиц при постоянном объеме.

Вектор диффузионного потока компонента и вектор потока тепла для смеси определяются с использованием модели средних по смеси значений:

$$\vec{J}_m = -\rho_{\rm g} D_{m,mix} \nabla Y_m, \tag{1.9}$$

$$\vec{q} = -\lambda \nabla T_{\rm g} - \sum_{m} h_m \rho_{\rm g} D_{m,mix} \nabla Y_m.$$
(1.10)

Здесь  $\lambda$  — теплопроводность газовой смеси,  $D_{m,mix}$  — средний по смеси коэффициент диффузии *m*-ой компоненты газа.

Тензор вязких напряжений имеет вид:

$$\overline{\overline{\tau}} = \mu \left( \nabla \vec{v} + (\nabla \vec{v})^T \right) - \frac{2}{3} \mu \left( \nabla \cdot \vec{v} \right) I, \qquad (1.11)$$

где  $\mu$  — коэффициент динамической вязкости смеси, I — единичная матрица.

### 1.2 Условие на дивергенцию вектора скорости

Исследуемые течения в областях активных химических превращений характеризуются значительным изменением объема и, следовательно, плотности, что определяет ненулевое значение дивергенции вектора скорости. Для нахождения условия на дивергенцию вектора скорости используются соотношение для термодинамического давления (1.5), уравнение неразрывности в недивергентном виде и уравнение сохранения энергии, записанное относительно температуры [59].

Суммируя покомпонентно уравнения неразрывности для каждой компоненты газа (1.1), получим уравнение неразрывности

$$\frac{\partial \rho_{\rm g}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_{\rm g} \vec{v}) = 0, \qquad (1.12)$$

которое в недивергентном виде представимо как

$$\nabla \cdot (\vec{v}) = -\frac{d}{dt} (\ln \rho_{\rm g}). \tag{1.13}$$

Прологарифмировав уравнение (1.5) и затем продифференцировав результат по переменной *t*, получим:

$$\frac{d}{dt}(\ln \rho_{\rm g}) = -\frac{1}{T_{\rm g}}\frac{dT_{\rm g}}{dt} - \frac{1}{\left(\sum_{m}(Y_{m}/M_{wm})\right)}\sum_{m}\left(\frac{1}{M_{wm}}\frac{dY_{m}}{dt}\right)$$
(1.14)

Промежуточная запись имеет вид:

$$\nabla \cdot (\vec{v}) = \frac{1}{T_{\rm g}} \frac{dT_{\rm g}}{dt} + M_w \sum_m \left(\frac{1}{M_{wm}} \frac{dY_m}{dt}\right) \tag{1.15}$$

Дифференцируем (1.7) по переменной *t*, получим:

$$\frac{dh_{\rm g}}{dt} = \sum_{m} \frac{\partial h_m}{\partial T_{\rm g}} \frac{dT_{\rm g}}{dt} Y_m + \sum_{m} h_m \frac{dY_m}{dt}.$$
(1.16)

Умножая результат на  $\rho_{\rm g}$  с учетом уравнения переноса для каждой компоненты смеси (1.1), выражения для теплоемкости

$$C_p = \sum_m \frac{\partial h_m}{\partial T_g} Y_m \tag{1.17}$$

и уравнения для энтальпии смеси газов

$$\frac{\partial \rho_{\rm g} h_{\rm g}}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\rho_{\rm g} h_{\rm g} \vec{v}\right) = -\nabla \cdot \vec{q} - \sum_{d=1}^{N} \rho_d \frac{C_{\rm p} (T_{\rm g} - T_d)}{\zeta_d} + n_{\rm g} \alpha F, \qquad (1.18)$$

получим альтернативную форму уравнения (1.18), записанного относительно температуры смеси

$$\rho_{\rm g}C_p \frac{dT_{\rm g}}{dt} = -\nabla \cdot \vec{q} - \sum_m h_m \left( R_m - \nabla \cdot \vec{J}_m \right) - \sum_{d=1}^N \rho_d \frac{C_{\rm p}(T_{\rm g} - T_d)}{\zeta_d} + n_{\rm g} \alpha F.$$

$$\tag{1.19}$$

Здесь  $\zeta_d$  – время тепловой релаксации частицы в среде.

Подставляя выражение для полной производной температуры (1.19) в уравнение (1.15) с учетом уравнения (1.1), получим окончательное выражение для дивергентного ограничения (1.13) на вектор скорости [45]:

$$S \equiv \nabla \cdot \vec{v} = \frac{1}{\rho_{\rm g} C_p T_{\rm g}} \left( -\sum_{d=1}^{N} \rho_d \frac{C_{\rm p} (T_{\rm g} - T_d)}{\zeta_d} + n_{\rm g} \alpha F \right) - \frac{1}{\rho_{\rm g} C_p T_{\rm g}} \left( \nabla \cdot \vec{q} \right) + \sum_m \frac{1}{\rho_{\rm g}} \left( \frac{M_w}{M_{wm}} - \frac{h_m}{C_p T_{\rm g}} \right) \left( R_m - \nabla \vec{J_m} \right) \quad (1.20)$$

ИЛИ

$$S \equiv \nabla \cdot \vec{v} = \frac{1}{\rho_{\rm g} C_p T_{\rm g}} \left( -\sum_{d=1}^{N} \rho_d \frac{C_{\rm p} (T_{\rm g} - T_d)}{\zeta_d} + n_{\rm g} \alpha F \right) + \frac{1}{\rho_{\rm g} C_p T_{\rm g}} \left( \nabla \cdot \lambda \nabla T_{\rm g} + \sum_m \rho_{\rm g} D_{m,mix} \nabla Y_m \nabla h_m \right) + \frac{1}{\rho_{\rm g}} \sum_m \frac{M_w}{M_{wm}} \left( \nabla \cdot \rho_{\rm g} D_{m,mix} \nabla Y_m \right) + \frac{1}{\rho_{\rm g}} \sum_m \left( \frac{M_w}{M_{wm}} - \frac{h_m}{C_p T_{\rm g}} \right) R_m.$$
(1.21)

# 1.3 Система уравнений реакционно-активной газопылевой двухфазной среды с лазерным излучением

Основными уравнениями модели являются уравнения переноса массы компонент газовой смеси (1.1) и пылевых частиц (1.2), уравнение переноса импульса (1.3), уравнение для энтальпии газа и частиц (1.4), условие на дивергенцию вектора скорости (1.21) [45]:

Вместе с соотношениями (1.6)–(1.11) они составляют модель, для замыкания которой остается описать коэффициенты переноса для смеси (коэффициент диффузии  $D_{m,mix}$ , вязкость  $\mu$ , теплопроводность  $\lambda$ ); теплофизические свойства смеси (теплоемкость  $C_p$  и энтальпия  $h_m$ ); источниковые члены  $R_m$ , отвечающие за изменение компонентов смеси в ходе химических реакций; выражения для температуры твердой фазы и интенсивности лазерного излучения.

Полученная система уравнений дополняется начальными (состав газа, концентрация частиц, температура газа и частиц, давление, скорость потока или расход) и граничными условиями (условия втекания и вытекания потока, условие на твердой стенке, условие симметрии), подробные выражения для которых будут приведены в главе 2.

# 1.4 Коэффициенты переноса и теплофизические свойства смеси

Средний по смеси коэффициент диффузии рассчитывается по формуле через бинарные коэффициенты диффузии по формуле Уилки [60]:

$$D_{m,mix} = \frac{1 - X_m}{\sum_{l \neq m} X_l / D_{lm}}.$$
 (1.22)

Здесь  $X_m$  – мольная доля m-ой компоненты газа:

$$X_m = \frac{Y_m / M_{wm}}{\sum_l Y_l / M_{wl}}.$$
 (1.23)

Коэффициент диффузии бинарной смеси определяется выражением [61, 62]:

$$D_{lm} = 2,628 \cdot 10^{-7} \frac{\sqrt{\frac{T_g^3 \left(M_{wl} + M_{wm}\right)}{2M_{wl}M_{wm}}}}{p\sigma_{lm}^2 \Omega_D \left(T_D^*\right)}.$$
(1.24)

Здесь p – давление в атмосферах,  $D_{lm}$  – бинарный коэффициент диффузии,  $\sigma_{lm}$  – диаметр сечения соударений,  $\Omega_D(T_D^*)$  – момент от интеграла столкновений частиц сорта l и m, является функцией приведенной температуры [63]:

$$T_D^* = \frac{k_b T_g}{\epsilon_{lm}},\tag{1.25}$$

где  $k_b$  – постоянная Больцмана,  $\epsilon_{lm}$  – глубина потенциальной ямы Леннарда-Джонса (K).

В большинстве случаев параметры потенциальной энергии взаимодействия молекул  $\sigma_{lm}$ ,  $\epsilon_{lm}$  неизвестны, их приближенно вычисляют по формулам [63]:

$$\sigma_{lm} = 0.5(\sigma_l + \sigma_m), \quad \epsilon_{lm} = \sqrt{\epsilon_l \epsilon_m}.$$
(1.26)

Значение интеграла  $\Omega_D(T_D^*)$  определяется согласно табличным данным [63]. В [64] для этой величины приведена аналитическая форма записи:

$$\Omega_D(T_D^*) = \frac{A}{(T_D^*)^B} + \frac{C}{\exp(DT_D^*)} + \frac{E}{\exp(FT_D^*)} + \frac{G}{\exp(HT_D^*)},$$
(1.27)

где A = 1.06036, B = 0.1561, C = 0.1930, D = 0.47635, E = 1.03587, F = 1.52996, G = 1.76474, H = 3.8911.

Для расчета средних по смеси коэффициентов теплопроводности и вязкости используются соотношения:

$$\lambda = \sum_{m} X_m \lambda_m(T_g), \quad \mu = \sum_{m} X_m \mu_m(T_g).$$
(1.28)

Здесь  $\lambda_m(T_{\rm g})$  – коэффициент теплопроводности *m*-ой компоненты газа,  $\mu_m(T_{\rm g})$  – коэффициент вязкости *m*-ой компоненты газа.

Коэффициенты теплопроводности и вязкости *m*-ой компоненты газа задаются в виде многочлена, зависящего от температуры, коэффициенты многочленов приведены в приложении A, таблицы 6.8, 6.9:

$$\lambda_m(T_g) = b_0 + b_1 T_g + b_2 T_g^2, \quad \mu_m(T_g) = d_0 + d_1 T_g + d_2 T_g^2.$$
(1.29)

Для определения энтальпии компоненты *m* используется выражение:

$$h_m(T_{\rm g}) = \int_{T_{ref}}^{T_{\rm g}} C_{pm} \left(T_{\rm g}\right) \, dT_{\rm g} + h_m^0. \tag{1.30}$$

Здесь  $T_{ref} = 293.15K$ ,  $h_m^0$  – энтальпия образования каждой компоненты газа, приведенная в приложении A, таблица 6.7,  $C_{pm}(T_g)$  – удельная теплоемкость каждой компоненты смеси при постоянном давлении, заданная многочленом, аппроксимирующим известные термодинамические табличные данные в нужном интервале температур. Коэффициенты многочлена приведены в приложении A, таблица 6.10:

$$C_{pm}(T_{\rm g}) = a_0 + a_1 T_{\rm g} + a_2 T_{\rm g}^2 + a_3 T_{\rm g}^3.$$
(1.31)
# 1.5 Уравнения для твердой фазы

В потоке реагирующего газа со скоростью газа перемещаются каталитические наночастицы массой  $m_d$  и радиусом  $s_d$ ,  $d = \overline{1, N}$ :

$$m_d = \frac{4}{3}\pi s_d^3 \rho_s, \tag{1.32}$$

где  $\rho_s$  – истинная плотность частицы.

Для определения температуры частиц используется соотношение [65]:

$$\frac{dm_d C_{DV} T_d}{dt} = q_{abs} - q_{rad} - q_{conv} - q_{chem}.$$
(1.33)

Здесь  $q_{abs}$  – поток энергии лазера, поглощенный наночастицей,  $q_{conv}$  – поток энергии в процессе конвективного теплообмена,  $q_{rad}$  – поток энергии теплового излучения с поверхности наночастицы,  $q_{chem}$  – поток энергии в ходе химических реакций.

Нагрев наночастиц лазерным излучением описан формулой:

$$q_{abs} = \alpha_d F. \tag{1.34}$$

Коэффициент поглощения лазерного излучения фракцией пыли  $\alpha_d$  будет конкретизирован ниже в Разделе 1.8.

Мощность конвективного теплообмена:

$$q_{conv} = a\pi \frac{s_d^2}{2} p_{\rm g} c_t \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \left( \frac{T_d}{T_{\rm g}} - 1 \right). \tag{1.35}$$

Здесь  $c_t = \sqrt{8RT_{\rm g}/\pi M_{\rm g}}$  – средняя тепловая скорость молекул газа; a – коэффициент аккомодации (от 0.001 до 1);  $M_{\rm g}$  – молекулярный вес молекул окружающего газа;  $\gamma$  – показатель адиабаты газовой смеси:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_p - R/M_w};\tag{1.36}$$

 $C_p$  — теплоемкость газовой смеси при постоянном давлении:

$$C_p = \sum_{m=1}^{M} Y_m C_{pm}(T_g);$$
(1.37)

 $M_w$  — средняя молекулярная масса газовой смеси:

$$M_{w} = \left(\sum_{m=1}^{M} \frac{Y_{m}}{M_{wm}}\right)^{-1}.$$
 (1.38)

Охлаждение наночастиц излучением описано формулой

$$q_{rad} = 4\pi s_d^2 \sigma \left( T_d^4 - T_g^4 \right).$$
 (1.39)

Тепловая мощность в ходе химической реакции имеет вид:

$$q_{chem} = Q \cdot R_d. \tag{1.40}$$

Здесь Q – тепловой эффект реакции:

$$Q = \sum_{m} \nu_{mk} h_m^0 M_{wm}, \qquad (1.41)$$

 $u_{mk}$  – стехиометрические коэффициенты m-ой компоненты в стадии реакции k, которая протекает на частице.

 $R_d$  – число превращений в единицу времени [45]:

$$R_{d} = \frac{n_{CH_{4}} \alpha \pi s_{d}^{2}}{N_{a}} \sqrt{\frac{8k_{B}T_{g}}{\pi m_{CH_{4}}}} \cdot e^{-E_{k}/RT_{d}}, \qquad (1.42)$$

где  $\alpha = 1$  – константа,  $N_a$  – число Авогадро,  $E_k$  – энергия активации реакции на частице,  $m_{CH_4}$  – масса молекулы метана.

# 1.6 Время тепловой и скоростной релаксации частиц. Агломерация частиц

В работе [45] Стояновской О.П. проведены оценки времени тепловой и скоростной релаксации наночастиц [66, 67]. Получено, что время скоростной релаксации [45] много меньше характерного времени движения смеси на расчетной длине: для диапазона размера частиц 1 ÷ 100 нм и температур 873 ÷ 1500 К время релаксации скорости лежит в диапазоне 10<sup>-8</sup> ÷ 10<sup>-5</sup> с. Также показано, что скорости газа и частиц отличаются менее, чем на тысячную долю процента, что позволяет пренебречь этой разницей при моделировании динамики газопылевой среды и использовать односкоростную модель движения.

Время тепловой релаксации  $10^{-9} \div 10^{-6}$  с при 873 К также оказывается много меньше характерного времени движения смеси на расчетной длине. Однако, априорный переход к однотемпературной модели для газа и частиц не обоснован, поскольку разность между температурами газа и частиц зависит от интенсивности поглощенного частицами лазерного излучения, которое задается извне и может варьироваться в широком диапазоне своих значений. Также, на значения температур частиц и газа могут влиять химические реакции, экзо- и эндотермические, скорость протекания которых прямо зависит в свою очередь от этих температур.

Рассмотрим характерные для наших задач радиусы и концентрации молекул газа метана и наночастиц:  $s_{CH_4} = 2 \cdot 10^{-10}$  м,  $n_{CH_4} = 2 \cdot 10^{25}$  м<sup>-3</sup>,  $s_d = 5 \cdot 10^{-9}$  м,  $n_d = 10^{18}$  м<sup>-3</sup>.

Определим длину свободного пробега молекул газа относительно друг друга

$$\lambda_{CH_4} = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}s_{CH_4}n_{CH_4}} \approx 10^{-7} \text{ M}$$
(1.43)

и расстояние между ними

$$D_{CH_4} = \frac{1}{\sqrt[3]{n_{CH_4}}} \approx 4 \cdot 10^{-9} \text{ M.}$$
(1.44)

При таких параметрах число Кнудсена для газового потока в трубе диаметром 0.02 м  $Kn = 5 \cdot 10^{-6} << 1$ , что определяет среду как сплошную и дает

возможность использования уравнений Навье-Стокса.

Определим длину свободного пробега наночастиц относительно друг друга как

$$\lambda_d = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}s_d n_d} \approx 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$
(1.45)

и расстояние между ними как

$$D_d = \frac{1}{\sqrt[3]{n_d}} \approx 10^{-6} \text{ M.}$$
(1.46)

Расстояние между молекулами газа на порядок превышает их диаметры, сопоставимые отношения получаются для расстояния между наночастицами и их размером. Кроме того, диаметр частиц не превышает длину свободного пробега молекул газа. Следовательно, получаемое число Кнудсена для обтекания частиц потоком газа Kn = 10 >> 1 является основанием для положения, что наночастицы могут быть рассмотрены в математической модели как еще одна тяжелая компонента газа со своей внутренней температурой

Поскольку рассматриваются течения на масштабах, существенно больших, чем длина свободного пробега частиц и расстояние между ними, возникает вопрос объединения частиц в агломераты. Определим время между столкновениями двух частиц:

$$t_d = \frac{\lambda_d}{v_d},\tag{1.47}$$

где  $v_d$  – скорость наночастиц, зависящая от их массы и температуры газа по соотношению

$$v_d = \sqrt{\frac{T_g}{m_d}} \approx 3 \text{ M/c} \tag{1.48}$$

Получим время между столкновениями двух частиц  $t_d \approx 10^{-3}$ , которое на порядки меньше рассматриваемых в работе масштабов времени. Полученная оценка указывает на возможность объединения частиц в агломераты. Однако, на временах в несколько секунд, которые в основном рассматриваются в расчетах диссертации, образованием агломератов в математической модели можно в первом приближении пренебречь по нескольким причинам:

1. Для сфероподобных оксидных частиц вероятность их объединения в димеры в парном столкновении мала в силу их физической природы, а температура частиц свыше 1500 К, требуемая для расплава и спекания, обычно не достигается.

2. Вероятность распада димера или тримера в последующих столкновениях с одиночной частицей весьма высока.

3. В работах [68, 69] показано, что при объединении частиц во фрактальные агломераты их суммарная площадь, доступная для химического взаимодействия с газом, меняется незначительно.

Следовательно, в рассматриваемых условиях агломерация частиц слабо влияет на скорости протекания каталитических химических реакций.

### 1.7 Гетерогенно-гомогенные реакции

Выбор кинетической модели химического процесса является важной задачей при моделировании реагирующих газовых потоков. С одной стороны только подробная схема может описать все особенности сложной реакции, с другой – построение математической модели и вычислительного алгоритма на основе детальной кинетики представляет собой трудоемкую задачу из-за большого количества уравнений, описывающих процессы с существенно различающимися характерными временами. Одна из актуальных задач математического моделирования в химии в настоящее время – разработка компактных схем реакций. Одним из способов разработки компактной схемы является редукция детальной кинетической схемы на основе анализа чувствительности [70], который заключается в построении функционала отклонений расчетных значений компонент при измененной схеме реакции, анализ которого позволяет определить параметры модели, дающие наименьший вклад в химические превращения. Другой способ заключается в использовании метода квазистационарных приближений [71]. В его основе лежит исследование изменения концентрации промежуточных веществ. Если накопление вещества в ходе реакции не существенно, то скорость изменения концентрации можно приравнять к нулю, заменив дифференциальные уравнения на алгебраические. Еще один из основных подходов состоит в выделении отдельных блоков, каждый из которых является детализацией некоторой брутто-реакции. Целесообразность выбора этих блоков связана с необходимостью описания данных конкретных экспериментальных исследований [46].

В рамках настоящего исследования для моделирования процессов пиролиза этана и пропана используются схемы [72, 73]. Для изучения конверсии метана используются компактные схемы в широком диапазоне температур, которые разработаны Лашиной Е.А. в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН и применены к исследованию газовых и газопылевых химически активных потоков в совместных работах [46, 47]. Но даже для компактных кинетических схем число элементарных стадий реакций может достигать значений в несколько десятков и более единиц.

Если реагирующая смесь состоит из *М* компонент, химический процесс можно описать совокупностью *К* элементарных стадий:

$$\sum_{m=1}^{M} \nu'_{mk} B_m \to \sum_{m=1}^{M} \nu''_{mk} B_m, \quad k = 1, ..., K.$$
(1.49)

Здесь  $B_m$  – химические компоненты, участвующие в реакции,  $\nu'_{mk}$ ,  $\nu''_{mk}$  – стехиометрические коэффициенты компонента m в стадии k.

Для представленного химического процесса составляется кинетическая модель, которая описывает динамику плотностей газовых компонент ( $c_m = \rho_{\rm g} Y_m$ , кг/м<sup>3</sup>), участвующих в реакции:

$$\frac{dc_m}{dt} = R_m, \quad m = 1, \dots M.$$
 (1.50)

Скорость образования или расхода *m*-ой компоненты определяется суммированием скоростей по всем *K* элементарным стадиям реакций:

$$R_m = M_{wm} \sum_k \nu_{mk} w_k. \tag{1.51}$$

Здесь  $w_k$  – скорость k-ой стадии:

$$w_k = D_k \sum_{m=1}^{M} (c_m)^{\nu_{mk}}, \qquad (1.52)$$

*D<sub>k</sub>* – константа скорости химической реакции, которая в случае протекания реакции в газовой фазе, определяется из уравнения Аррениуса [74]:

$$D_k = A_k e^{E_k/RT_g},\tag{1.53}$$

а в случае протекания реакции на поверхности твердой фазы, определяется из теории столкновений:

$$D_{k} = \frac{\alpha \pi s_{d}^{2}}{N_{a}} \sqrt{\frac{8k_{B}T_{g}}{\pi m_{CH_{4}}}} \cdot e^{-E_{k}/RT_{d}}, \qquad (1.54)$$

где  $A_k$  – предэкспоненциальный множитель,  $E_k$  – энергия активации стадии реакции (Дж/моль).

### 1.8 Лазерное излучение

Для определения интенсивности лазерного излучения используется выражение:

$$\frac{dF}{dz} + \left(n_{\rm g}\alpha + \sum_{d=1}^{N} n_d\alpha_d\right)F = 0.$$
(1.55)

Для уравнения (1.55) изменения интенсивности излучения в направлении своего распространения (ось z) запишем коэффициент поглощения в случае излучения CO<sub>2</sub> лазера и этилена в газовой смеси [75]:

$$\alpha = \frac{\alpha_0 \exp(-E/k_b T_g)}{1 + F/D}.$$
(1.56)

Здесь  $\alpha_0$  – сечение поглощения излучения вдали от насыщения, D – интенсивность насыщения излучения, E – энергия кванта,  $k_b$  – постоянная Больцмана.

Коэффициент поглощения лазерного излучения фракцией пыли рассчитывается из выражения:

$$\alpha_d = \beta_0 \pi s_d^2, \tag{1.57}$$

β<sub>0</sub> – безразмерное число, зависящее от отношения радиуса частицы к длине волны лазерного излучения и от диэлектрических свойств наночастицы по теории Ми [76]:

$$\beta_0 = 12 \cdot \frac{s_d}{\lambda} \cdot \frac{\epsilon''}{(\epsilon'+2)^2 + \epsilon''^2}.$$
(1.58)

Здесь  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  – действительная и мнимая части показателя преломления вещества наночастицы на длине волны лазерного излучения.

Средняя концентрация молекул поглощающего газа (к примеру, этилена для резонансной моды CO2 лазера на 10.6 мкм) в единице объема рассчитывается из выражения:

$$n_{\rm g} = \frac{p_{\rm g} Y_{C_2 H_4}}{k_b T_{\rm g}}.$$
 (1.59)

Концентрация частиц пылевой фракции

$$n_d = \frac{3\rho_d}{4\rho_{\rm s}\pi s_d^3},\tag{1.60}$$

ρ<sub>s</sub> – истинная плотность частиц пылевой фракции.

### 1.9 Основные параметры модели

#### 1.9.1 Константы модели

Для **газовой фазы** задаются значения энтальпии образования (приложение А, таблица 6.7), молекулярной массы (приложение А, таблица 6.7), параметров Леннарда-Джонса (приложение А, таблица 6.7) и коэффициентов в многочленах для теплопроводности (приложение А, таблица 6.8), вязкости (приложение А, таблица 6.9), теплоемкости (приложение А, таблица 6.10) для каждой компоненты смеси, взятые из [77–79].

Для твердой фазы принимаются следующие значения констант:

- $C_{DV} = 1.06 \cdot 10^3 \, \text{Дж} / \text{кг} \cdot \text{K} \text{удельная теплоемкость вещества частиц}$ при постоянном объеме;
- $\rho_{\rm s} = 3.95 \cdot 10^3 \, {\rm kr/m^3}$  истинная плотность частиц пылевой фракции;
- a = 0.0015 коэффициент тепловой аккомодации;
- $\sigma = 5.6703 \cdot 10^{-8}$  Вт·м<sup>-2</sup>·К<sup>-4</sup> постоянная Стефана-Больцмана.

Для учета поглощения **лазерного излучения** принимаются следующие значения констант:

- $\alpha_0 = 0.76 \cdot 10^{-21} \text{M}^2$  сечение поглощения излучения вдали от насыщения;
- $D = 30 \cdot 10^4 \text{ Br/m}^2$  интенсивность насыщения излучения;
- $E = 0.186 \cdot 10^{-19}$  Дж энергия кванта;
- β<sub>0</sub> = 10<sup>-5</sup> безразмерное число, от которого зависит поглощение излучения фракцией пыли.

#### 1.9.2 Размерные параметры модели

В решаемых задачах нами рассматриваются ламинарные двухфазные реагирующие потоки в лабораторном трубчатом реакторе, разработанном в Институте катализа им. Г.К. Борескова [80].

Задаются характеристики реактора:

- диаметр 0.02 ÷ 0.04 м;
- длина 0.2 ÷ 0.6 м;
- температура стенок реактора  $300 \div 1200$  K.

Для газовой смеси задаются параметры:

- концентрация компонент  $Y_m$ , m = 1, ..., M,  $\sum_m Y_m = 1$ ;
- температура смеси  $T_{\rm g}$  300 ÷ 1200 K;
- скорость потока  $0 \div 0.1$  м/с;
- давление 101325 Па.

Для твердой фазы задаются параметры:

- концентрация частиц  $n_d 10^{18} \div 10^{20}$  м<sup>-3</sup>;
- температура частиц  $T_d 300 \div 1200$  K;
- радиус частиц  $s_d 1 \div 10$  нм;
- число частиц разного сорта 1÷3.

Для лазерного излучения задаются характеристики:

• интенсивность излучения  $F - 1 \cdot 10^5 \div 5.2 \cdot 10^5$  Br / м<sup>2</sup>;

- диаметр луча  $d_{laser}$   $0.004 \div 0.012$  м;
- длина волны 10 мкм.

В результате поглощения лазерного излучения частицами и газом, нагревом смеси от стенок реактора и от химических превращений экспериментально показано, что температура и скорость двухфазной смеси могут находиться в следующих пределах [80]:

- температура 300 ÷ 1500 К;
- скорость потока 0.01÷1 м/с.

### 1.10 Безразмерные параметры модели

В качестве масштабов диаметра, длины, скорости, температуры, давления, молекулярного веса, состава смеси, молекулярной массы, концентрации частиц, диаметра частиц, диаметра лазерного луча, мощность излучения определим некоторые значения этих величин:  $d^0 = 0.02$  м,  $l^0 = 0.5$  м,  $u^0 = 0.1$  м/с,  $T_{\rm g}^0 = T_d^0 = 1000$  К,  $p^0 = 101325$  Па,  $Y_{CH4}^0 = 1$ ,  $M^0 = 0.016$  кг/моль,  $n_d^0 = 10^{18}$  м<sup>-3</sup>,  $d_d^0 = 10$  нм,  $d_{laser}^0 = 0.004$  м,  $W_{laser}^0 = 30$  Вт. В качестве масштабов для физических свойств смеси, ее коэффициентов переноса и скоростей химических реакций принимаем:  $\rho_{\rm g} = 0.2$  кг/м<sup>3</sup>,  $\rho_d = 2 \cdot 10^{-3}$  кг/м<sup>3</sup>,  $C_p^0 = 4562$  Дж/(кг · K),  $\mu^0 = 2.7 \cdot 10^{-5}$  Па · с,  $\lambda^0 = 0.17$  Вт/(м · K). Длина свободного пробега малекул газа относительно друг друга  $\lambda_d^0 = 2.5 \cdot 10^{-3}$  м.

Определив масштаб размерных параметров, можно определить следующий набор безразмерных параметров, характеризующих рассматриваемую модель: • число Маха  $M = \frac{u^0}{\sqrt{\gamma R T^0 / M^0}} = 1.3 \cdot 10^{-4};$ 

• число Рейнольдса 
$$Re = \frac{\rho_{\rm g}^0 u^0 d^0}{\mu^0} = 14$$

• показатель адиабаты 
$$\gamma = \frac{C_p^0}{C_v^0} = 1.13;$$

• число Прандтля 
$$Pr = \frac{C_p^0 \mu^0}{\lambda^0} = 0.73;$$

- число Пекле  $Pe = Pr \cdot Re = 10.3;$
- число Кнудсена для газовой фазы в трубе  $Kn_{\rm g} = \frac{\lambda_{\rm g}^0}{d^0} = 5 \cdot 10^{-6};$
- число Кнудсена для твердой фазы в трубе  $Kn_d = \frac{\lambda_d^0}{d^0} = 0.125;$
- число Кнудсена для молекул газа относительно твердой фазы  $Kn_{\rm g}^d = \frac{\lambda_{\rm g}^0}{d_{\rm g}^0} = 10;$
- отношение плотностей газовой и твердой фазы  $\frac{\rho_d}{\rho_{\rm g}} \approx 10^{-2}$ ;
- отношение длины теплопроводности по газу к радиусу трубы  $\frac{L_{\lambda}}{0.5 \cdot d^0} \approx \frac{\sqrt{\lambda_T \cdot t}}{0.5 \cdot d^0} \approx \frac{0.03}{0.01} > 1 \ (\lambda_T коэффициент температуропроводности по газу, <math>t = l^0/u^0$  характерное время прохождения молекулы газа по трубе);
- отношение длины диффузии атома водорода в газе к радиусу трубы  $\frac{L_{D_H}}{0.5 \cdot d^0} \approx \frac{\sqrt{D_H \cdot t}}{0.5 \cdot d^0} \approx \frac{0.067}{0.01} > 1 \ (D_H коэффициент диффузии атома водорода в газе).$

Полученные значения чисел Маха и Рейнольдса соответствуют ламинарному существенно дозвуковому течению газовой смеси. Для малых чисел Маха течения можно описывать в рамках приближения вязкой несжимаемой жидкости, однако наличие химических реакций влечет изменения компонентного состава и объема смеси, что значительно меняет плотность среды. Числа Прандтля, Пекле, Кнудсена, зависящие от физических свойств газа, будут существенно меняться в результате воздействия на смесь лазерного излучения и химических реакций с перераспределением компонентного состава смеси. Числа Кнудсена газовой и твердой фазы в трубе заданного диаметра указывают на возможность описания модели в рамках модели сплошной среды. Поскольку отношение плотности газа к плотности частиц является значением, меньшим 0.05, в модели твердые частицы несутся потоком газовой смеси. Отношение длины теплопроводности к радиусу трубы при заданных масштабах показывает, что газ на выходе из трубы будет полностью прогрет потоком энергии со стенок. Легко диффундирующий атом водорода создает зону поддержания радикально цепного цикла, связанного с превращением этана. Отношение длины диффузии атома водорода к радиусу трубы при заданных масштабах указывает на присутствие водородного радикала во всем объеме трубы.

Также можно ввести следующие безразмерные параметры:

- безразмерный комплекс, характеризующий чувствительность скорости реакции к изменению температуры Z = E<sub>a</sub>/k<sub>b</sub>T<sup>0</sup> – параметр Зельдовича [81];
- безразмерный параметр, характеризующий отношение диаметра лазерного луча к диаметру трубы  $d^0_{laser}/d^0$ ;
- безразмерный параметр, характеризующий отношение мощности

лазерного излучения к тепловой мощности со стороны стенок $W^0_{laser}/W_{bound}(T^0_{
m g},\lambda^0)$ .

В совокупности приведенные в разделе безразмерные параметры дают возможность получить безразмерную форму уравнений реакционно-активной газопылевой двухфазной среды с лазерным излучением [6, 82]. Однако, по причине появления в модели многочисленных постоянных при учете большого набора физико-химических процессов, в данной работе не проводится обезразмеривание системы и задачи решаются с использованием системы СИ для всех переменных и физических констант.

# Глава 2. Вычислительный алгоритм

### 2.1 Расчетная сетка

Значительная экономия вычислительных ресурсов может быть получена при отказе от пространственно трехмерной расчетной области [41]. Исходя из цели изучения процессов лазерной термохимии в трубчатых осесимметричных реакторах, далее автор ограничивается постановкой физически содержательных задач в пространственно двумерных и трехмерных осесимметричных областях. Для построения дискретной модели используется равномерная сетка прямоугольников, выбор которой обусловлен такими преимуществами, как простота в реализации численных алгоритмов, отладке программного кода и анализе полученных результатов:

$$\Omega_{\Delta} = \Omega_{\Delta z} \times \Omega_{\Delta r}, \tag{2.1}$$

$$\Omega_{\Delta z} = \{\Delta_i, i = 1, \dots, N_z, \Delta_i = [z_{i-1}, z_i], |\Delta_i| = z_i - z_{i-1} = h_z, h_z N_x = L_z\},\$$
$$\Omega_{\Delta r} = \{\Delta_j, j = 1, \dots, N_r, \Delta_j = [r_{j-1}, r_j], |\Delta_j| = r_j - r_{j-1} = h_r, h_r N_r = L_r\},\$$

где  $L_{z(r)}$  — размеры расчетной области вдоль осей  $\{r, z\}$ . Все газодинамические параметры, параметры наночастиц и концентрации компонент смеси рассматриваются как интегральные средние в ячейках сетки. Лазерное излучение направлено вдоль оси z.

# 2.2 Вычислительный алгоритм на основе метода расщепления по физическим процессам

Вычислительный алгоритм строится на основе метода расщепления по физическим процессам [83,84]. В общем виде решаемую систему уравнений (1.1)-(1.4) можно представить как

$$\frac{U^{n+1} - U^n}{\Delta t} + L_h^{conv} U^n - D_h^{diff} U^n = W(U^n)$$
(2.2)

Здесь  $U = (\rho_{\rm g} Y_m, \rho_d, \rho \vec{v}, (\rho_{\rm g} h_{\rm g} + \sum_d \rho_d h_d))^T$ ,  $m = \overline{1, M}$ ,  $d = \overline{1, N}$  – вектор результирующих переменных,  $L_h^{conv}(U)$  – нелинейный конвективный оператор,  $D_h^{diff}(U)$  – нелинейный диффузионный оператор, W(U) – вектор источниковых членов.

Пусть на шаге по времени  $t^n$  имеем значения вектора  $U^n = ((\rho_g Y_m)^n, \rho_d^n, (\rho \vec{v})^n, (\rho_g h_g + \sum_d \rho_d h_d)^n)^T$ . В рамках одного шага интегрирования по времени последовательно выполняются следующие этапы [49, 52, 53]:

- 1. Нахождение интенсивности излучения *F*<sup>*n*+1</sup> вдоль оси симметрии из уравнения (1.55).
- 2. Нахождение температуры  $T_d^{n+1}$  из уравнения (1.33) и энтальпии частиц из уравнения (1.8).
- 3. Решение системы уравнений химической кинетики

$$\frac{\widetilde{U} - U^n}{\Delta t} = R(U^n). \tag{2.3}$$

В результате получим обновленный вектор  $\widetilde{U} = (\widetilde{\rho_g Y_m}, \rho_d^n, (\rho \vec{v})^n, (\rho_g h_g + \sum_d \rho_d h_d)^n)^T$ ,  $m = \overline{1, M}$ ,  $d = \overline{1, N}$ .

 Интегрирование газодинамических уравнений без учета динамической составляющей давления

$$\frac{U^{n+1} - \widetilde{U}}{\Delta t} + L_h^{conv} U^n - D_h^{diff} U^n = 0.$$
(2.4)

В результате получим обновленный вектор  $U^{n+1} = ((\rho_{g}Y_{m})^{n+1}, \rho_{d}^{n+1}, (\rho \vec{v})^{*}, (\rho_{g}h_{g} + \sum_{d} \rho_{d}h_{d})^{n+1})^{T}, m = \overline{1, M},$  $d = \overline{1, N}.$ 

- 5. Нахождение из суммарной энтальпии газа и частиц  $(\rho_{\rm g}h_{\rm g} + \sum_i \rho_i h_i)^{n+1}$ энтальпии газа. Расчет температуры газа  $T_{\rm g}^{n+1}$  из уравнения (1.7).
- Решение уравнения Пуассона для нахождения динамической составляющей давления [85]:

$$\nabla \cdot \frac{1}{\rho_{\rm g}^n} \nabla \pi^{n+1} = \frac{\nabla \cdot \vec{v}^* - S^{n+1}}{\Delta t}.$$
(2.5)

7. Коррекция вектора скорости [85]

$$\frac{\vec{v}^{n+1} - \vec{v}^*}{\Delta t} = -\frac{1}{\rho_{\rm g}^n} \nabla \pi^{n+1}.$$
(2.6)

В результате получается обновленный вектор  $U^{n+1} = ((\rho_{g}Y_{m})^{n+1}, \rho_{d}^{n+1}, (\rho\vec{v})^{n+1}, (\rho_{g}h_{g} + \sum_{d}\rho_{d}h_{d})^{n+1})^{T}$ , из которого рассчитываются примитивные переменные:  $\rho_{g}$ ,  $Y_{m}$ ,  $\rho_{d}$ ,  $\vec{v}$ ,  $T_{g}$ ,  $m = \overline{1, M}$ ,  $d = \overline{1, N}$ .

Для выбранной сетки опишем более подробно каждый этап построенного вычислительного алгоритма.

# 2.3 Начальные и граничные условия

В качестве начальных условий принимаются концентрации газовых компонент  $Y_m^0$ , концентрации частиц  $n_d^0$ , температура газа  $T_{
m g}^0$ , температура частиц

 $T_d^0$ , давление  $p^0$ , скорость потока  $(u_z^0, u_r^0)$ .

Рассматриваются следующие граничные условия:

• Вход. Во входном сечении, через которое втекает дозвуковой газовый поток, задаются состав  $Y_m^{in}$  смеси, температура газа  $T_g^{in}$ , концентрация частиц  $n_d^{in}$ , температура частиц  $T_d^{in}$ , объемный расход газовой смеси Q или давление  $p_{in}$ , а также углы входа потока  $(\alpha_z, \alpha_r)$ .

Давление газовой смеси на входе осесимметричной трубы рассчитывается согласно уравнению Пуазейля:

$$p_{in} = p_{out} + \frac{8QL_z\mu}{S_{in}L_r^2},\tag{2.7}$$

где  $S_{in}$  – площадь входного сечения.

- Выход. Задается давление *p*<sub>out</sub>.
- Стенка. Условие прилипания. На стенке ставится условие прилипания потока:

$$u_z = u_r = 0. \tag{2.8}$$

Температура на стенке задана во внешней ячейке  $T = T_{bound}$ . Для вектора переменных  $U^* = (\rho_{\rm g} Y_m, \rho_d, \rho_{\rm g} h_{\rm g}, \rho_d h_d)^T$  на стенке задано граничное условие:

$$\frac{\partial U^*}{\partial n} = 0, \tag{2.9}$$

где **n** – внешняя нормаль к границе.

• Ось симметрии. Задаются условия симметрии:

$$\frac{\partial \rho Y_m}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial \rho_d}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial u_z}{\partial r} = 0, \quad u_r = 0, \quad \frac{\partial \pi}{\partial r} = 0, \\ \frac{\partial \rho_g h_g}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial \rho_d h_d}{\partial r} = 0.$$

Указанные граничные условия не исчерпывают возможность других постановок для реализованного вычислительного алгоритма.

### 2.4 Дискретизация по времени

Для дискретизации исходной системы уравнений (1.1)-(1.4) по времени применяется метод Эйлера:

$$U^{n+1} = U^n - \Delta t \cdot \left( L_h^{conv} U^n - D_h^{diff} U^n - W(U^n) \right).$$
 (2.10)

Шаг по времени рассчитывается по каждой ячейке сетки [86]:

$$\Delta t = K \cdot \min\left\{\frac{h_z}{|u_z|}, \frac{h_r}{|u_r|}, \frac{1}{2^D} \frac{\rho_{\rm g} h_D^2}{\mu}, \frac{1}{2^D} \frac{h_D^2}{D_{m,mix}}\right\}.$$
(2.11)

Здесь K – число Куранта, D = 2 – размерность пространства,  $h_D = \min\{h_z, h_r\}$  – минимальный шаг сетки.

При этом расчет уравнений химической кинетики проводится в рамках общего расчетного шага по времени с собственным адаптивным шагом.

В случае использования явно-итерационной схемы локальных итераций для расчета диссипативных членов, шаг по времени рассчитывается из выражения:

$$\Delta t = K \cdot \min\left\{\frac{h_z}{|u_z|}, \frac{h_r}{|u_r|}\right\}.$$
(2.12)

# 2.5 Интегрирование уравнения для интенсивности лазерного излучения

Для нахождения интенсивности излучения в рамках одного шага по времени интегрируется дифференциальное уравнение (1.55) с поглощением в газе и частицами:

$$\frac{dF}{dz} + \left(\frac{n_{\rm g}\alpha_0 \exp(-E/k_b T_{\rm g})}{1 + F/D} + \sum_{d=1}^N n_d \pi s_d^2\right)F = 0.$$
(2.13)

Первое слагаемое в скобках представляет собой насыщенное поглощение излучения в газе компонентой с концентрацией  $n_{\rm g}$ , а D – постоянная для этой компоненты интенсивность насыщения лазерного излучения [75].

В качестве начальных условий принимаются концентрация поглощающего газа и частиц  $n_{\rm g}^n$ ,  $n_d^n$ , температура газа  $T_{\rm g}$ . На границе задается интенсивность излучения  $F_{0,j}$ . Для решения (2.13) применяется подключаемый модуль RADAU5, в котором реализован неявный метод Рунге-Кутты (Radau IIA) с адаптивным шагом [87]. В результате получена интенсивность излучения  $F_{ij}^{n+1}$  в каждой ячейке сетки.

# 2.6 Интегрирование уравнения для температуры частиц

Для нахождения температуры частиц решается уравнение вида:

$$\frac{dm_d C_{DV} T_d}{dt} = \pi s_d^2 F - 4\pi s_d^2 \sigma \left( T_d^4 - T_g^4 \right) - a\pi \frac{s_d^2}{2} p_g c_t \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \left( \frac{T_d}{T_g} - 1 \right) - QR.$$
(2.14)

В качестве начальных условий принимаются температура и концентрации газа и частиц  $T_{\rm g}^n$ ,  $T_d^n$ ,  $n_{\rm g}^n$ ,  $n_d^n$ . Для численного интегрирования этого нелинейного уравнения применяется подключаемый модуль RADAU5 [87].

После получения значения температуры частицы в каждой ячейке сетки  $T_{d,ij}$  находится их энтальпия  $h_{d,ij}$  из уравнения (1.8).

# 2.7 Методы решения системы уравнений химической кинетики

При решении уравнений учет химических превращений выделяется в отдельный шаг, на котором решается следующая система уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\partial \rho_{g} Y_{1}}{\partial t} = R_{1}, \\ \frac{\partial \rho_{g} Y_{2}}{\partial t} = R_{2}, \\ \dots \\ \frac{\partial \rho_{g} Y_{M}}{\partial t} = R_{M}. \end{cases}$$

$$(2.15)$$

В качестве начальных условий принимаются температура газа и частиц $T_{\rm g}^n$ ,  $T_d^n$ ,  $n_{\rm g}^n$ ,  $n_d^n$ , плотность и массовые доли газовых компонент  $\rho_{\rm g}^n$ ,  $Y_m$ ,  $m = \overline{1, M}$ .

Для решения, как правило, жесткой системы уравнений химической кинетики используется специализированная экономичная схема второго порядка точности по времени, предложенная в [88–90]. Она основана на специфическом виде жестких задач химической кинетики.

Систему дифференциальных уравнений, описывающую химические превращения в каждой ячейке сетке, можно записать в следующем виде [89]:

$$\frac{dc_m}{dt} = -c_m \phi_m \left( \mathbf{c} \right) + \psi_m \left( \mathbf{c} \right), \mathbf{c} = \left( c_1, c_2, \dots, c_M \right).$$
(2.16)

Здесь  $c_m = \frac{\rho Y_m}{M_{wm}}, \ c_m \ge 0, \ \phi_m(\mathbf{c}) \ge 0, \ \psi_m(\mathbf{c}) \ge 0, \ m = \overline{1, M}.$ 

Решение данной системы находится простыми итерациями, при этом необходимо выполнить только две итерации [89]:

$$\hat{c}_{m}^{s+1} = \frac{c_{m} + \tau \psi_{m} \left(\bar{\mathbf{c}}^{s}\right) \left(1 + \tau \phi_{m} \left(\bar{\mathbf{c}}^{s}\right) / 2\right)}{1 + \tau \phi_{m} \left(\bar{\mathbf{c}}^{s}\right) + \left(\tau \phi_{m} \left(\bar{\mathbf{c}}^{s}\right)\right)^{2} / 2}, \quad \bar{\mathbf{c}}^{s} = \frac{\mathbf{c} + \hat{\mathbf{c}}^{s}}{2}, \quad \hat{\mathbf{c}}^{0} = \mathbf{c}.$$
(2.17)

Здесь  $\tau$  — шаг по времени интегрирования системы 2.16,  $c_m$  — решение в исходный момент времени,  $\hat{c}_m$  — решение в новый момент времени.

Для решения системы (2.15) также предусмотрена возможность использования подключаемого модуля RADAU5, в котором реализован неявный метод Рунге-Кутты (Radau IIA) с адаптивным шагом [87]. В главе 3 проведен анализ использования этих двух алгоритмов для решения задач лазерной термохимии.

В результате получено промежуточное значение вектора  $(\widetilde{\rho_{\rm g}}Y_m)^T,\ m=\overline{1,M}$  .

# 2.8 Интегрирование газодинамических уравнений

После интегрирования системы уравнений химической кинетики (2.15) с нахождением  $(\widetilde{\rho_g}Y_m)^T$ ,  $m = \overline{1, M}$  и расчета интенсивности излучения F(z, r)проводится интегрирование газодинамических уравнений с шагом по времени  $\Delta t$ . Исходная система уравнений в цилиндрической системе координат в случае осевой симметрии представляется в следующем векторном виде:

$$\frac{\partial U}{\partial t} + \frac{\partial \left(F^{(1)}(U) - H^{(1)}(U)\right)}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial \left(r \left(F^{(2)}(U) - H^{(2)}(U)\right)\right)}{\partial r} = Q.$$
(2.18)

Здесь

$$U = \begin{pmatrix} \rho_{g}Y_{m} \\ \rho_{d} \\ (\rho_{g} + \sum_{d} \rho_{d})u_{z} \\ (\rho_{g} + \sum_{d} \rho_{d})u_{r} \\ \rho_{g}h_{g} + \sum_{d} \rho_{d}h_{d} \end{pmatrix}, \quad F^{(1)}(U) = \begin{pmatrix} \rho_{g}u_{z}Y_{m} \\ \rho_{d}u_{z} \\ (\rho_{g} + \sum_{d} \rho_{d})u_{z} \\ (\rho_{g} + \sum_{d} \rho_{d})u_{z}u_{r} \\ (\rho_{g}h_{g} + \sum_{d} \rho_{d}h_{d})u_{z} \end{pmatrix},$$

$$F^{(2)}(U) = \begin{pmatrix} \rho_{g}u_{r}Y_{m} \\ \rho_{d}u_{r} \\ (\rho_{g} + \sum_{d} \rho_{d})u_{z}u_{r} \\ (\rho_{g} + \sum_{d} \rho_{d})u_{r}^{2} \\ (\rho_{g}h_{g} + \sum_{d} \rho_{d}h_{d})u_{r} \end{pmatrix}, \quad H^{(1)}(U) = \begin{pmatrix} J_{mz} \\ 0 \\ \tau_{zz} \\ \tau_{zr} \\ q_{z} \end{pmatrix},$$

$$H^{(2)}(U) = \begin{pmatrix} J_{mr} \\ 0 \\ \tau_{rz} \\ \tau_{rr} \\ q_{r} \end{pmatrix}, \quad Q = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ (n_{g}\alpha + \sum_{d} n_{d}\alpha_{d}) F - \sum_{d} 4\pi s_{d}^{2}n_{d}\sigma(T_{d}^{4} - T_{g}^{4}) \end{pmatrix},$$

$$J_{mz} = \rho_{g} D_{m,mix} \frac{\partial Y_{m}}{\partial z}, \quad J_{mr} = \rho_{g} D_{m,mix} \frac{\partial Y_{m}}{\partial r},$$

$$q_{z} = \lambda \frac{\partial T_{g}}{\partial z} + \sum_{m=1}^{M} h_{m} \rho_{g} D_{m,mix} \frac{\partial Y_{m}}{\partial z}, \quad q_{r} = \lambda \frac{\partial T_{g}}{\partial r} + \sum_{m=1}^{M} h_{m} \rho_{g} D_{m,mix} \frac{\partial Y_{m}}{\partial r},$$

$$\tau_{zz} = \mu \left( 2 \frac{\partial u_z}{\partial z} - \frac{2}{3} \left( \frac{\partial u_z}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial r u_r}{\partial r} \right) \right), \quad \tau_{rr} = \mu \left( 2 \frac{\partial u_r}{\partial r} - \frac{2}{3} \left( \frac{\partial u_z}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial r u_r}{\partial r} \right) \right),$$
$$\tau_{zr} = \tau_{rz} = \mu \left( \frac{\partial u_z}{\partial r} + \frac{\partial u_r}{\partial z} \right).$$

Для численного решения системы строится следующая разностная схема:

$$\frac{U_{ij}^{n+1} - \widetilde{U}_{ij}}{\Delta t} + \frac{\widetilde{F}_{i+1/2j}^{(1)} - \widetilde{F}_{i-1/2j}^{(1)}}{h_z} + \frac{r_{ij+1/2} \cdot \widetilde{F}_{ij+1/2}^{(2)} - r_{ij-1/2} \cdot \widetilde{F}_{ij-1/2}^{(2)}}{r \cdot h_r} - \left(\frac{\widetilde{H}_{i+1/2j}^{(1)} - \widetilde{H}_{i-1/2j}^{(1)}}{h_z} + \frac{r_{ij+1/2} \cdot \widetilde{H}_{ij+1/2}^{(2)} - r_{ij-1/2} \cdot \widetilde{H}_{ij-1/2}^{(2)}}{r \cdot h_r}\right) = 0. \quad (2.19)$$

Здесь  $U_{ij}^{n+1} = ((\rho_g Y_m)^{n+1}, \rho_d^{n+1}, (\rho \vec{v})^*, (\rho_g h_g + \sum_d \rho_d h_d)^{n+1})^T$  – искомый вектор,  $\tilde{U} = (\widetilde{\rho_g Y_m}, \rho_d^n, (\rho \vec{v})^n, (\rho_g h_g + \sum_d \rho_d h_d)^n)^T$ ,  $m = \overline{1, M}$ ,  $d = \overline{1, N}$  – вектор начальных данных,  $\widetilde{F}_{i\pm 1/2j}^{(1)}$ ,  $\widetilde{F}_{ij\pm 1/2}^{(2)}$  – дискретные потоки, отвечающие за конвективный перенос,  $\widetilde{H}_{i\pm 1/2j}^{(1)}$ ,  $\widetilde{H}_{ij\pm 1/2}^{(2)}$  – дискретные потоки, отвечающие за диссипативные процессы. Схемы вычисления дискретных потоков представлены в параграфе 2.9.

В результате этого шага рассчитаны массовые доли компонент смеси, плотность газа и плотность частиц, предварительный вектор скорости, значения суммарной энтальпии смеси газа и частиц.

### 2.9 Методы вычисления дискретных потоков

Дискретные потоки, отвечающие за конвективный перенос, на гранях между ячейками вычисляются как функции двух переменных по значениям газодинамических параметров на гранях между ячейками:

$$\widetilde{F}_{i+1/2j}^{(1)} = \widetilde{F}^{(1)} \left( U_{i+1/2j}^+, U_{i+1/2j}^- \right), \qquad (2.20)$$

$$\widetilde{F}_{ij+1/2}^{(2)} = \widetilde{F}^{(2)} \left( U_{ij+1/2}^+, U_{ij+1/2}^- \right).$$
(2.21)

Здесь  $U_{i+1/2j}^+$ ,  $U_{i+1/2j}^-$  значения вектора переменных U слева и справа от грани между i и i+1 ячейками, для которой вычисляется поток  $\widetilde{F}_{i+1/2j}^{(1)}$ .  $U_{ij+1/2}^+$ ,  $U_{ij+1/2}^-$  значения вектора переменных U слева и справа от грани между j и j+1 ячейками, для которой вычисляется поток  $\widetilde{F}_{ij+1/2}^{(2)}$ . Чтобы вычислить значения вектора U на указанных гранях между ячейками, введем вектор переменных f = f(U). Проведем его интерполяцию на грань между ячейками, затем пересчитаем значение искомого вектора U = U(f) для данной грани. В расчетах полагалось  $f = (\rho_{\rm g}Y_m, \rho_d, u_z, u_r, h_{\rm g}, h_d)$ , для расчета  $\widetilde{F}_{i+1/2j}^{(1)}$ ,  $\widetilde{F}_{ij+1/2}^{(2)}$  применяется поток Русанова [91], в которой в качестве стабилизирующего члена потока используется значение вектора скорости [49, 92]:

$$\widetilde{F}_{i+1/2j}^{(1)} = 0.5 \left( \widetilde{F}^{(1)} \left( U_{i+1/2j}^{+} \right) + \widetilde{F}^{(1)} \left( U_{i+1/2j}^{-} \right) - \alpha_1 \left( U_{i+1/2j}^{+} - U_{i+1/2j}^{-} \right) \right),$$
  

$$\widetilde{F}_{ij+1/2}^{(2)} = 0.5 \left( \widetilde{F}^{(2)} \left( U_{ij+1/2}^{+} \right) + \widetilde{F}^{(2)} \left( U_{ij+1/2}^{-} \right) - \alpha_2 \left( U_{ij+1/2}^{+} - U_{ij+1/2}^{-} \right) \right),$$
  

$$\alpha_1 = \max \left( \sqrt{\left( u_{i+1/2j}^{+} \right)^2 + \left( v_{i+1/2j}^{+} \right)^2}, \sqrt{\left( u_{i+1/2j}^{-} \right)^2 + \left( v_{i+1/2j}^{-} \right)^2} \right),$$
  

$$\alpha_2 = \max \left( \sqrt{\left( u_{ij+1/2}^{+} \right)^2 + \left( v_{ij+1/2}^{+} \right)^2}, \sqrt{\left( u_{ij+1/2}^{-} \right)^2 + \left( v_{ij+1/2}^{-} \right)^2} \right).$$

Дискретные потоки на гранях между ячейками, отвечающие за диссипативные процессы, определяем по схеме:

$$\widetilde{H}_{i+1/2j}^{(1)} = \frac{0.5 \cdot (D_{i+1j} + D_{ij})(X_{i+1j} - X_{ij})}{h_z},$$
  
$$\widetilde{H}_{ij+1/2}^{(2)} = \frac{0.5 \cdot (D_{ij+1} + D_{ij})(X_{ij+1} - X_{ij})}{h_r}.$$

Здесь  $D_{ij}$  – коэффициент переноса для процессов диффузии, вязкости, теплопроводности (к примеру,  $\rho_{\rm g} D_{m,mix}$  для диффузии),  $X - Y_m$  для диффузионного потока,  $T_{\rm g}$  для потока тепла,  $u_r, u_z$  для вязких потоков.

### 2.10 Методика расчета газодинамических параметров

Интерполяция вектора переменных f(U) на границе между ячейками проводится с использованием WENO алгоритма пятого порядка точности [93,94].

Пусть задана равномерная сетка с шагом  $\Delta x$  и средние значения функции f(x) в ячейках сетки, тогда на грани между *i* и *i* + 1 ячейкой интерполяция проводится следующим образом:

$$f_{i+1/2} = \sum_{k=0}^{K-1} \omega_k f_{i+1/2}^{(k)}.$$
 (2.22)

Здесь  $f_{i+1/2}^{(k)}$ ,  $k = 0, \ldots, K-1$  – значение на грани, полученное на шаблоне  $St_k^{(i)} = \{x_{i-k}, \ldots, x_i, \ldots, x_{i-k+K-1}\}$ , рассчитывается следующим образом:

$$f_{i+1/2}^{(k)} = \sum_{p=0}^{K-1} c_{kp} f_{i-k+p}$$
(2.23)

Поскольку излагается WENO схема пятого порядка, K = 3. Значения коэффициентов  $c_{kp}$  приведены в Таблице 2.1.

Таблица 2	2.1:	Значения	коэффициентов	$c_{kp}$ ,	K	=	3
-----------	------	----------	---------------	------------	---	---	---

k	p=0	p=1	p=2
-1	11/6	-7/6	1/3
0	1/3	5/6	-1/6
1	-1/6	5/6	1/3
2	1/3	-7/6	11/6

Далее необходимо найти весовые коэффициенты  $\omega_k, \ k = 0, \dots, K-1,$ удовлетворяющие условиям

$$\omega_k \ge 0, \ \sum_{k=0}^{K-1} \omega_k = 1,$$
(2.24)

и сохраняющие все свойства существенно неосциллирующих схем.

Для функции f существуют константы  $d_k$ ,  $k = 0, \ldots, K-1$  такие, что

$$f_{i+1/2} = \sum_{k=0}^{K-1} d_k f_{i+1/2}^{(k)}.$$
 (2.25)

Константы  $d_k$  получаются при интерполяции значения на границе ячейки на расширенном шаблоне  $St_*^{(i)} = \{x_{i-K+1}, \ldots, x_i, \ldots, x_{i+K-1}\}$ . Для K = 3имеем [94]

$$d_0 = \frac{3}{10}, d_1 = \frac{3}{5}, d_2 = \frac{1}{10}.$$
 (2.26)

Если же на каком-то шаблоне  $S_{k_0}$  функция f имеет разрыв, то для сохранения свойств существенно неосциллирующих схем необходимо коэффициент  $\omega_{k_0}$  сделать близким к 0. Поэтому [95] весовые коэффициенты вычисляются следующим образом:

$$\omega_k = \frac{\alpha_k}{\sum_{s=0}^{K-1} \alpha_s}, \quad k = 0, \dots, K-1,$$
(2.27)

где

$$\alpha_k = \frac{d_k}{(\varepsilon + \beta_k)^2}.$$
(2.28)

Здесь  $\beta_k$  – "индикатор гладкости" [95],  $\varepsilon$  – малая положительная величина, введенная, чтобы избежать деления на 0. Согласно [95] положим:

$$\beta_k = \sum_{l=0}^{K-1} \int_{x_{i-1/2}}^{x_{i+1/2}} \Delta x^{2l-1} \left(\frac{\partial^l p_k(x)}{\partial x^l}\right)^2 dx, \quad k = \overline{0, K-1}, \tag{2.29}$$

где  $p_k(x)$  – полином, соответствующий шаблону  $S_k$ ,  $k = \overline{0, K-1}$ .

Для K = 3 имеем:

$$\beta_{0} = \frac{13}{12}(f_{i} - 2f_{i+1} + f_{i+2})^{2} + \frac{1}{4}(3f_{i} - 4f_{i+1} + f_{i+2})^{2},$$
  

$$\beta_{1} = \frac{13}{12}(f_{i-1} - 2f_{i} + f_{i+1})^{2} + \frac{1}{4}(f_{i-1} - f_{i+1})^{2},$$
(2.30)  

$$\beta_{2} = \frac{13}{12}(f_{i-2} - 2f_{i-1} + f_{i})^{2} + \frac{1}{4}(f_{i-2} - 4f_{i-1} + 3f_{i})^{2}.$$

В главе 3 проводится сравнение результатов расчетов задач лазерной термохимии по WENO схеме с коэффициентами  $d_k$  и  $\omega_k$ .

### 2.11 Расчет температуры газа

Температура газовой смеси вычисляется методом Ньютона [96] из выражения:

$$h_{\rm g}(T_{\rm g}, Y_m) = \sum_m Y_m \left( \int_{T_{ref}}^{T_{\rm g}} \left( a_0 + a_1 T_{\rm g} + a_2 T_{\rm g}^2 + a_3 T_{\rm g}^3 \right) \, dT_{\rm g} + h_m^0 \right).$$
(2.31)

Здесь энтальпия газовой смеси находится как разность между суммарной энтальпией газа и частиц и энтальпией частиц, методы нахождения которых изложены в параграфах 2.6, 2.8, концентрация компонент смеси  $Y_m$  также известна. Значения коэффициентов  $a_k$ , энтальпии образования  $h_m^0$  приведены в Приложении.

# 2.12 Уравнение Пуассона

Для нахождения динамической составляющей давления решается уравнение Пуассона:

$$\nabla \cdot \frac{1}{\rho_{\rm g}^n} \nabla \pi^{n+1} = \frac{\nabla \cdot \vec{v}^* - S^{n+1}}{\Delta t}.$$
(2.32)

Здесь  $S^{n+1} = \nabla \cdot \vec{v}^{n+1}$  – условие на дивергенцию вектора скорости, рассчитывается из параметров, найденных на предыдущих этапах алгоритма  $S^{n+1} = \Phi(T_{\rm g}^{n+1}, T_i^{n+1}, Y_m^{n+1}, \rho_{\rm g}^{n+1}, \rho_i^{n+1}).$ 

Для упрощения вычислений преобразуем (2.32) к виду:

$$\nabla \cdot \nabla \pi^{n+1} = G, \quad G = \frac{\rho_{\rm g}^n}{\Delta t} \left( \nabla \cdot \vec{v}^* - S^{n+1} \right). \tag{2.33}$$

Здесь

$$\nabla \cdot \nabla \pi^{n+1} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial \pi}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \pi}{\partial r} \right) = \frac{\partial^2 \pi}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \pi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \pi}{\partial r}.$$

Используя интегро-интерполяционный метод на выбранной сетке уравнение (2.33) аппроксимируется следующим образом:

$$\frac{\pi_{i+1j} - 2\pi_{ij} + \pi_{i-1j}}{h_z^2} + \frac{\pi_{ij+1} - 2\pi_{ij} + \pi_{ij-1}}{h_r^2} + \frac{1}{r_{ij}} \frac{\pi_{ij+1} - \pi_{ij-1}}{2h_r} = G_{ij},$$
$$i = \overline{1, N_z}, \quad j = \overline{1, N_r},$$
$$G_{ij} = \frac{\rho_{g_{ij}}}{\Delta t} \left(\nabla \cdot \vec{v}_{ij}^* - S_{ij}^{n+1}\right).$$

Разностная система уравнений дополнена граничными условиями во внешних ячейках:

$$\pi_{0j} = p_{0j} - p_0, \quad \pi_{N_z + 1j} = 0, \quad \pi_{i0} = \pi_{i1}, \quad \pi_{iN_r + 1} = \pi_{iN_r},$$
$$j = \overline{1, N_r}; \quad i = \overline{1, N_z}.$$

Здесь  $p_{0j}$  – давление на входе, заданное по начальным условиям задачи. В частном случае для задачи Пуазейля оно рассчитывается из расхода реакционной смеси.

Полученная система линейных алгебраических уравнений решается итерационным методом Якоби [96]. Он весьма экономичен для исследуемой задачи, поскольку в качестве начального приближения для итераций берется значение с предыдущего временного шага.

### 2.13 Схема локальных итераций

#### 2.13.1 Интегрирование газодинамических уравнений

Согласно алгоритму, предложенному в [97, 98], газодинамический этап (пункт 4, параграф 2.2), подробно описанный в параграфах 2.8 – 2.10, можно разделить на конвективный и диссипативный. Диссипативный этап в этом

алгоритме рассчитывается по явно-итерационной схеме с чебышевскими параметрами и включает в себя 3 шага: диффузионный, вязкий и теплопроводный. Такой принцип построения алгоритма позволяет вести расчет с общим шагом по времени, превышающим диффузионные ограничения.

На 4-ом газодинамическом этапе с входными данными  $\widetilde{U} = (\widetilde{\rho_{g}Y_{m}}, \rho_{d}^{n}, (\rho u_{z})^{n}, (\rho u_{r})^{n}, (\rho_{g}h_{g} + \sum_{d}\rho_{d}h_{d})^{n})^{T}, m = \overline{1, M}, d = \overline{1, N}$ решается следующая система уравнений:

$$\frac{U^{n+1} - \widetilde{U}}{\Delta t} + L_h^{conv} U^n - D_h^{diff} U^n = 0.$$
(2.34)

Здесь  $L_h^{conv}U^n$  – сеточный аналог конвективных потоков,  $D_h^{diff}U^n = D_h^D U^n + D_h^\mu U^n + D_h^\lambda U^n$  – сеточные аналоги диффузионных, вязких и тепловых потоков.

На конвективном этапе решается система уравнений:

$$\frac{U^{conv} - U^{chem}}{\Delta t} + L_h^{conv} U^n = 0.$$
(2.35)

Здесь

$$L_{h}^{conv}U^{n} = \frac{F_{i+1/2j}^{1,conv} - F_{i-1/2j}^{1,conv}}{h_{z}} + \frac{r_{ij+1/2} \cdot F_{ij+1/2}^{2,conv} - r_{ij-1/2} \cdot F_{ij-1/2}^{2,conv}}{r \cdot h_{r}}$$

где  $F_{i\pm 1/2j}^{1,conv}$ ,  $F_{ij\pm 1/2}^{2,conv}$  – значения потоков на границе соответствующих ячеек, нахождение которых описано в параграфе 2.9. В обновленный вектор  $U^{conv} = ((\rho_{\rm g} Y_m)^{conv}, \rho_d^{conv}, (\rho u_z)^{conv}, (\rho u_r)^{conv}, (\rho_{\rm g} h_{\rm g} + \sum_d \rho_d h_d)^{conv})^T$ ,  $m = \overline{1, M}$ ,  $d = \overline{1, N}$  записывается результат расчета.

Диссипативный этап состоит из трех явно-итерационных процедур, примененных последовательно к уравнениям переноса массы газовых компонент, переноса импульса и энтальпии без учета конвективных членов. Каждую из подзадач можно записать в виде:

$$\frac{\partial H}{\partial t} - D_h^{diff} V = f_h. \tag{2.36}$$

Для случая решения системы уравнений переноса массы:

$$H = (\rho_{g}Y_{m})^{T}, \ V = (Y_{m})^{T}, \ D_{h}^{diff}V = (\nabla \cdot (\rho_{g}D_{m,mix}\nabla Y_{m}))^{T}, \ f_{h} = 0, \ m = \overline{1, M};$$

уравнения переноса импульса:

$$H = (\rho u_z, \rho u_r)^T, \ V = (u_z, u_r)^T, \ D_h^{diff} V = \nabla \cdot (\overline{\tau}), \ f_h = 0;$$

уравнения для энтальпии:

$$H = \rho_{\rm g} h_{\rm g} + \sum_{d} \rho_{d} h_{d}, \ V = T_{\rm g}, \ D_{h}^{diff} V = \nabla \cdot (\lambda \nabla T_{\rm g}),$$
$$f_{h} = \nabla \cdot \left(\sum_{m=1}^{M} h_{m} \rho_{\rm g} D_{m,mix} \nabla Y_{m}\right) - \sum_{d} 4\pi s_{d}^{2} n_{d} \sigma (T_{d}^{4} - T_{\rm g}^{4}).$$

Здесь  $\nabla$  – оператор дивергенции в цилиндрической системе координат.

Для каждой из подзадач применена следующая итерационная процедура  $(l = \overline{1, 2p - 1}):$ 

$$H^{l} = \frac{H^{conv} + \Delta t b_{l} H^{l-1} + \Delta t (D_{h}^{diff} V^{l-1} + f_{h})}{1 + \Delta t b_{l}}.$$
 (2.37)

Алгоритм нахождения итерационных параметров  $b_l$  приведен в следующем параграфе.

Применив процедуру (2.37) к уравнениям переноса массы, где  $H^{conv} = ((\rho_{\rm g} Y_m)^{conv})^T$ ,  $H^0 = ((\rho_{\rm g} Y_m)^n)^T$ ,  $m = \overline{1, M}$ , – векторы, составленные из концентраций компонент газовой смеси, получим вектор

$$H^{l} = H^{n+1} = \left( (\rho_{g} Y_{m})^{n+1} \right)^{T}.$$
 (2.38)

Из  $H^{n+1}$  находим переменные  $\rho_g^{n+1} = \sum_m (\rho_g Y_m)^{n+1}, \ Y_m^{n+1} = (\rho_g Y_m)^{n+1} / \rho_g^{n+1},$  $m = \overline{1, M}.$ 

После применения процедуры (2.37) к уравнениям переноса импульса с $H^{conv} = ((\rho u_z)^{conv}, (\rho u_r)^{conv})^T, \ H^0 = ((\rho u_z)^n, (\rho u_r)^n)^T, \ получим$ 

$$H^{l} = H^{n+1} = ((\rho u_{z}^{*})^{n+1}, (\rho u_{r}^{*})^{n+1})^{T}, \qquad (2.39)$$

откуда с помощью  $H^{n+1}$  находим  $u_z^* = \frac{(\rho u_z^*)^{n+1}}{\rho^n}$ ,  $u_r^* = \frac{(\rho u_r^*)^{n+1}}{\rho^n}$ . Это значение скорости предварительное, поскольку в расчетах пока не учтено влияние давления.

Применим процедуру (2.37) к уравнению энтальпии при

$$H^{conv} = (\rho_{\rm g}h_{\rm g} + \sum_d \rho_d h_d)^{conv}, \quad H^0 = (\rho_{\rm g}h_{\rm g} + \sum_d \rho_d h_d)^n,$$
  
$$f_h = \nabla \cdot \left(\sum_{m=1}^M h_m \rho D_{m,mix} \nabla Y_m\right) - \sum_d 4\pi s_d^2 n_d \sigma (T_d^4 - T_{\rm g}^4).$$

Значения переменной  $f_h$  рассчитаны из значений на временном слое n. В результате получим

$$H^{l} = H^{n+1} = (\rho_{\rm g} h_{\rm g} + \sum_{d} \rho_{d} h_{d})^{n+1}$$
(2.40)

В результате получаем обновленный вектор  $U^{n+1} = ((\rho_{g}Y_{m})^{n+1}, \rho_{d}^{n+1}, (\rho u_{z})^{*}, (\rho u_{r})^{*}, (\rho_{g}h_{g} + \sum_{d} \rho_{d}h_{d})^{n+1})^{T}, m = \overline{1, M},$  $d = \overline{1, N}.$ 

#### 2.13.2 Алгоритм нахождения итерационных параметров

Алгоритм схемы локальных итераций ЛИ-М подробно описан в работах [97,99]. В данном параграфе приведены расчетные формулы для степени чебышевского многочлена и итерационных параметров.

Схема ЛИ-М является двухслойной по времени, и алгоритм перехода от слоя  $t^n$  к слою  $t^{n+1}$  – явно-итерационный. Число итераций l определяется

из условия устойчивости и рассчитывается для каждого слоя n. В данной работе используется схема ЛИ-М точности  $O(\Delta t)$ .

Степень чебышевского многочлена р задается формулой:

$$p = \langle 0.25\pi \sqrt{\Delta t \lambda_{max} + 1} \rangle, \qquad (2.41)$$

где  $\langle s \rangle$  – наименьшее целое, большее или равное s,  $\lambda_{max} = \lambda_{max}^D + \lambda_{max}^\mu + \lambda_{max}^\lambda$  – сумма значений верхних границ спектров дискретных операторов, отвечающих аппроксимациям процессов диффузионного переноса за счет диффузии, вязкости и теплопроводности. В соответствии с теоремой Гершгорина о кругах [100] величины  $\lambda_{max}^D$ ,  $\lambda_{max}^\mu$ ,  $\lambda_{max}^\lambda$  можно рассчитать, вычисляя для каждого узла сетки сумму модулей коэффициентов разностных аппроксимаций диссипативных членов.

Рассчитываем множество нулей многочлена Чебышёва и упорядочиваем их для устойчивости [101]:

$$K_p = \left\{ \cos \frac{2i-1}{2p} \pi, i = \overline{1, p} \right\}.$$
 (2.42)

По упорядоченному множеству  $\beta_m \in K_p, \ m = \overline{1, p}$ , рассчитываем параметры

$$\alpha_m = \frac{\lambda_{max}}{1+z_1} (z_1 - \beta_m), \quad m = \overline{1, p}, \tag{2.43}$$

где корню  $\beta_1 = z_1 = \cos \frac{0.5\pi}{p}$  соответствует параметр  $a_1 = 0$ .

Окончательно набор итерационных параметров состоит из l=2p-1 чисел $\{b_1,...,b_l\}=\{a_p,...,a_2,a_p,...,a_2,a_1\}.$ 

# 2.14 Параллельный вычислительный алгоритм

Представленный вычислительный алгоритм был реализован в виде комплекса программ с использованием технологии параллельных вычислений.



Рис. 2.1: Схема межпроцессорного обмена

Параллельный алгоритм построен на основе технологии для систем с распределенной памятью MPI (Message Passing Interface) [102, 103]. Реализация механизмов межпроцессорного обмена и работы программного комплекса осуществлялась с помощью библиотеки MPICH [104].

В основу параллельного алгоритма положена геометрическая декомпозиция расчетной области. Расчетная область разбивается на подобласти по числу используемых процессоров. На отдельном процессоре решается задача в подобласти с определенными для нее начальными и граничными условиями. Для организации процедуры межпроцессорного обмена в каждой области вводятся слои фиктивных ячеек на границе (рис. 2.1). Если область является приграничной, то значения в фиктивных ячейках заполняются согласно граничным условиям, остальные фиктивные ячейки заполняются данными, полученными после вызова процедуры межпроцессорного обмена. С учетом построенной разностной схемы явного типа для газодинамического дробного шага, на каждом процессоре необходимо знать значения концентраций компонент газа, наночастиц и газодинамических параметров в своем наборе граничных ячеек. Это приводит к необходимости межпроцессорного обмена полученными данными после каждого шага с расчетом газодинамических параметров. После расчета динамической составляющей давления и коррекции вектора скорости происходит обмен полученными значениями  $\pi$  и  $\vec{u}$ . Расчет динамической составляющей давления так же происходит в параллельном режиме: на каждой итерации происходит обмен в фиктивных ячейках, являющихся граничными для каждой подобласти. Еще одной особенностью при построении алгоритма является изменение интенсивности излучения по пространственной переменной, поэтому в модуле, отвечающем за ее расчет, внутри каждого шага по времени происходит обмен данными.

Программную реализацию алгоритма на одном вычислительном узле можно представить следующим образом (рис. 2.2):

- Инициализация начальных данных.
- Межпроцессорный обмен данными основной сетки.
- Расчет граничных условий для каждого ядра процессоров.
- Решение уравнения для интенсивности излучения (п. 2.5).
- Решение уравнений для температуры и энтальпии частиц (п. 2.6).
- Решение уравнений химической кинетики (п. 2.7).

- Параллельное вычисление на ядрах процессоров конвективных, диффузионных, вязких и тепловых потоков с использованием значений концентраций компонент и газодинамических параметров на предыдущем шаге по времени (п. 2.9).
- Параллельное вычисление на ядрах процессоров значений плотности газа и частиц, энтальпии газа и частиц, скорости и концентраций компонент газовой смеси на текущем шаге по времени (п. 2.8).
- Параллельное вычисление на ядрах процессоров температуры газа на текущем шаге по времени (п. 2.11).
- Межпроцессорный обмен данными плотности, концентраций, интенсивности, энтальпии, температуры и предварительного вектора скорости.
- Расчет граничных условий для каждого ядра процессоров.
- Параллельный расчет динамической составляющей давления и коррекция вектора скорости (п. 2.12).
- Межпроцессорный обмен полученными значениями динамической составляющей давления и вектора скорости.
- Вывод промежуточных результатов расчета.
- Увеличение «счетчика» времени.
- Если не достигнуто заданное время расчета, переход к п.3.
- Завершение работы программы.


Рис. 2.2: Схема работы одного вычислительного узла

Параллельная версия предложенного алгоритма была реализована программно на языке C++. Для пересылки и получения данных между процессорами в программном коде применяются парные блокирующие функции MPI\_Send(), MPI\_Recv(). Их выбор обусловлен наличием в параллельном алгоритме обменов только между двумя процессорами. При реализации параллельного расчета уравнения Пуассона используется функция MPI\_Allreduce().

Для вывода результатов каждым процессором используются XMLформаты (VTS, PVTS) [105]. Визуализация данных расчетов осуществляется в программе ParaView [106]. Все расчеты для задач, описанных в следующих главах, проводились в ФГБОУ ВО «МГУ им. Н. П. Огарёва» на рабочей станции Intel Xeon CPU E5-2698 v4 2.20GHz x 40 или кластере CPU Intel Xeon с числом узлов 12, на каждом из которых 12 ядер.

Приведем информацию о производительности для задачи, описанной в главе 5, п. 5.1. Измерялось время, затрачиваемое на выполнение определенного числа шагов по времени, с использованием различного количества процессоров и расчетных ячеек. Расчеты проводились на рабочей станции ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарева» с 32 вычислительными узлами. В таблице 2.2 представлены результаты измерения производительности.

Таблица 2.2 демонстрирует падение эффективности алгоритма с увеличением количества расчетных узлов при любом количестве расчетных ячеек, что, по всей вероятности, связано с увеличением объема межпроцессорных обменов. Также падение эффективности может быть связано с необходимостью интегрирования системы уравнений химической кинетики на каждом шаге по времени в каждой ячейке. Поскольку характерные времена протекания хи-

Количество	Количество	Время, с	Ускорение, %	Эффективность, %
ячеек	процессоров			
6400	1	10.34	1	1
	4	2.8	3.69	0.92
	16	1.0	10.34	0.64
	32	0.81	12.76	0.4
102400	1	162.35	1	1
	4	41.5	3.91	0.98
	16	13.3	12.21	0.76
	32	8.58	18.92	0.59
1638400	1	2604.16	1	1
	4	664.1	3.92	0.99
	16	180.2	14.45	0.90
	32	92.5	28.15	0.88

Таблица 2.2: Результаты измерения производительности

мических превращений существенно меньше газодинамического временного шага, в подключаемом модуле RADAU5 шаг интегрирования является адаптивным. Лазерное излучение поглощается в областях высоких концентраций твердых частиц и способсвует локальному повышению температуры газа, которое оказывает прямое воздействие на шаг интегрирования. Подобласти с меньшей температурой требуют осуществления меньшего количества подшагов по сравнению с областями с более высокой температурой. Статичный характер распределения ячеек сетки по процессам в этом случае не позволяет сбалансировать нагрузку на процессы.

На рис. 2.3 – 2.4 приведены графики ускорения и эффективности работы программы в зависимости от размерности сетки. Из графиков видно, что с



Рис. 2.3: График зависимости ускорения от числа расчетных ячеек



Рис. 2.4: График зависимости эффективности от числа расчетных ячеек

увеличением размерности расчетной сетки ускорение приближается к количеству вычислительных узлов и эффективность достигает своих максимальных значений.

Подробное описание программного комплекса и механизмов межпроцессорного обмена приведено в диссертации автора на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук [117]. Анализ эффективности построенного параллельного алгоритма и тестирование его на различных вычислительных системах приведены в работах [48, 51].

# Глава 3. Верификация и валидация алгоритмов

Оценка каждого из основных численных методов и алгоритмов, использованных при разработке вычислительного алгоритма для решения задач лазерной термохимии, проведена по отдельности с подтверждением по совокупности их заявленных свойств. Эти алгоритмы прошли свою верификацию при решении большого круга задач, что дало возможность эффективного использования отобранных верифицированных методов и алгоритмов для построения вычислительного кода.

Для интегрирования по времени использована схема Эйлера, для аппроксимации пространственных производных использован метод конечных объемов. По времени схема имеет первый порядок аппроксимации, по пространству второй. Для расчета примитивных переменных на границе между ячейками сетки использована WENO схема пятого порядка точности, для расчета температуры частиц и системы уравнений химической кинетики использован метод Радо пятого порядка. В ходе вычислительных расчетов на последовательности сгущающихся сеток для задачи реагирующих газовых потоков с лазерным излучением, описанной в главе 4, параграф 4.1, получен второй порядок точности по пространству для результирующей схемы, несмотря на высокий порядок некоторых используемых разностных схем.

# 3.1 Алгоритмы решения уравнений химической кинетики

Тестирование алгоритма решения жестких уравнений химической кинетики [89] проводилось с помощью независимого программного модуля. В частности, было проведено сравнение результатов расчетов брутто-реакции пиролиза этана с аналитическим решением [107], которое показало полное совпадение [108]. Также в программе есть возможность использования подключаемого модуля RADAU5 [87].

Проводилось сравнение работы двух модулей на одномерной задаче газофазного пиролиза этана (схема реакции представлена в приложении А, таблица 6.1) при различных температурах смеси. При моделировании задач газовых потоков с радикально-цепными реакциями при умеренных температурах смеси (до 1100 K) результаты расчетов с использованием разработанного вычислительного алгоритма с последовательным включением двух указанных схем совпадают. При увеличении температуры газовой смеси алгоритм, реализующий схему (2.17) [89], сходится при крайне малых шагах интегрирования по времени, что значительно увеличивает общее расчетное время. На рис. 3.1 представлены графики плотности и массовой доли этилена при начальной температуре газа 1165 К. Характер распределения указывает, что при расчетах радикально-цепных реакций с повышением температуры смеси лазерным излучением необходимо использовать метод Радо с адаптивным шагом [87], который показал сходимость результатов при любой температуре.



Рис. 3.1: Распределение плотности и этилена при температуре 1165 К и различных шагах интегрирования уравнений химической кинетики ( $\tau = 10^{-4} \,\mathrm{c}$  - штрих-пунктир,  $\tau = 10^{-5} \,\mathrm{c}$  - пунктир,  $\tau = 10^{-6} \,\mathrm{c}$  - сплошная линия) с сохранением шага по газовой динамике ( $\Delta t = 10^{-4} \,\mathrm{c}$ ), расчет по схеме (2.17)

## 3.2 Применение WENO схем к моделированию вязких течений с химическими реакциями

Газодинамический этап с WENO схемой повышенного порядка точности верифицировался для уравнений газовой динамики на решениях задачи распада произвольного разрыва с начальными данными Сода и Лакса. Полученные численные решения правильно передают все особенности течения газа, координаты и амплитуды контактного разрыва и ударной волны [109]. Найдено, что нефизические осцилляции на разрывах не возрастают в решении, полученном с использованием WENO схемы, т.е. обеспечивается условие TVD [110,111]. Это определило перспективность ее использования в расчетах газодинамических течений с высокими значениями локального энерговыделения и энергопоглощения.

Также проведено исследование применения WENO схем 5 (WENO5) и 7 (WENO7) порядка к решению задач многокомпонентной газовой динамики с учетом вязкости, диффузии, теплопроводности и химических реакций [112].

Для каждой схемы были проведены расчеты с интерполяцией газодинамических параметров на грани ячейки с формулой (2.22), где весовые коэффициенты рассчитываются с помощью индикаторов гладкости, и с формулой (2.25), которая использует оптимальные весовые коэффициенты. Расчеты проводились на одномерной задаче газофазной конверсии метана (схема реакции представлена в приложении А, таблица 6.3) с начальными условиями, в которых температура в левой половине трубы равна 800° С, в правой части – 1200° С.

На рис. 3.2 представлены распределения температуры и метана для трех расчетных схем на грани ячейки: схема первого порядка, WENO схема 5-го порядка и WENO схема 5-го порядка. Из графиков можно сделать вывод, что схема первого порядка аппроксимации сглаживает решение в областях резкого изменения газодинамических параметров, разница температур составляет величину 10° С. Такой результат является достаточно большим расхождением в случае проведения лабораторных экспериментов. Расчет по схемам WENO 5-го и 7-го порядка практически совпадает, что говорит о преимуществе схемы WENO5, поскольку она использует более компактный шаблон. На рис. 3.3 представлены расчеты по WENO схемам с оптимальными весами и с расчетом весов с индикаторами гладкости. Из графиков можно сделать вывод, что для рассматриваемых задач использование WENO схем с оптимальными весами является преимущественным, поскольку графики полностью совпадают, а сами схемы являются менее трудоемкими.





б) Распределение температуры, С

Рис. 3.2: Распределение метана и температуры: схема первого порядка – синяя линия, WENO5 – красная линия, WENO7 – зеленая линия.



Рис. 3.3: Распределение температуры, С

## 3.3 Задача о плоском газофазном течении с химическими реакциями

#### 3.3.1 Постановка задачи

В этом параграфе на модельном примере термического разложения этана демонстрируется работа созданного ядра программы, которая предназначена для проведения вычислительных экспериментов по изучению динамики химически активной многокомпонентной среды [49]. Кинетическая схема взятых радикально цепных реакций представлена в таблице 6.4 приложения А. В ней учтены три радикала  $H^{\bullet}$ ,  $CH_{3}^{\bullet}$ ,  $C_{2}H_{5}^{\bullet}$  с сильно отличающимися массами,

три продукта  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$  и пять реакций. В этой схеме отражены основные особенности и трудности, с которыми сталкиваются исследователи при проведении расчетов. Это жесткая система ОДУ, включающая отличие на порядки величин равновесных концентраций радикалов, сильное изменение плотности среды, изменение скорости потока при химических реакциях, возможность протекания первой из реакций на стенках, значительная теплопередача и энергопоглощение. С другой стороны, схема достаточно компактна, что легко позволяет увидеть отклик на изменение параметров и взаимосвязи в изучаемом реакторе. Необходимо подчеркнуть, что схема предназначена для иллюстрации работы вычислительного алгоритма и параллельной программы в целом. Приведеная кинетическая схема не претендует на полноту химического механизма пиролиза этана в отличие от 15 стадийной схемы (таблица 6.1, приложение А.) [72].

Вычисления проведены для плоской трубы длиной 220 мм и шириной 21 мм. Далее приводятся результаты расчета, в котором была задана температура стенок 915.15 К. Давление на выходе из правого конца трубы 101325 Па. В начальный момент времени считается, что труба заполнена метаном с температурой 915.15 К. Исходная смесь, состоящая из этана и метана (40%  $C_2H_6$ , 60%  $CH_4$ ), входит через левый конец трубы с расходом 40 л/ч. Входная температура смеси равна 870.15 К. Шаг по пространству  $h_x = h_y = 10^{-3}$  м, шаг по времени  $\Delta t = 10^{-4}$  с, количество расчетных ячеек 4620. Расчет проводился до установления течения  $t \approx 10$  сек.

### 3.3.2 Результаты вычислительного эксперимента

На рис. 3.4 – 3.7 представлено распределение по трубе температуры, скорости, массовых долей этилена и этильного радикала при установившемся течении. На рис. 3.8 приведено поперечное распределение радикалов  $H^{\bullet}$ ,  $CH_3^{\bullet}$ ,  $C_2H_5^{\bullet}$  на расстоянии 50 мм от входа. На рис. 3.9 приведено продольное распределение продуктов реакции  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$  и подаваемого реагента  $C_2H_6$ по центру плоской трубы.

Как следует из распределения рис. 3.4 – 3.7 течение в трубе реагирующего газа можно разделить на две примерно равных части. В левой поглощается тепло и идут химические реакции, а в правой происходит релаксация полученной смеси газов к равновесным параметрам с выравниванием температуры газа и стенки. По рис. 3.5 профиль скорости смеси теряет свое начальное распределение примерно на половине калибра трубы. Около стенок формируется пограничный слой, в котором на начальном участке особенно интенсивно идет химический процесс с формированием радикалов. Далее газовый поток ускоряется с увеличение скорости примерно в два раза. По рис. 3.6 интенсивный синтез этилена начинается с расстояний около одного калибра от входа и заканчивается к середине трубы. Распределение этилена в реакционной зоне отвечает распределению температуры с его большим количеством около стенок. Прогреву газа препятствует эндотермическая реакция, которая оставляет характерную зону пониженной температуры в центре реактора до ее исчезновения по мере исчерпания этана. Диффузия этилена, связанная с диффузией водорода, выравнивает распределение этилена по реактору. Зона протекания пиролиза выявляется по распределению этильного радикала  $C_2H_5^{\bullet}$ , который сосредоточен вблизи горячих стенок трубы и исчерпывается



Рис. 3.4: Распределение температуры, К



Рис. 3.6: Распределение массовой доли этилена

_										
ConcentrationC2H5*										
	0.0e+00 1e-8	2e-8	3e-8	4e-8 	5e-8	6e-8	7e-8	8e-8	9.2e-08	

Рис. 3.7: Распределение массовой доли  $C_2H_5^*$ 

по мере падения содержания этана. На поперечном распределении радикалов на расстоянии 50 мм от входа в трубу на рис. 3.8 видно сложное взаимодействие радикально цепных реакций и диффузии радикалов, связанных с теплопроводностью газа и энергопоглощением в реакциях. Каждый из трех радикалов характеризуется своим наклоном распределения, от которых зависит химический синтез этилена. Химический процесс зависит от трех эффективных масштабов. Один из масштабов, связанный с  $CH_3^{\bullet}$  радикалом, опре-



Рис. 3.8: Распределение массовых долей радикалов  $C_2H_5^*$ ,  $CH_3^*$ ,  $H^*$ , нормированных относительно значений массовых долей в граничной ячейке, в поперечном сечении трубы. Нормировки для каждого из радикалов:  $Y_{C2H_5^*,bound} = 6.3 \cdot 10^{-8}$ ,  $Y_{CH_3^*,bound} = 1.59 \cdot 10^{-11}$ ,  $Y_{H^*,bound} = 4.52 \cdot 10^{-10}$ 

деляет узкую зоны зарождения процесса. Второй из масштабов, связанный с легко диффундирующим  $H^{\bullet}$ , дает зону поддержания радикально цепного цикла синтеза этильного радикала. Третий масштаб, связанный с  $C_2H_5^{\bullet}$  дает зону синтеза этилена. Наличие этих трех масштабов показывает сложность создания аналитических моделей радикально цепных процессов как синтезов продуктов пиролиза с суммарным поглощением энергии от стенок реактора. В то же самое время распределение массовых долей целевых продуктов синтеза, приведенных на рис. 3.9, показывает достаточно простые зависимости нарастания продуктов синтеза вдоль трубы, включая слабое изменение массовой доли метана и преобладания водорода с этиленом в продуктах.



Рис. 3.9: Распределение массовых долей этана, этилена, водорода, метана, нормированных относительно их максимальных значений, в продольном сечении трубы.

Нормировки для каждой из долей:  $Y_{C_2H_4,max} = 0.3737$ ,  $Y_{C_2H_6,max} = 0.3964$ ,

 $Y_{CH_4,max} = 0.6112, \ Y_{H_2,max} = 0.0232$ 

## 3.3.3 Сравнение с аналитическими решениями. Течение Пуазейля Скорость в поперечном сечении плоской трубы

Стационарное течение вязкого газа между двумя параллельными неподвижными пластинами описывается законом Пуазейля. Выпишем выражение для продольной скорости газа в зависимости от поперечной координаты в ламинарном потоке с постоянной вязкостью [54]

$$\frac{\hat{u}}{\hat{u}_{max}} = \frac{p_{in} - p_{out}}{2\mu L_x} y(L_y - y) : \frac{p_{in} - p_{out}}{2\mu L_x} \frac{L_y}{2} (L_y - \frac{L_y}{2}) = \frac{4y(L_y - y)}{L_y^2}.$$
 (3.1)

Здесь  $\hat{u}$  – скорость в поперечном сечении,  $\hat{u}_{max}$  – максимальное значение скорости в поперечном сечении,  $p_{in}$ ,  $p_{out}$  – давление на концах плоской трубы,  $\mu$  – коэффициент динамической вязкости,  $L_y$ ,  $L_x$  – поперечный размер и длина плоской трубы сооветственно. Сравним скорость в поперечном сечении на расстоянии 50 мм от входа, полученную в расчете, с этим аналитическим



Рис. 3.10: Аналитическое и расчетное значение скорости в поперечном сечении на расстоянии 50 мм от входа

выражением для средней вязкости смеси в этом сечении. Графики распределения аналитической и расчетной скоростей в поперечном сечении плоской трубы в единых координатах представлены на рис. 3.10 [54]. Как видно из графиков, расчетная и аналитическая зависимости практически совпали. Это совпадение является достаточно неожиданным результатом, поскольку в расчете учитывались неизотермичность газа, зависимость вязкости от температуры, состава газа и, что особенно важно, изменение объема газа при выделении водорода около стенок. Изменение объема газа влияет на ускорение всего потока, но практически не меняет зависимость продольной скорости поперек потока. По-видимому, аналитические решения о релаксации начальных распределений скорости на входе в трубу к параболическому профилю могут также применяться и к химически активным смесям газов.

#### Расчет температуры в поперечном сечении плоской трубы

В проведенном расчете пиролиз этана идет главным образом по маршруту синтеза этилена и водорода:  $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$ . Другой маршрут, связанный с получением этилена и метана, вносит лишь небольшой вклад в расход этана, что видно по изменению массовой доли метана в смеси. Пренебрегая вторым маршрутом получения этилена, получим аналитическое выражение для изменения температуры смеси в поперечном сечении плоской трубы с температурой стенок  $T_0$ ,  $T_1$  [54]. Для этого запишем уравнение для температуры с эффективным коэффициентом теплопроводности и поглощением энергии в эндотермической реакции:

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} = Qnk e^{-E/RT}.$$
(3.2)

Здесь  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности смеси,  $ke^{-E/RT}$  – величина, отвечающая за химическую реакцию, Qn – величина, отвечающая за эндотермический тепловой эффект реакции. Мы пренебрегаем изменением температуры вдоль потока.

Представим T – искомое значение температуры как  $T = \tilde{T} + T_*$ , введем  $\alpha = E/RT_*$  и  $\tau = \tilde{T}/T_*$ . Далее проведем разложение температуры в показателе экспоненты и получим:

$$\frac{d^2\tau}{dx^2} = \frac{Qnke^{-\alpha}}{\lambda T_*}e^{\alpha\tau}.$$
(3.3)

Умножая (3.3) на  $d\tau/dx$  и интегрируя по  $\tau$ , получим:

$$\left(\frac{d\tau}{dx}\right)^2 = \frac{2Qnke^{-\alpha}}{\lambda T_*\alpha}e^{\alpha\tau} + C.$$
(3.4)

В уравнение (3.4) в знаменателе можно ввести квадрат длины  $\lambda_T^2 = \frac{\lambda T_* \alpha e^{lpha}}{2Qnk} = \frac{\lambda e^{lpha} E}{2kRQn}$ . Назовем ее длиной реакционной теплопроводности. Ранее

она была введена в [113]. Эта длина носит фундаментальный характер в химически активных средах. Ее аналогом являются дебаевская длина в физике плазмы. На этой длине необходимое энергопоглощение в химической реакции при определенной температуре обеспечивается теплопроводностью среды.

Обезразмерим уравнение (3.4) по координате  $x = \tilde{x}h$ , обозначим  $\theta = \alpha \tau$ и  $Sv^2 = \frac{\alpha^2 h^2}{\lambda_T^2}$  – безразмерный параметр задачи. Запишем произвольную постоянную *C* в виде  $-Sv^2C$ , тогда уравнение примет вид:

$$\frac{d\theta}{d\tilde{x}} = \pm Sv\sqrt{(e^{\theta} - C)}.$$
(3.5)

Интегрируя (3.5), найдем [54]

$$e^{\alpha\tau} = \frac{C}{\cos^2\left(\frac{\sqrt{C}}{2}Sv\tilde{x} + C_1\right)}.$$
(3.6)

Значения констант интегрирования C и  $C_1$  находятся из нелинейной системы уравнений, которая получается при подстановке граничных условий для температуры на стенках в уравнение (3.6) при  $\tilde{x} = 0$ ,  $\tilde{x} = 1$ . Предполагаем  $T_* = 865$  K, температура на границе слева и справа равна  $T_0 = T_1 = 915.15$  K. Далее находим  $\tau_0 = \tau_1 = 0.0579$ ,  $\alpha = 34.7794$  и определяем параметр Sv = 5.9448, исходя из значений всех функций в граничной ячейке. Для констант получены значения C = 0.7154 и  $C_1 = 1.8845$ . Решение для констант C и  $C_1$  имеет неединственное значение. Вопрос выбора среди них одного значения требует отдельного анализа. Здесь выбрано минимальное значение C. Тем самым решение для температуры на заданном удалении от входа полностью найдено.

На рис. 3.11 представлено распределение температуры в поперечном сечении плоской трубы для описанного аналитического решения и решения, полученного в ходе вычислительного эксперимента [54]. Температура по оси



Рис. 3.11: Аналитическое и расчетное значение температуры в поперечном сечении на расстоянии 50 мм от входа

ординат приведена в абсолютных значениях. Как видно из рисунка, аналитическое и численное решения близки между собой, их разница находится в пределах 1-2%. Расхождение между ними может быть связано с аппроксимацией зависимости Аррениуса скорости реакции от температуры и переходом к представлению химических процессов одним маршрутом вместо полной схемы радикальных цепных реакций. Отметим, что аналитическое решение уравнения (3.2) в виде выпуклых функций впервые было получено Д.А. Франк-Каменецким для экзотермических реакций [5]. Найденное решение для изменения температуры может быть полезно и в случае несимметричных граничных условий на стенах трубы, а также для анализа изменения температуры в трубе круглого сечения с помощью известных преобразований координат [5]. Введенный безразмерный параметр *Sv* и длина реакционной теплопроводности  $\lambda_T$  характеризуют температурный масштаб, на котором в газовой среде оказывает свое влияние гетерогенно-гомогенная реакция, инициируемая на разогретой поверхности с каталитическими свойствами.

# 3.3.4 Течение Пуазейля и Куэтта между двумя параллельными пластинами разной температуры

Рассмотрим теперь течение газового потока в плоской трубе с температурой нижней стенки 915.15 К, верхней стенки 863.15 К. Проведено два расчета: течение с неподвижными стенками (течение Пуазейля) и течение при движении одной стенки относительно другой со скоростью 0.05 м/с (течение Куэтта).

На рис. 3.12 представлено распределение по трубе скорости газовой смеси для течения между неподвижными стенками. Во второй половине трубы скорость газового потока увеличивается примерно в два раза за счет нагрева смеси и химических реакций и достигает на выходе значений выше 0.05 м/с. Пусть во втором расчете верхняя стенка движется с обозначенной скоростью. На рис. 3.13 представлено распределение по трубе скорости для течения Ку-



Рис. 3.12: Распределение скорости, м/с. Течение Пуазейля



Рис. 3.13: Распределение скорости, м/с. Течение Куэтта



Рис. 3.14: Значение скорости в поперечном сечении на расстоянии 50мм от входа для двух расчетов

этта, на рис. 3.14 приведено поперечное распределение скорости на расстоянии 50 мм от входа для двух расчетов. По рис. 3.13 – 3.14 скорость смеси на подвижной стенке увеличивается приблизительно в два раза по сравнению с центральной частью трубы. Таким образом, поток компонент газовой смеси ускоряется в верхней области реактора, что сократит их время пребывания в трубе.

На рис. 3.15 – 3.16 представлено распределение по трубе температуры газовой смеси при установившемся течении для двух расчетов, которые демонстрируют более высокую температуру в центральной области трубы для течения с неподвижными стенками. На рис. 3.17 представлено распределение температуры в поперечном сечении плоской трубы на расстоянии 50 мм от входа для аналитического решения (3.6) и решения, полученного в ходе расчета течения с неподвижными стенками. Температура по оси ординат приведена в абсолютных значениях. Как видно из рисунка, аналитическое и численное решения близки между собой в пределах 2-3%.



Рис. 3.15: Распределение температуры, К. Течение Пуазейля



Рис. 3.16: Распределение температуры, К. Течение Куэтта



Рис. 3.17: Аналитическое и расчетное (течение Пуазейля) значение температуры в поперечном сечении на расстоянии 50 мм от входа

На рис. 3.18 - 3.19 приведены распределения по трубе массовых долей этилена при установившемся течении. На рис. 3.20 приведено поперечное распределение радикала  $H^{\bullet}$  на расстоянии 50 мм от входа. На рис. 3.21 представлено продольное распределение исходного  $C_2H_6$  по центру плоской трубы.

Как следует из распределений рис. 3.18 – 3.19 интенсивный синтез этилена



Рис. 3.18: Распределение массовой доли этилена  $C_2H_4$ . Течение Пуазейля



Рис. 3.19: Распределение массовой доли этилена  $C_2H_4$ . Течение Куэтта



Рис. 3.20: Распределение массовой доли атома водорода для двух расчетов в поперечном сечении на расстоянии 50 мм от входа

происходит у более нагретой нижней стенки, начинается с расстояний около одного калибра от входа и заканчивается около одного калибра от выхода. Распределение этилена в реакционной зоне отвечает распределению температуры с его большим количеством около нижней стенки. Прогреву газа в нижней области препятствует эндотермическая реакция, которая оставляет характерную зону пониженной температуры в центре реактора до ее исчез-



Рис. 3.21: Распределение массовой доли этана для двух расчетов в продольном сечении трубы

новения по мере исчерпания этана. На рис. 3.19 хорошо заметно влияние подвижной стенки, которая способствует интенсивному вытеснению компонент газовой смеси за счет увеличения скорости газа. В то же время рис. 3.20 иллюстрирует, что скорость диффузии атома водорода значительно превышает скорость течения газовой смеси, а связанная с диффузией водорода диффузия этилена, выравнивает распределение этилена по реактору начиная с середины трубы (рис. 3.18). Продольные распределения массовой доли этана, приведенные на рис. 3.21, показывают, что втекающий этан при наличии подвижной стенки не успевает полностью прореагировать в центральной части трубы.

#### 3.4 Сравнение с экспериментальными данными

Сравнение расчетных и экспериментальных данных было проведено путем расчетов течения газа в проточном химическом реакторе с внешним обогревом зоны реакции и встречными потоками реагентов из легких алка-



Рис. 3.22: Схема реактора

нов [22, 73, 114]. Сравнение расчетных и экспериментальных данных проводилось для процессов пиролиза этана и пропана.

Геометрия реактора представлена на рис. 3.22. Общая длина 220 мм, диаметр 21 мм, длина нагревательных элементов 70 мм. Задача решалась в двумерной геометрии. Шаг по пространству  $h_x = h_y = 10^{-3}$  м, шаг по времени  $\Delta t = 10^{-5}$  с, количество расчетных ячеек 4620. Расчет проводился до установления течения  $t \approx 10$  сек.

#### 3.4.1 Пиролиз этана

В начальный момент времени реактор заполнен метаном комнатной температуры 27° С, давление в области 101325 Па. На вводах **1** и **2** определены условия потока газа с расходом 0.754 мг/с и 0.316 мг/с соответственно. Через вводы **1** подается этан, температура 600 К. Через вводы **2** подается защитный газ метан, температура 300 К. Выход продуктов пиролиза осуществляется через выход **3**. Для стенок реактора задаются: температура торцевых стенок 300 К, температура нагревательных элементов, температура корпуса вне на-



Рис. 3.23: Зависимость конверсии  $C_2H_6$  от температуры стенок реактора

гревательных элементов и торцевых стенок изменяется по линейному закону от температуры нагревателя к 300 K у торцевых стенок.

В расчетах для химических процессов пиролиза этана была использована 15 стадийная схема пиролиза этана (приложение А, таблица 6.1) [72]. Расчетные и экспериментальные данные сравнивались по конверсии исходной газовой смеси и по составу продуктов на выходе реактора при увеличении температуры нагревательных элементов реактора (872 K, 921 K, 973 K, 1015 K, 1033 K, 1051 K). В результате было получено хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных [40, 42]. Зависимости конверсии этана от температуры стенок реактора представлены на рис. 3.23. Эти результаты были получены в диссертации автора на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук [115–117].

#### 3.4.2 Пиролиз пропана

В начальный момент времени реактор заполнен метаном комнатной температуры 300 K, давление в области 101325 Па. На вводах 1 и 2 определены условия потока газа с расходом 1.758 мг/с и 0.221 мг/с соответственно. Через вводы 1 подается пропан, температура 600 K. Через вводы 2 подается защитный газ метан, температура 300 K. Выход продуктов пиролиза осуществляется через выход 3. Для стенок реактора задаются: температура торцевых стенок 300 K, температура нагревательных элементов, температура корпуса вне нагревательных элементов и торцевых стенок изменяется по линейному закону от температуры нагревателя к 300 K у торцевых стенок.



#### • Эксперимент • Расчет

Рис. 3.24: Зависимость конверсии пропана  $C_3H_8$  от температуры стенок реактора

В расчетах для химических процессов пиролиза пропана была использована 30-ти стадийная схема, содержащая 17 компонент смеси (приложение А, таблица 6.2) [118]. Расчетные и экспериментальные данные сравнивались по конверсии исходной газовой смеси на выходе реактора при увеличении температуры нагревательных элементов реактора (899 K, 923 K, 948 K). В результате было получено хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных [118]. Зависимости конверсии пропана от температуры стенок реактора представлены на рис. 3.24 [43].

#### 3.5 Роль геометрического фактора

В данном параграфе представлены расчеты для осесимметричного и плоского течения смеси этана и метана при теплоподаче со стороны стенок с целью выявить роль геометрического фактора при действии большого числа нелинейных физико-химических процессов.

#### 3.5.1 Постановка задачи

Пиролиз этана рассматривается в реакторах цилиндрической формы длиной 220 мм, диаметром 20 мм и в плоской трубе того же зазора. Исходная смесь, температура которой 870.15 К, состоит из этана и метана (40%  $C_2H_6$ , 60%  $CH_4$ ). Она поступает в трубы слева с расходом 40 л/ч. Давление на выходе справа 101325 Па, давление на входе газовой смеси рассчитывалось по расходу и давлению на выходе согласно уравнению Пуазейля. В начальный момент времени трубы заполнены метаном. Для описания схемы реакции пиролиза этана была принята 15-ти стадийная радикальная кинетическая схема (приложение A, таблица 6.1) [72]. Расчеты проводились для трех разных температур стенок с фиксированными другими начальными условиями.

#### 3.5.2 Сравнение и анализ двух расчетных геометрий

Прогрев газовой смеси происходит интенсивнее в цилиндрической трубе, несмотря на значительное поглощение энергии около стенок в эндотермической реакции, что видно из рис. 3.25. На нем представлены распределения температуры и этана вдоль оси реактора. На прогрев газа внутри реактора



Рис. 3.25: Распределение температуры и этана вдоль оси, T = 915 К. Сплошная линия – плоская труба, пунктирная линия – цилиндрическая труба

оказывает свое влияние рост коэффициента теплопроводности смеси за счет активно диффундирующего по объему молекулярного водорода. Его теплопроводность в несколько раз превышает теплопроводность других компонент смеси. Увеличение теплопередачи со стенок внутрь объема в случае цилиндрической трубы (рис. 3.25 – 3.26) оказывает существенное влияние на конверсию этана в начальных отрезках труб при умеренных температурах. Однако при высоких конверсиях и больших длинах реакционного объема влияние геометрического фактора ослабевает. При температуре 1015 К конверсия этана стремится к полной уже до достижения центральной области реактора. В правой части реактора происходит накопление и диффузионное выравнивание продуктов реакции. Следовательно, влияние геометрического фактора



Рис. 3.26: Распределение этана вдоль оси, кг/сек. Сплошная линия – плоская труба, пунктирная линия – цилиндрическая труба

на конверсию этана ослабляется при высоких температурах стенок и выборе большой длины реактора.

#### 3.6 Схема локальных итераций

Настоящий параграф посвящен вычислительным экспериментам, в которых диффузионная составляющая модели рассчитывается по схеме локальных итераций. Проиллюстрированы заявленные свойства вычислительного алгоритма: возможность проведения расчетов с шагом, превышающим диффузионные ограничения на шаг по времени [52].

#### 3.6.1 Решение одномерного неоднородного уравнения

Для тестирования схемы, описанной в параграфе 2.13 главы 2, рассмотрим одномерное неоднородное нестационарное уравнение [113, 119]

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + f(u), \qquad (3.7)$$

где  $f(u) = -\theta + \gamma e^{-2u}$ , имеющее аналитическое решение

$$u(x,t) = \ln\left(\pm\sqrt{\frac{\gamma}{\theta}} + c \cdot exp(\pm\sqrt{\theta}x - t(\theta \pm \sqrt{\theta}))\right).$$
(3.8)

Выбор данного уравнения обусловлен наличием конвективного и диссипативного переноса, и неоднородной части, схожей с уравнениями химической кинетики. В расчетах принимаем  $\theta = 1$ ,  $\gamma = 1$ ,  $x \in [0, 2]$ ,  $t \in [0, 2]$ .

Проведены расчеты с расщеплением на нелинейную правую часть, расчет конвективной части и расчет диссипативной части с отношением  $\frac{a\Delta t}{h} = 0.1$ , a = 1. Также проведен расчет по схеме без расщепления на конвективную и диссипативную составляющую. Шаг по времени в данном случае ограничен условием  $\frac{k\Delta t}{h^2} \leq 0.5$ , k = 1, в расчетах принималось  $\frac{k\Delta t}{h^2} = 0.2$ .

Для сетки размерности N = 100, h = 0.02 схема локальных итераций делает 1000 шагов по времени, но на каждом шаге происходит пересчет диссипативного потока l = 2p - 1 раз, степень чебышёвского многочлена p = 4. На этой же сетке и временном интервале явная схема делает 25000 шагов по времени. Замеряемое расчетное время описанной одномерной задачи показало, что алгоритм, основанный на схеме локальных итераций, требует в 20 раз меньше расчетного времени. Максимальное отклонение численного решения по схеме ЛИ-М от точного при h = 0.02 составило  $\Delta_{max} = 7.2 \cdot 10^{-4}$ .

### 3.6.2 Решение одномерных уравнений с радикальной кинетикой углеводородов

Проведены расчеты в пространственно одномерной области химически реагирующих потоков с кинетикой конверсии метана (приложение A, таблица 6.3). Очевидно, что вычислительный алгоритм для пространственно одномерной системы естественным образом вытекает из представленной осесимметричной схемы обнулением члена, отвечающего производной по координате, сонаправленной с цилиндрическим радиусом. Также, как и в предыдущем параграфе, проведено сравнение двух алгоритмов.

Вычислительные эксперименты проводились в области  $\Omega = [0 \text{ м}, 0.22 \text{ м}]$ . В начальный момент времени область заполнена метаном  $CH_4$ , скорость 0.1 м/с, давление 101325 Па. На входе слева подается газ, идентичный исходной смеси. Справа задано условие вытекания, давление 101325 Па. Варьировались температуры газа на входе и в области. Расчеты проводились до 1 секунды.

В расчетах принята равномерная сетка отрезков с шагом  $h = 10^{-3}$  м. Шаг интегрирования по времени задавался следующим образом. Для конвективных процессов шаг по времени определяется из условия Куранта-Фридрихса-Леви  $\frac{a \pi_{conv}}{h} \leq 1$ . Максимально допустимый шаг для исследуемой задачи в случае отсутствия диссипативных членов определен как  $\tau_{conv} \approx 5 \cdot 10^{-3}$  с, поскольку скорость распространения возмущений приближенно равна  $a \approx 0.15$  м/с. Как известно, на практике значение шага интегрирования зачастую принимается ниже расчетного. Возьмем шаг интегрирования равный  $\Delta t = 0.5 \cdot 10^{-3}$  с. Диффузионный шаг по времени определяется как  $\Delta t_{dif} = \frac{1}{\lambda_{max}}$  посредством вычисления верхних границ спектров дискретных операторов, отвечающих аппроксимациям процессов диффузионного переноса, вязкости и теплопроводности. В рассматриваемом диапазоне температур  $\Delta t_{dif} \approx 10^{-4}$  с.

Ниже представлено сравнение быстродействия алгоритмов при начальной температуре реакционной смеси 1400 К, при этом схема локальных итераций включает 3-5 итераций для диссипативных членов внутри общего расчетного шага. Из таблицы 3.1 следует, что расчет ускорен более, чем в четыре раза, несмотря на высокую трудоемкость решения системы уравнений химической кинетики, включающую 15 уравнений.

	Алгоритм на основе ЛИ	Алгоритм без расщепления		
Шаг по времени $\Delta t$ , с	$0.5 \cdot 10^{-3}$	10 <sup>-4</sup>		
Число шагов	2000+3-5 итераций	10000		
Расчетное время, с	350	1668		

Таблица 3.1: Сравнение эффективности алгоритмов

На рис. 3.27 – 3.28 представлены профили мольной доли метана и температуры газовой смеси по реактору для двух расчетных схем.



Рис. 3.27: Распределение массовой доли метана по длине реактора: красный пунктир – схема локальных итераций, синяя линия – схема без расщепления



Рис. 3.28: Распределение температуры по длине реактора: красный пунктир – схема локальных итераций, синяя линия – схема без расщепления

Слева изображены графики во всей расчетной области, справа – фрагменты графиков в области резких изменений газодинамических характеристик и концентраций веществ – отрезок [0.01 м, 0.02 м]. Из графиков очевидна согласованность результатов расчета различными методами.

Исследование сходимости построенного алгоритма было проведено на последовательности сгущающихся сеток ( $h = 0.5 \cdot 10^{-3}$  м,  $h = 10^{-3}$  м,  $h = 2 \cdot 10^{-3}$  м) с сохранением отношения  $\frac{a\Delta t}{h} = 7.5 \cdot 10^{-2}$ . Результаты расчетов представлены на рис. 3.29 – 3.30. Во всей расчетной области  $\Omega$  решения практически неразличимы (левый график), поэтому справа выделены фрагменты графиков, где отличия заметны – в области падения температуры и мольной доли метана.



Рис. 3.29: Распределение массовой доли метана: расчет на сгущающихся сетках



Рис. 3.30: Распределение температуры: расчет на сгущающихся сетках

#### 3.6.3 Задача конверсии метана в осесимметричной геометрии

Вычислительные эксперименты проводились в реакторе цилиндрической формы длиной 220 мм, шириной 40 мм. В начальный момент времени область заполнена метаном  $CH_4$ , температура 1073 К, давление 101325 Па. На входе слева по всему диаметру трубы подается метан температурой 1073 К с расходом 40 л/ч. Справа по всему диаметру трубы задано условие вытекания, давление 101325 Па. Температура стенок 1473 К. Данные условия приводят к значительным перепадам температуры, плотности и концентрации в расчетной области в начальные моменты времени. Для описания схемы химических превращений принята схема с 15 компонентами смеси, как в параграфе выше (приложение A, таблица 6.3).

В расчетах принимается равномерная сетка прямоугольников с шагом  $h_z = h_r = 10^{-3}$  м. Поскольку скорость распространения возмущений для данной задачи может превышать a = 0.5 м/с, шаг интегрирования по времени возьмем  $\Delta t = 10^{-4}$  с. Отметим, что расчетный диффузионный шаг для данной задачи  $\Delta t_{dif} \approx 10^{-5}$  с.

На рис. 3.31 представлены результаты вычислительного эксперимента в момент времени 0.5 с. Из графиков видно, что газодинамические параметры внутри области отличаются на порядки, что оказывает влияние на значения коэффициентов диффузии. Скорость смеси (рис. 3.31, а) теряет свое начальное распределение во второй части трубы, в которой происходит значительное ускорение потока. Около стенок формируется зона активных химических превращений с уменьшением доли метана (рис. 3.31, г) за счет нагрева стенок реактора (рис. 3.31, б). В центральной части реактора температура газовой смеси ниже, поскольку здесь происходят эндотермические реакции с погло-



Рис. 3.31: Распределение газодинамических характеристик и метана по трубе

щением энергии. Поскольку давление в реакторе равно атмосферному, нагрев приводит к разрежению газа с минимальным значением плотности у стенок (рис. 3.31, в). Максимальные значения плотности наблюдаются у входа газовой смеси, поскольку поступает относительно холодный метан.

Было проведено исследование сходимости на последовательности сгущающихся сеток ( $220 \times 20$ ,  $440 \times 40$ ,  $880 \times 80$ ) с сохранением отношения  $\frac{a\Delta t}{h} = 5 \cdot 10^{-2}$ . Результаты расчетов вдоль оси реактора представлены на рис. 3.32 - 3.33. При дальнейшем увеличении количества расчетных ячеек графики неразличимы с сеткой размерности  $880 \times 80$ . Можно сделать вывод о сеточной сходимости алгоритма для случая осесимметричного течения.

В таблице 3.2 представлено сравнение быстродействия алгоритмов на сетке 220 × 20, расчет производился на на кластере с вычислительными ядрами CPU Intel Xeon ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва», расчет запускался на 10 параллельных процессах. Данные таблицы показывают значительную экономию вычислительных ресурсов в случае использования схемы локальных итераций для расчета диссипативных членов.



Рис. 3.32: Распределение температуры: расчет на сгущающихся сетках



Рис. 3.33: Распределение массовой доли метана: расчет на сгущающихся сетках

Таблица 3.2: Сравнение времени выполнения алгоритмов на кластере с вычислительными ядрами CPU Intel Xeon ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарёва»

		Алгоритм на основе ЛИ	Алгоритм без расщепления		
Шаг по времени $\Delta t$ , с		10 <sup>-4</sup>	$10^{-5}$		
	Число шагов	5000+3-5 итераций	50000		
	Расчетное время, мин	$\approx 33$	$\approx 260$		
## Глава 4. Исследование газофазных течений с химическими реакциями и лазерным излучением

### 4.1 Пиролиз этана под воздействием лазерного излучения

#### 4.1.1 Постановка задачи

Вычислительные эксперименты проведены для плоской трубы длиной 220 мм и шириной 21 мм. Схема реакции пиролиза этана представлена в приложении А, таблица 6.1. Были заданы следующие начальные и граничные условия. Температура стенок составляет 915.15 К, интенсивность лазерного излучения, подаваемого через вход трубы слева,  $2.04 \cdot 10^5$  Вт /м<sup>2</sup>, ширина пучка 5 мм. Давление на выходе трубы справа 101325 Па. В начальный момент времени считается, что труба заполнена метаном с температурой 915.15 К. Через левый вход трубы поступает метан, на расстоянии 42 мм от этого входа сверху и снизу поступает смесь этана и метана (50%  $C_2H_6$ , 50%  $CH_4$ ). В результате излучение на входе свободно проходит через слой не поглощающего его метана. В итоге исходная смесь, состоящая из этана и метана, поступает в трубу с расходом 40 л/ч. Температура втекающей смеси газов равна 870.15 К. Расчет проводился с шагом по пространству  $h_x = h_y = 10^{-3}$  м, шагом по времени  $\Delta t = 10^{-5}$  с, количество расчетных ячеек 4620.

#### 4.1.2 Вычислительный эксперимент

Для сравнения результатов были проведены расчеты в отсутствии лазерного излучения, графики которых на рис. 4.1 –4.5 приводятся далее на левых панелях. На рис. 4.1 приведено распределение интенсивности излучения по длине реактора. Из него следует, что в начальной зоне с отсутствием этилена излучение свободно проходит через среду и начинает поглощатся в зоне ввода этана. Излучение полностью поглощается примерно на половине длины реактора, ускоряя газ и нагревая его в зоне ввода этана и навстречу излучению (рис. 4.2–4.3). В результате область превращения этана (рис. 4.4) сосредотачивается в присутствии излучения местом его ввода в реактор. В то же время водород (рис. 4.5) как легкий продукт реакции диффундирует навстречу потоку и занимает больший объем реактора. Повышение температуры газовой смеси в области поглощения на 400 К (рис. 4.3) приводит к значительному увеличению выхода целевых продуктов в этой области (рис. 4.5). Таким образом, подвод энергии в реагирующую смесь посредством лазерного излучения способствует интенсификации химических процессов в реакторах и дает возможность получения водорода и ценных углеводородов на меньших длинах реакторов пиролиза [49].



Рис. 4.1: Распределение интенсивности по трубе,  $BT/M^2$ 



Массовая доля водорода	Массовая доля водорода				
1.1e-05 0.0005 0.001 0.0015 0.002 0.0025 0.003 0.0035 0.004 4.7e-03	1.1e-05 0.0005 0.001 0.0015 0.002 0.0025 0.003 0.0035 0.004 4.7e-03				
а) без излучения	б) с излучением				

Рис. 4.5: Распределение массовой доли водорода по трубе

# 4.1.3 Расчет на последовательности сгущающихся сеток для задач с лазерным излучением

Проверка сходимости алгоритма с подводом лазерного излучения проводилась на последовательности сгущающихся сеток  $h_x = h_y = 2 \cdot 10^{-3}$  м,  $h_x = h_y = 1 \cdot 10^{-3}$  м,  $h_x = h_y = 0.5 \cdot 10^{-3}$  м. Разброс значений температуры на последовательности измельчающихся сеток лежит в пределах 1-2 градусов, что составляет менее 0.1% самой величины (рис. 4.6). При дальнейшем увеличении количества расчетных ячеек графики неразличимы с графиками



Рис. 4.6: Результаты проверки на сходимость

при расчетном шаге  $h_x = h_y = 0.5 \cdot 10^{-3}$  м. Можно сделать вывод о сеточной сходимости алгоритма для случая ввода в реагирующую смесь лазерного излучения.

### 4.2 Конверсия метана под воздействием лазерного излучения

#### 4.2.1 Постановка задачи

Рассматривается конверсия метана в реакторе цилиндрической формы длиной 220 мм, диаметром 20 мм. Исходная смесь, температура которой 870.15 К, состоит из метана, который поступает в трубу слева и по всему периметру трубы на расстоянии 50 мм с суммарным расходом 40 л/ч (рис. 4.7). Давление на выходе справа 101325 Па, давление на входе газовой смеси рассчитывалось по расходу и давлению на выходе согласно уравнению Пуазейля. В начальный момент времени труба заполнена метаном. Лазерное излучение

вводится через левый конец трубы (рис. 4.7), диаметр луча 4 мм. Для описания схемы реакции конверсии метана была принята 24-хстадийная радикальная кинетическая схема (приложение А, таблица 6.3) [46]. Расчет проводился с шагом по пространству  $h_z = h_r = 10^{-3}$  м, шагом по времени  $\Delta t = 10^{-5}$  с. Поскольку рассматривается осесимметричная постановка задачи, количество расчетных ячеек 2200.





### 4.2.2 Тестирование алгоритма на задаче конверсии метана в цилиндрической трубе без излучения

Проведем расчеты для пяти разных температур стенок реактора (1173 К, 1273 К, 1373 К, 1473 К, 1573 К), нулевой интенсивностью излучения и фиксированными другими начальными условиями [50]. Для аналогичных температур проводилось решение системы дифференциальных уравнений, составленных на основе схемы из приложения А, таблица 6.3 с использованием пакета RADAU5 [87]. Массовые доли компонент смеси рассматривались на выходе из трубы (справа). Расчет системы дифференциальных уравнений проводился до времени, равному приблизительному времени прохождения частицы газа по трубе.

В таблице 4.1 представлены массовые доли основных компонент смеси для двух расчетов. Из таблицы 4.1 очевидно, что решения в обоих случаях хоро-

Температура, К	1173	1273	1373	1473	1573
СН <sub>4</sub> , %, текущий расчет	99.59	89.52	48.01	7.42	0.89
$CH_4, \%$ , расчет RADAU5	99.57	89.50	48.07	7.44	0.89
$C_2H_4,\%$ , текущий расчет	0.12	7.63	10.57	0.42	$5.93 \cdot 10^{-3}$
$C_2H_4,\%,$ расчет	0.12	7.64	10.62	0.43	$6.1 \cdot 10^{-3}$
$C_2H_2,\%$ , текущий расчет	$1.26 \cdot 10^{-4}$	0.79	32.57	76.81	84.20
$C_2H_2,\%$ , расчет RADAU5	$1.23 \cdot 10^{-4}$	0.73	31.92	74.68	80.41
Н <sub>2</sub> ,%, текущий расчет	0.03	1.26	8.42	15.29	14.88
$H_2, \%$ , расчет RADAU5	0.03	1.32	8.96	17.41	18.67
$C_2H_6,\%$ , текущий расчет	0.24	0.77	0.39	0.02	$5.68 \cdot 10^{-3}$
$C_2H_6,\%$ , pacчет RADAU5	0.25	0.78	0.39	0.018	$4.43 \cdot 10^{-3}$

Таблица 4.1: Сравнение газодинамических расчетов и решения системы уравнений химической кинетики при разных температурах стенок

шо согласуются, что говорит об установившемся течении во второй половине трубы и адекватности расчетного алгоритма.

#### 4.2.3 Вычислительный эксперимент

Вводимое через левый конец трубы лазерное излучение (рис. 4.7, 4.8) поглощается компонентами смеси (этиленом), и происходит значительное увеличение температуры в центральной области реактора (рис. 4.9). Отсюда возникает интерес к исследованию газодинамического процесса и поведения компонент смеси в центральной части трубы с целью определения условий для максимальной конверсии исходного сырья.

Проведены расчеты с различной мощностью излучения: 0 Вт, 8 Вт, 32 Вт, 64 Вт [50]. Температура стенок задавалась 870 К у левого конца трубы и до входа газовой смеси по периметру, далее температура стенок задана 1373 К.





Temperature

Рис. 4.9: Температура, К

Такое распределение температур выбрано для смещения зоны поглощения излучения и активных химических превращений в область смешения потоков.

На рис. 4.10 приведено распределение температуры вдоль оси реактора для различной мощности лазерного излучения. Как следует из представленных графиков, уже при незначительной мощности излучения в 8 Вт происходит увеличение температуры на 150 К по сравнению с температурой в отсутствии излучения. При увеличении мощности до 64 Вт температура сохраняет свои максимальные значения по всей длине трубы.

На рис. 4.11 представлены выходы основных компонент смеси вдоль оси реактора. С вводом лазерного излучения конверсия метана при значениях мощности выше 32 Вт увеличивается приблизительно в 1.5-2 раза уже в центральной части трубы. Последующее увеличение мощности (64 Вт) не оказывает сильного влияния на конверсию. Из рисунков видно, что в случае фиксированных начальных и граничных условий увеличение мощности способствует выработке водорода и ацетилена, максимальное их содержание наблюдается



Рис. 4.10: Распределение температуры смеси вдоль оси для разной мощности излучения, К

на выходе из трубы. На расстоянии двух калибров трубы, в зоне смешения и активного поглощения лазерного излучения, мы наблюдаем максимальный выход этилена. Уменьшение его выхода во второй половине трубы связано с повышением температуры в этой области, при которой наблюдается образование водорода и ацетилена.

В экспериментальных исследованиях температура стенок, как правило, задается в пределах 1100-1200 К. Однако, при указанной температуре и рассматриваемых временах нахождения смеси в реакторе, метан не разлагается на продукты и не образуется этилена, который поглощает лазерное излучение.

Для исследования лазерной конверсии метана в условиях реального эксперимента рассматривался реактор с температурой стенок 1173 К на расстоянии 50 мм от левого торца, мощность излучения 64 Вт. Вычислительный эксперимент проводился для метан-этиленовой смеси с разным значением содержания этилена (0%, 1.5%, 2%, 2.5%) [50]. Результаты численного моделирования показывают, что с увеличением доли этилена температура смеси



Рис. 4.11: Распределение выхода (кг/сек) основных компонент смеси вдоль оси для разной мощности излучения.



Рис. 4.12: Распределение температуры смеси вдоль оси для разного состава смеси, К

растет (рис. 4.12) и конверсия метана увеличивается. На рис. 4.13 представлены распределения основных компонент смеси вдоль оси реактора для разной концентрации этилена. В присутствии в исходной смеси этилена в количестве



Рис. 4.13: Распределение выхода (кг/сек) основных компонент смеси вдоль оси для разного состава исходной смеси, W = 64 Вт.

1.5% не происходит значительного изменения температуры газа и конверсии исходной смеси по сравнению со смесью, состоящей из одного метана. При содержании этилена в смеси в количестве 2% на выходе наблюдается повышение температуры на 300 K (рис. 4.12). При таких условиях реакции наблюдается увеличение на порядок выходов этилена и водорода по сравнению с расчетом, в котором исходная смесь состоит только из метана. Наибольшая конверсия метана наблюдается в присутствии в исходной смеси 2.5% этилена, который способствует повышению температуры газа уже в центральной области реактора до 1550 К. В интервале температур от 1350 К до 1500 К (на участке трубы от 0.08 м. до 0.12 м.) наблюдается преимущественное образование этилена с постепенным нарастанием водорода и ацетилена. При температуре газа выше 1500 К происходит увеличение выхода ацетилена и водорода.

Таким образом, изменяя размеры реактора, мощность подаваемого излучения, температуру стенок, состав исходной смеси, можно найти решение задачи максимальной конверсии метана для получения целевого продукта. Полученные результаты указывают на возможность дальнейшего совершенствования процесса лазерного пиролиза метана на малотоннажных установках с целью получения таких ценных продуктов, как этилен, водород, ацетилен.

## Глава 5. Исследование двухфазных течений газопылевой среды с химическими реакциями и лазерным излучением

## 5.1 Задача в неограниченном пространстве о двухфазном течении газопылевой среды с лазерным излучением. Возможные тепловые режимы в среде

Покажем в одномерных численных расчетах, что разработанная модель воспроизводит два основных режима нагрева двухфазной смеси газа и частиц лазерным излучением: режим с формированием двухтемпературной среды и однотемпературный режим, при котором температуры газа и частиц выравниваются [45]. В настоящем параграфе принято, что лазерное излучение поглощается только наночастицами, газовые компоненты излучение не поглощают. Предполагается, что лазерное излучение поглощается отдельно каждой частицей и коэффициент поглощения зависит от ее размеров, диэлектических свойств и длины волны излучения (глава 1, формула 1.57). Математическая модель численно решается с использованием системы СИ для всех переменных и физических констант. Обезразмеривание уравнений не проводится по причине появления в модели многочисленных постоянных при учете большого набора физико-химических процессов.

#### 5.1.1 Постановка задачи

Рассматривается расчетная область длиной 0.5 м, шаг по пространству  $h = 10^{-3}$  м, шаг по времени  $h = 10^{-5}$  с. На входе слева скорость газа 0.1 м/с, состав газа 100%  $CH_4$ , температура 973 К, концентрация частиц равна нулю. В расчетной области в начальный момент времени скорость смеси равна нулю, давление 101325 Па, температура газа 973 К, у частиц 873 К, состав газа 100%  $CH_4$ . Радиус частиц  $s_i = 5 \cdot 10^{-9}$  м. В качестве материала частиц принят оксид алюминия, допированный каталитически активным железом, с плотностью  $3.95 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, так что масса частицы  $m_i = 2.07 \cdot 10^{-21}$  кг. Значения реальной и мнимой частей показателя преломления у этого материала на длине волны 10.6 мкм равны 1.12 и  $2.0 \cdot 10^{-2}$ . Пусть частицы имеют вид сгустка с максвелловским распределением концентрации в начальный момент времени с максимумом в координате 0.1 м. Для получения различных тепловых режимов будет варьироваться интенсивность излучения и максимальная концентрация наночастиц.

# 5.1.2 Расчет тепловых режимов в газопылевой среде с лазерным излучением

#### Одно- и двухтемпературные режимы

Рассмотрим расчет с интенсивностью излучения  $1.6 \cdot 10^{11} \text{ Br/m}^2$  и с концентрацией частиц  $n_{i,max} = 10^{16} \text{ m}^{-3}$ . На рис. 5.1 представлены распределения различных функций, характеризующих газ, частицы и лазерное излучение. На рис. 5.1,а приведены распределения плотности частиц для трех моментов времени с расплыванием сгустка частиц при поглощении излучения. Интенсивность излучения представлена на рис. 5.1,с. Нагрев частиц и газа излу-



Рис. 5.1: Двухтемпературный режим без химических реакций. Распределение плотности частиц (а), температуры частиц и газа (b), интенсивности лазерного излучения (c),
скорости смеси (d) вдоль направления потока. Расчет с умеренным содержанием частиц n<sub>i,max</sub> = 10<sup>16</sup> м<sup>-3</sup> и высокой интенсивностью излучения 1.6 · 10<sup>11</sup> Вт м<sup>-2</sup>

чением следует из распределений температур на рис. 5.1,b. Видно, что при заданных параметрах во всем объеме среды температуры газа и частиц различны. Причем вне сгустка разность температур достигает 500 K, а в сгустке эта разность составляет примерно 350 K. Снижение разности между температурами в сгустке определяется возросшим потоком тепла от наночастиц в газ. Отметим, что теплопроводности газа оказывается недостаточно для выравнивания температуры во всем объеме газопылевой среды. Нагрев смеси лазерным излучением приводит к увеличению скорости, с которой движется смесь, что видно из рис. 5.1,d.



Рис. 5.2: Однотемпературный режим без химических реакций. Распределение плотности частиц (a), температуры частиц и газа (b), интенсивности лазерного излучения (c), скорости смеси (d) вдоль направления потока. Расчет с повышенным содержанием частиц  $n_{i,max} = 10^{18}$  м<sup>-3</sup> и низкой интенсивностью излучения  $1.6 \cdot 10^{10}$  Вт·м<sup>-2</sup>

Увеличим в новом расчете концентрацию частиц до  $n_{i,max} = 10^{18} \text{ м}^{-3}$  и одновременно уменьшим интенсивность излучения до  $1.6 \cdot 10^{10} \text{ Br/m}^2$ . Полученный результат расчета температур газа и частиц представлен на рис. 5.2. Как и ранее в предыдущем режиме, частицы оказались нагреты до температур свыше 1650 К в центре сгустка. Столь же высокой и практически такой же оказалась в сгустке и температура газа. Однако вне сгустка интенсивности лазерного излучения при уменьшенных концентрациях частиц хватило для того, чтобы оторвать температуру частиц от температуры газа примерно на 70 К при невысоком тепловом потоке от частиц в газ. Таким образом,

двухтемпературный режим в сгустке сменился на однотемпературный. Нагрев газа вместе с частицами приводит к расширению сгустка и увеличению его скорости, как показано на рисунке рис. 5.2,d. Правая граница сгустка ускорилась относительно левой более чем в десять раз. В результате в газопылевой среде оказался сформированным горячий сгусток из наночастиц и газа, расширяющийся и двигающийся со скоростью среды.

#### Двухтемпературная среда с химическими реакциями

Определим, как в двухтемпературной среде с нагретыми частицами и газом протекают эндотермические химические реакции, которые протекают как в газовой фазе, так и на поверхности частиц. Рассмотрим две брутто-реакции углеводородов. Первая из них является синтезом этана и водорода из метана при его адсорбции на наночастицах с поступлением этих продуктов обратно в газовую фазу. Вторая реакция представляет собой газофазный синтез этилена и водорода из этана. Кинетические параметры реакций, используемых далее в расчетах приведены в приложении А, таблица 6.5.

Если в двухтемпературную модель включить указанные реакции, то, как следует из рис. 5.3, температура частиц в сгустке падает примерно на 150 К и составляет около 1500 К. Данное значение температуры характерно для включения эндотермических реакций с метаном. Поэтому конверсия метана в области с наночастицами составляет около 20 массовых долей, а выходы этилена – около 16 массовых долей (рис. 5.3,с) с соответствующим выходом водорода – рис. 5.3,d. Предшественник этилена, этан, остается на переднем и заднем фронтах сгустка наночастиц, так как в этих зонах температура газа падает и вторая газофазная реакция идет медленнее.



Рис. 5.3: Двухтемпературный режим с химическими реакциями. Распределение плотности частиц (a), температуры частиц и газа (b), компонентов газовой смеси (c,d) вдоль направления потока. Расчет с умеренным содержанием частиц  $n_{i,max} = 10^{16}$  м<sup>-3</sup> и высокой интенсивностью излучения  $1.6 \cdot 10^{11}$  Вт·м<sup>-2</sup>

## 5.2 Задача о двухфазном течении газопылевой среды с химическими реакциями в круглой трубе с нагретыми стенками

В настоящем параграфе изучается дозвуковое течение реакционной газопылевой среды в круглой осесимметричной трубе с нагретыми стенками с учетом диффузии, вязкости и теплопроводности. Химические процессы описаны с использованием схемы радикально-цепных реакций (приложение А, таблица 6.6). Схема включает в себя стадии, протекающие как в газовой фа-

зе, так и на поверхности каталитических наночастиц [47]. В ней учтено наличие радикалов и продуктов реакции с сильно отличающимися массами, коэффициентами диффузии, теплопроводности и теплоемкости. Одна из бруттореакций, отвечающих за увеличение объема среды, может быть записана как  $2CH_4 \rightarrow C_2H_4 + 2H_2$ . На поверхности каталитических наночастиц имеет место реакция  $CH_4 \rightarrow CH_3 + H$  с вылетом радикалов в газовую фазу. Энергия активации этой реакции является параметром задачи. Она определяется веществом частиц, природой и числом активных центров на их поверхности. Численные коэффициенты в кинетической схеме определяют жесткую систему ОДУ. Исследовано изменение теплового режима по длине трубы при изменении теплопроводности реакционной среды. Проведены расчеты при варьировании следующих параметров течения:

а) температура стенок трубы;

б) концентрация частиц твердой фазы;

в) энергия активации метана на частицах;

г) расход смеси;

д) размер частиц;

е) диаметр трубы.

#### 5.2.1 Постановка задачи

Длина расчетной области определена как 0.3 м, диаметр равен 0.02 м. Шаг по пространству  $h_z = h_r = 10^{-3}$  м, шаг по времени  $\Delta t = 10^{-5}$  с, количество расчетных ячеек 3000. Давление 101325 Па, начальная температура газа и частиц 1073 К. Начальный состав газа 100%  $CH_4$ . Температура стенок трубы 1123 К. Расход газа и частиц на входе через левый торец 60 л/ч, температура 300 К. Состав газа 100%  $CH_4$ , концентрация частиц  $10^{19} \text{ м}^{-3}$ , радиус частиц  $s_i = 5 \cdot 10^{-9}$  м. В качестве материала частиц принят оксид алюминия, допированный каталитически активным железом, с плотностью  $3.95 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ , так что масса частицы  $m_i = 2.07 \cdot 10^{-21} \text{ кг}$ . Энергию активации метана на частицах зададим равной 140 кДж/моль. На правом торце трубы задано условие вытекания потока.

Размеры цилиндрической трубы выбраны с целью обеспечения полного прогрева газопылевой смеси от стенок и компенсации энергии, поглощаемой в ходе эндотермических химических реакций. Следующие рассуждения послужили основой для нахождения диаметра. Поскольку коэффициент температуропроводности метана при заданных условиях  $\sim 1.3 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{c}$ , то за 1 секунду газ в поперечном сечении прогреется на расстояние  $\sim 0.01$  м от стенок трубы. Среднее время прохождения молекулы газа по трубе длиной 0.3 м с заданным расходом  $\sim 1.5$  с. Следовательно, в трубе радиуса 0.01 м газовая смесь будет полностью прогрета за счет энергии, подаваемой со стенок.

#### 5.2.2 Газопылевое течение в трубе с химическими реакциями

На рис. 5.4 – 5.9 представлены распределения наночастиц, скорости, температуры и массовых долей компонент смеси для установившегося течения. Слева в трубу втекают холодный газ и частицы. Концентрация частиц (рис. 5.4) отвечает изменению скорости газа по длине трубы с ускорением и замедлением потока (рис. 5.5).

На расстоянии свыше двух калибров трубы тепловой поток от стенок (рис. 5.6) прогревает среду и запускаются химические реакции на наночастицах и в газовой фазе, вследстие чего наблюдается значительное ускорение



128

Рис. 5.8: Распределение метана

потока (рис. 5.5). Оставаясь параболическим в радиальном направлении по длине трубы, поток испытывает торможение с уменьшением скорости примерно в 2 раза к выходу из трубы. Такое падение скорости объясняется су-



Рис. 5.9: Распределение этилена

щественным увеличением силы трения между стенками и более плотной, чем газовая, газопылевой средой. Этим изучаемое течение в трубе отличается от течения Пуазейля, для которого скорость не меняется по длине трубы. Температура газопылевой смеси (рис. 5.6) на расстоянии примерно двух калибров трубы становится близкой к температуре стенок, а ее градиент по радиусу обеспечивает необходимый поток энергии для эндотермической конверсии метана. Повышенная температура смеси в пристеночной области дает увеличенное содержание водородного радикала (рис. 5.7), количество которого продолжает в целом нарастать по длине трубы. В целом, в трубе интенсивно протекают гетерогенно- гомогенные реакции, что видно по распределению атома водорода (рис. 5.7). По длине трубы наблюдается значительное перераспределение компонентного состава (рис. 5.8 – 5.9) с выравниванием по радиусу массовых долей к выходу трубы. Для заданных параметров расчета конверсия метана на выходе примерно 52%, массовая доля этилена составила 27%.

#### 5.2.3 Теплоотдача от стенки трубы к химически активной среде

Рассчитаем число Нуссельта, безразмерный коэффициент теплоотдачи, для изучаемого течения по длине трубы. Он характеризует связь между интенсивностью теплоотдачи и температурным полем в пограничном слое:

$$Nu(z) = \frac{2R}{(T_w - \langle T \rangle)} \frac{\partial T}{\partial r} \bigg|_{r=R}.$$
(5.1)

Здесь *R* – радиус трубы, *T<sub>w</sub>* – температура стенки, *< T >* – среднемассовая (усредненная по поперечному сечению трубы) температура потока газа в сечении с координатой *z* (вдоль оси трубы). Положительное значение числа Нуссельта определяет поток тепла от стенки внутрь среды, отрицательное значение – поток тепла в обратном направлении.

Первым шагом проведен расчет в отсутствии каталитических наночастиц. Для таких условий конверсия метана при этих температурах и временах практически отсутствует, и в трубе наблюдается пуазейлевское течение однокомпонентного газа. В этом расчете среднее по трубе значение числа Нуссельта получено равным 3.7. Известное значение этого числа для воздуха при небольших перепадах температур на участке стабилизированного течения по сечению трубы Nu = 3.66. Отличие полученного от указанного значения связано со значительным перепадом температуры в начале трубы и зависимостью теплофизических характеристик метана от температуры.

На рис. 5.10,а приведено значение числа Нуссельта вдоль стенки трубы в присутствии каталитических частиц в смеси и химических реакций на их поверхности. На начальном участке трубы, в месте втекания потока, резкий скачок числа Нуссельта связан с граничными условиями [4]. Далее, на участке от 0 м до 0.02 м оно падает до значения 3.66. В этой области температура стенки линейно растет от 300 K до 1123 K. На этом начальном участке трубы превращением метана в химических реакциях можно пренебречь. Затем происходит небольшой скачок, который связан с заданием далее постоянной температуры стенки в 1123 K. На расстоянии от 0.02 м до 0.08 м наблюдается



Рис. 5.10: Коэффициент теплоотдачи

рост числа Нуссельта до значения Nu = 6.4, который обусловлен прогревом газопылевой смеси от стенок, запуском химических реакций и значительным энергопоглощением. Число Рейнольдса при этом равно Re = 22.34 с расходом 60 л/час. Далее, в области от двух калибров трубы до выхода, течение устанавливается и число Нуссельта принимает постоянное значение Nu = 6.33, отличное от Nu = 3.7, полученного в отсутствии частиц и химических реакций. Это связано с тем, что в присутствии каталитических частиц протекают гетерогенно-гомогенные реакции с интенсивным поглощением энергии от стенок, изменением компонентного состава смеси и ее теплофизических характеристик.

Изменение теплообмена ламинарной реакционной среды со стенкой при увеличении скорости потока получено в расчетах посредством изменения расхода газопылевой смеси (20 л/ч, 40 л/ч, 60 л/ч, 80 л/ч, 100 л/ч, 120 л/ч). На рис. 5.10,6 представлен график зависимости числа Нуссельта от числа Рейнольдса в области установления течения. При увеличении расхода смеси

растет теплоотдача от стенок в двухфазную среду. Это тепло направлено на энергоемкую химическую конверсию поступающего метана с каталитическими наночастицами, и его достаточно для обеспечения химических реакций с их кинетическими особенностями по времени. Необходимо также отметить увеличение коэффициента теплопроводности при увеличении доли водорода в смеси. Поэтому при увеличении числа Рейнольса наблюдается рост теплообмена между стенками трубы и газопылевым потоком, который увеличивает свой объем. Этим исследуемое течение отличается от ламинарного течения в круглых трубах при небольших перепадах температур и при отсутствии химических реакций.

#### 5.2.4 Влияние различных параметров на газопылевое течение

Рассмотрим результаты численных расчетов с изменением температуры стенок трубы, концентрации частиц твердой фазы, энергии активации метана на частицах, расхода газопылевой смеси, размера частиц, диаметра трубы с целью определения их влияния на компонентный состав смеси. При изменении этих параметров будем выявлять диапазон их значений, в котором могут быть получены физически содержательные решения для нашей модели двухфазной реакционной среды с конверсией метана.

Влияние энергии каталитической активации метана в пределах 100 – 170 кДж/моль на его конверсию представлено на рис. 5.11, а. Повышение активности наночастиц, что соответствует снижению энергии активации при создании более совершенных катализаторов, приводит к резкому росту конверсии метана. Так, при энергии активации 100 кДж/моль, конверсия метана составила почти 100%. Низкая активность катализатора (энергия активации





1123 K, 1173 K

Рис. 5.11: Распределение массовых долей на выходе трубы

составляет 170 кДж/моль) приводит к критически низкой конверсии – менее 3%. Это требует дополнительного вложения энергии в систему для запуска разложения метана. По литературным данным [47,120,121] энергия активации метана на активных центрах Fe/SiO2 может быть близка к 140 кДж/моль, которая и берется за основу в расчетах. Конверсия метана свыше 50% для этой энергии активации позволяет получать в лабораторном реакторе с ламинарными потоками этилен, этан и водород в качестве основных продуктов при умеренном содержании ароматических и других углеводородов.

Результаты расчетов при снижении и увеличении температуры стенки трубы представлены на рис. 5.11,6. Увеличение температуры стенки на 50 K с сохранением остальных параметров сопровождается увеличением температуры газовой смеси и, соответственно, более высокой, конверсией метана 74% в

другие компоненты смеси. Основными продуктами является этилен и ароматические углеводороды. Образующийся этан при этой температуре газофазно дегидрируется в этилен и другие соединения. В случае понижения температуры стенки трубы до 1073 К на выходе из трубы наблюдается резкое снижение конверсии метана с увеличением доли этилена и неизрасходованного этана. Тем самым расчеты показывают высокую чувствительность химического процесса к температурным изменениям в диапазоне от 1073 К до 1173 К. В этом относительно узком температурном диапазоне гетерогенно-гомогенный процесс с радикальными цепными реакциями может дать высокую, более 70%, конверсию метана одновременно с высокими выходами этилена и водорода.

Диаграммы на рис. 5.12 построены для результатов расчета при разных размерах (а) и концентрациях (б) каталитических наночастиц в смеси. Изменение этих параметров существенно влияют на гетерогенную часть химического процесса прежде всего через изменение удельной каталитической поверхности, которая равна  $\pi d^2 n_i$ , и перераспределение компонентного состава наночастиц. При снижении диаметра наночастиц с 10 нм до 4 нм с общим уменьшением каталитической поверхности в 6.25 раз конверсия метана почти линейно падает от 52% и составляет 9%. При диаметре наночастиц 16 нм, что в 2.56 раза выше, конверсия увеличивается почти до 99%. Подобные высокие конверсии, по-видимому, выходят за рамки обоснованности использованной кинетической схемы радикальных цепных реакций, так как в ней не учитываются реакции продуктов на каталитической поверхности. Её увеличение сверх необходимых значений становится также отрицательным фактором для выхода ценных продуктов химического процесса. Качественно аналогичные результаты наблюдаются при измениниях концентраций наночастиц в 4 раза



Рис. 5.12: Распределение массовых долей на выходе трубы

(рис. 5.12,6). Режимы с высокой концентрацией или крупными частицами требуют отдельного изучения, поскольку в таких режимах на временах течения среды в трубе может изменятся доступная для химических реакций каталитическая поверхность из-за объединения наночастиц в агломераты. Для учета этого эффекта математическую модель также необходимо скорректировать.

Сравнение результатов вычислительных экспериментов с различными расходами смеси газа и частиц (30 л/ч, 60 л/ч, 120 л/ч) представлены на рисунке 5.13,а. Наиболее высокая конверсия метана (около 81%) с преимущественным образованием этилена, водорода и этана наблюдается в случае низкого расхода метана. При этом относительно большое содержание этилена и этана в результате проведения реакции указывает на оптимальную область проведения гетерогенно-гомогенной конверсии метана с умеренно высокой температурой



Рис. 5.13: Распределение массовых долей на выходе трубы

смеси. Для расхода 60 л/ч конверсия метана достигает 52%, при 120 л/ч – 28%. Понижение расхода ведет к увеличению конверсии метана за счет длительности пребывания реакционной смеси в трубе. Однако, в случае низких расходов, общая производительность получения целевых продуктов уменьшается.

Распределения массовых долей различных газов в смеси для различных диаметров трубы на ее выходе представлены на рис. 5.13,6. Для проведения расчетов были выбраны трубы диаметра 20 мм, 30 мм, 40 мм при прочих равных условиях: длина трубы и скорость потока неизменны, сохранение удельного расхода достигнуто путем его пересчета пропорционально квадрату радиуса трубы. Максимальная конверсия метана получена в трубе диаметра 20 мм. Выше было показано, что в трубе этого диаметра тепловой поток со

стенок трубы может обеспечить необходимую энергию для эндотермического процесса конверсии метана. Как следует из представленных графиков, в трубах круглого сечения с большим диаметром конверсия метана ограничивается теплообменом со стенкой трубы. Это ограничение производительности для каталитической конверсии можно снять увеличением длины реакционного объема или дополнительной генерацией радикалов при создании неравновесных условий лазерным излучением в газе [47].

## 5.3 Задача о двухфазном течении газопылевой среды с химическими реакциями и лазерным излучением в круглой трубе

В данном параграфе изучается воздействие ИК-лазерного излучения на дозвуковое течение двухфазной среды метана и наночастиц пыли в прямой трубе круглого сечения [55]. Лазерное излучение возбуждает колебательные степени свободы у молекул этилена, который появляется в химических газофазных реакциях и на поверхности каталитически активных наночастиц. Тепловая релаксация этилена, поглотившего лазерное излучение, ведет к нагреву всех компонентов газа. Теплообмен между газом и наночастицами, который идет в свободномолекулярном режиме при диаметрах наночастиц в первых десятках нанометров, стремится привести температуры частиц и газа к тепловому равновесию. Обогреваемые стенки трубы обеспечивают основную долю энергии, необходимой для высоко эндотермической конверсии метана. Химические процессы в нагретой среде рассчитываются по кинетической схеме связанных между собой гетерогенных и гомогенных радикально-цепных реакций, включающую 40 элементарных стадий и 15 компонент газовой смеси (приложение А, таблица 6.6). Лазерное излучение вводится соосно в левый торец трубы вместе с газопылевой смесью метана с наночастицами. Диаметр пучка лазерного излучения, его мощность и длительность являются параметрами, которые задаются в начальных и граничных условиях. Предполагаетя использование непрерывного излучения CO2 - лазера, хотя могут рассматриваться режимы одиночного импульса и импульсно-периодического излучения для CO2 - лазера других типов. Коэффициенты поглощения газовых компонент и наночастиц зависят от сечения вдали от насыщения, интенсивности насыщения, температуры смеси, радиуса частиц и других экспериментально найденных параметров, приведенных в параграфах 1.8 и 1.9 главы 1.

#### 5.3.1 Постановка задачи

Длина расчетной области определена как 0.3 м, диаметр равен 0.02 м. Шаг по пространству  $h_z = h_r = 10^{-3}$  м, шаг по времени  $\Delta t = 10^{-5}$  с, количество расчетных ячеек 3000. Давление 101325 Па, начальная температура газа и частиц 1073 К. Начальный состав газа 100%  $CH_4$ . 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<sup>-3</sup>, радиус частиц  $s_i = 5 \cdot 10^{-9}$  м. В качестве материала частиц принят оксид алюминия, допированный каталитически активным железом, с плотностью  $3.95 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, так что масса частицы  $m_i = 2.07 \cdot 10^{-21}$  кг. Значения реальной и мнимой частей показателя преломления у этого материала на длине волны 10.6 мкм равны 1.12 и  $2.0 \cdot 10^{-2}$ . Энергию активации метана на частицах зададим равной 140 кДж/моль, коэфоси лазерное излучение мощности 30 Вт, диаметр луча 0.012 м. Для смещения области запуска химических реакций от входа температура стенок трубы на участке от 0 до 0.02 м увеличивается линейно от 300 К до 1123 К, далее температура стенок задана 1123 К. На правом торце трубы задано условие вытекания потока.

Рассматриваемые процессы лазерного воздействия на газопылевую среду в трубе диаметром 20 мм протекают в режиме, при котором энергии, поступающей от стенок трубы, достаточно для прогрева всей области и проведения эндотермических химических реакций. Это подтверждает оценка отношения длины теплопроводности по газу к радиусу трубы

$$\frac{L_{\lambda}}{0.5 \cdot d} \approx \frac{\sqrt{\lambda_T \cdot t}}{0.5 \cdot d} \approx \frac{0.023}{0.01} > 1, \qquad (5.2)$$

 $\lambda_T$  – коэффициент температуропроводности по газу метану, t = l/u – характерное время прохождения молекулы газа по трубе со скоростью порядка 0.1 м/с . Радикальные цепные реакции поддерживаются диффундирующими по всему объему трубы атомами водорода, для которого отношение диффузионной длины в газе к радиусу трубы

$$\frac{L_{D_H}}{0.5 \cdot d} \approx \frac{\sqrt{D_H \cdot t}}{0.5 \cdot d} \approx \frac{0.052}{0.01} > 1,$$
(5.3)

*D<sub>H</sub>* – коэффициент диффузии атома водорода в газе.

Оценка мощности тепловой энергии, необходимой для конверсии половины метана в углеводороды и водород, дает значение примерно в 30 Вт. Расчетная интегральная мощность, подаваемая от нагретых стенок трубы в отсутствии излучения, составляет приблизительно 28.8 Вт. Здесь рассматривается вариант мощности лазерного излучения 30 Вт, для которого значение интенсивности составляет 2.6 · 10<sup>5</sup> Вт/м<sup>2</sup>, что оказывается на два порядка больше

теплового потока со стенок  $1.5 \cdot 10^3$  Вт/м<sup>2</sup>. Помимо этого варианта, приведены данные для мощности излучения 15 Вт и 60 Вт. В последнем случае мощность лазерного излучения существенно выше мощности нагрева от стенок, что может привести к значительным изменениям в тепловом режиме, конверсии метана и/или составу продуктов на выходе.

#### 5.3.2 Газопылевое течение с лазерным излучением

На рис. 5.14 – 5.17 представлены картины распределения скорости, атомов водорода, температурного поля и интенсивности лазерного излучения в результате установления процесса выходом на стационарные значения функций, описывающих характеристики газа, частиц и лазерного излучения. Скорость смеси, как следует из рис. 5.14, увеличивается при переходе к области поглощения лазерного излучения под нагревом от стенок. При этом распределение остается параболическим в радиальном направлении практически везде по длине трубы. Далее происходит торможение потока с примерно двукратным уменьшением скорости в направлении выхода потока из трубы. В области поглощения лазерного излучения температура среды повышается (рис. 5.16), что способствует интенсивному течению гетерогенно-гомогенных реакций. Об этом свидетельствует активная генерация атомов водорода (рис. 5.15). В небольшой области, смещенной к входу в трубу достигнуто его пиковое значение – массовая доля более чем в 6 раз превышает значения в областях без поглощения лазерного излучения. Эта область служит местом инициирования радикальных цепных реакций, отвечающих за конверсию метана в газовой фазе.

Температура смеси и интенсивность излучения (рис. 5.16 – 5.17) демонстри-



Рис. 5.17: Распределение интенсивности лазерного излучения,  $BT/M^2$ 

руют быстрый нагрев среды поглощением энергии излучения и теплопередачей к стенкам и от стенок горячей трубы. На больших удалениях от входа и области поглощения излучения конверсия метана идет практически в изотермическом режиме. Там температура газопылевой смеси близка к температуре стенок трубы.

На рис. 5.18 по ординатам отложены массовые доли основных компонент смеси вдоль оси трубы, на осях абсцисс находятся соответствующие значе-



Рис. 5.18: Выходы основных продуктов в зависимости от конверсии метана вдоль оси реактора (диаметр 20 мм)

ния конверсии метана. Слева (а) приведен расчет без лазерного излучения, справа (б) – с мощностью излучения 30 Вт. В расчете без лазерного излучения с увеличением конверсии метана наблюдается равномерное нарастание продуктов реакции. В расчете с лазерным излучением в области поглощения излучения (на расстоянии от 0.03 м до 0.13 м от входа) происходит значительное перераспределение массовых долей компонент смеси с возрастанием конверсии метана от 1% до 33%, в этой же области без подвода излучения конверсия меняется от 1% до 17%. Наряду с конверсией метана в области поглощения излучения и повышенной температуры происходит пиролиз этана с преимущественным образованием ацетилена, водорода и бензола. Далее, в области выравнивания температуры стенок и смеси, происходит равномерное накопление продуктов реакции, схожее с картиной без излучения. Полученные результаты распределения компонент смеси вдоль оси реактора приводят к выводу о возможности смещения области поглощения лазерного излучения с целью повышения конверсии метана и образования необходимых компонент смеси. Данный вывод подтверждает процесс пиролиза этана, который активно протекает в области поглощения излучения.

### 5.3.3 Теплопередача между стенкой трубы и реакционной газопылевой смесью при поглощении лазерного излучения

Рассмотрим влияние лазерного излучения, поглощаемого компонентами смеси, на характер теплообмена между газопылевой смесью и стенками трубы (рис. 5.19).

Лазерное излучение, вводимое через левый торец трубы, поглощается наночастицами и этиленом в первой половине трубы (рис. 5.19,а), температура среды повышается до 1300 К (рис. 5.16) с интенсификацией химических реакций (увеличение генерации атомов водорода на рис. 5.15), которые способствуют изменению компонентного состава и теплофизических свойств смеси.

Рассчитаем число Нуссельта, безразмерный коэффициент теплоотдачи, для изучаемого течения по длине трубы (5.1).

В распределении числа Нуссельта по трубе (рис. 5.19,b) выделяются три области с резкими перепадами его значения под влиянием лазерного излучения. Область втекания холодного метана [0 м; 0.05 м] является тепловым начальным участком с отсутствием химических реакций. В этой переходной области происходит нагрев газового потока и изменение граничного условия для температуры на стенке. Значения числа Нуссельта меняются типичным образом для газа без химических процессов. Второй областью [0.05 м; 0.15 м] является область поглощения лазерного излучения. Число Нуссельта в ней с резким перепадом приобретает отрицательное значение –3.7, что свидетельствует об изменении направления теплового потока – теплоотдача происходит от газопылевой смеси к стенкам трубы. При уменьшении мощности лазерного



Рис. 5.19: Распределение интенсивности излучения (a) и числа Нуссельта (b) по оси трубы для мощности 30 Вт

излучения длина этой зоны уменьшается, как и значение температуры газа. Расчеты для разной мощности излучения и расхода смеси показывают, что для зоны поглощения лазерного излучения в узкой трубе число Нуссельта по абсолютной величине оказывается равным 3.7. Это значение равно числу Нуссельта для нереагирующего потока нагретого метана в круглой трубе (параграф 5.2.3). Как оказалось, энергия лазерного излучения, длина поглощения, наработка поглощающего излучение этилена, рост температуры в зоне поглощения и химический процесс взаимно согласуются так, что локальный тепловой поток на стенки трубы по абсолютному значению совпадает с тепловым потоком с горячей стенки внутрь трубы с инертным газом. В третьей области [0.15 м; 0.3 м] тепловой поток направлен со стенок внутрь трубы со значением числа Нуссельта ~ 6, незначительное изменяющегося по длине при выравнивании температуры газа и стенки, торможении потока и дальнейшем накоплении продуктов реакции. В этой области химические реакции протекают за счет подачи энергии от стенок трубы. Проведенные расчеты при различных расходах смеси (при сохранении других начальных и граничных
условий предыдущего параграфа) с подводом лазерного излучения показали, что значения числа Нуссельта в этой области совпадают со значениями, полученными для течения газопылевой смеси в нагретой трубе с эндотермическим химическим процессом, и находятся в диапазоне 6 ÷ 7 (параграф 5.2.3).

Расчетная интегральная мощность, подаваемая от нагретых стенок трубы в присутствии излучения, составляет приблизительно 21.84 Вт, от зоны с излучением к стенкам трубы – 17.65 Вт. С учетом 30 Вт мощности излучения в реакционной среде поглощается 30 - 17.65 + 21.84 = 34.19 Вт мощности. Эту величину нужно сравнить с 28.8 Вт тепловой мощности для конверсии в трубе без излучения. Реакционная среда с излучением высокой интенсивности смогла поглотить дополнительно 34.19 – 28.8 = 5.39 Вт мощности, которая пошла на увеличение конверсии метана до 66.4% вместо 52%. Рассмотрим затраты энергии, которые пошли на единицу массы превращенного метана в варианте с излучением и без него. Без излучения энергетические затраты на массу конвертированного метана равны 28.8/0.52 = 55.38 в относительных единицах. Затраты дополнительной лазерной энергии на единицу дополнительно конвертированного метана равны 5.39/(0.664 - 0.52) = 37.43. Видно, что затраты тепловой мощности со стороны стенок на конверсию превышают аналогичные для лазерного излучения на  $(55.38 - 37.43)/37.43 = 0.48 \cdot 100\%$ , разница составляет почти 50%. Оценка сверху дает, что в случае без лазерного излучения удельная энергия 4.65 кДж/г пошла на синтез всех химических соединений. Дополнительная ИК-лазерная мощность 30 Вт снижает эту удельную энергию до 4.34 кДж/г за счет увеличения конверсии метана. Тем самым, излучение высокой интенсивности энергетически более эффективно, чем тепловая мощность со стороны стенок. Это создает предпосылки поиска режимов совместного использования излучения и тепловой энергии со стенок трубы для создания энергоэффективной конверсии метана.

### 5.3.4 Воздействие лазерного излучения разной мощности на конверсию метана

В расчетах рассматриваются относительно умеренные мощности и интенсивности лазерного излучения, при которых не происходит плазмообразование, но возможны нелинейные эффекты при резонансном поглощении излучения молекулами этилена [75]. Результаты численного расчета для умеренной мощности лазерного излучения 30 Вт (рис. 5.16 – 5.17) для распределений температуры и интенсивности лазерного излучения вдоль оси показывают слабое изменение излучения в поперечном радиальном направлении и относительно постоянную концентрацию этилена по радиусу. Благодаря этим обстоятельствам формируется область повышенной температуры, которая занимает поперечное сечение лазерного излучения. На подъем температуры в этой области определяющее влияние оказывает теплопроводность среды, характерный масштаб которой, как было указано выше, превышает радиус трубы. Поэтому изменение интенсивности излучения варьированием диаметра его пучка внутри диаметра трубы в рассмотренном режиме не приводит к значительным изменениям в конверсии метана и выходам продуктов к концу трубы. Значительно более сильный эффект вызывает изменение самой мощности излучения.

На рис. 5.20 представлены распределения температуры и атома водорода в продольном срезе трубы для значений мощности 0 Вт, 15 Вт, 30 Вт, 60 Вт. С увеличением мощности происходит расширение области поглощения излуче-



Рис. 5.20: Распределение температуры и атома водорода в продольном срезе трубы для мощности 0, 15, 30, 60 Вт

ния с ростом температуры и массовой доли атома водорода. В этой области образуются зоны повышенной конверсии метана на частицах с вылетом атома водорода, который интенсифицирует химические процессы в газовой фазе. Теплопроводность среды и теплообмен со стенками ограничивают температуру в зоне поглощения излучения. Если излучение в 15 Вт вызвало подъем температуры примерно на 100 К, то каждое следующее добавление 15 Вт вызывает все меньший и меньший подъем температуры из-за интенсификации химического процесса и теплоотдачи на стенку трубы. Тепловой фронт, установившийся и направленный против потока реакционной среды, имеет характерный размер примерно в 4 см. В то же время тепловой фронт вдоль потока имеет почти в два раза большее значение. Он простирается за область поглощения лазерного излучения (рис. 5.19,а). В распределении атома водорода Н на рис. 5.20 имеются свои особенности, связанные с генерацией Н в разных химических реакциях по длине зоны поглощения излучения, продолжением цепных реакций и диффузией Н против и вдоль потока. Прежде всего, наблюдается большой снос Н диффузией по потоку вне области с излучением для 30 Вт и 60 Вт излучения. Повышение концентрации Н далее к



Рис. 5.21: Массовые доли компонент смеси при разной мощности лазерного излучения

выходу трубы дополнительно стимулирует химический процесс в газе. Кроме того, максимумы в концентрации *H* смещены далее по потоку относительно распределений температуры в области относительно низких интенсивностей излучения после его поглощения. Это говорит о том, что добавочная энергия от излучения в середине зоны поглощения начинает расходоваться не на конверсию метана, а на вторичные химические реакции с продуктами конверсии. Это может оказаться важным, если целевыми продуктами будут ароматические соединения.

Диаграммы распределения массовых долей у основных компонент газовой смеси на выходе из трубы представлены на рис. 5.21 для значений мощности 0 Вт, 15 Вт, 30 Вт, 60 Вт. При заданных расчетных начальных и граничных

условиях массовые выходы  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$  меняются незначительно. В то же время массовая доля бензола  $C_6H_6$  и других ароматических соединений увеличивается почти в 5 раз. При повышении мощности излучения от 0 до 60 Вт увеличивается конверсия метана с 52% до 75%. Нарастание выхода таких вторичных продуктов как ароматические соединения при относительно постоянном выходе первичных углеводородов подтверждает, что высокое дополнительное вложение энергии формирует в трубе две зоны. В первой с поглощением излучения и повышенной температурой происходит синтез ароматики, а во второй зоне происходит синтез непредельных углеводородов как на рис. 5.18, б. Дополнительное воздействие лазерного излучения в 15 Вт, почти в 2 раза меньшего теплового потока со стенок трубы, увеличивает конверсию метана, выходы непредельных углеводородов и водорода. Относительно невысокие мощности лазерного излучения выступают как управляющее воздействие высокой эффективности на процесс конверсии метана в режиме поступления основной энергии со стороны горячих стенок для эндотермического процесса. Этот режим легко реализуется в трубе небольшого диаметра. Однако уже на данном этапе можно сделать вывод, что изменение мощности и интенсивности излучения открывает возможность управления химическими реакциями в трубах с получением заранее определенных компонент смеси.

# 5.4 Задача о двухфазном течении газопылевой среды с лазерным излучением в круглой трубе среднего диаметра

В настоящем параграфе проводится изучение воздействия CO2 лазерного излучения на теплообмен со стенками химически активного потока метана и каталитических наночастиц в трубе среднего диаметра. Тепловой поток от нагретых стенок с температурой протекания эндотермической конверсии метана прогревает пристеночную область реакционной среды. Дополнительный тепловой поток вводится с торца трубы в виде ИК-лазерного излучения, которое поглощается наночастицами и компонентами газа. Суммарная поступающая мощность тепла от стенок трубы больше мощности лазерного излучения. Однако интенсивность лазерного излучения в разы превышает тепловые потоки. Решаются задачи о влиянии лазерного излучения на теплообмен среды со стенками трубы, на динамику потока, на химический процесс. В частности, представляют большой интерес изменения в продуктах конверсии метана.

### 5.4.1 Постановка задачи

Длина расчетной области определена как 0.3 м, диаметр равен 0.04 м. Шаг по пространству  $h_z = h_r = 10^{-3}$  м, шаг по времени  $\Delta t = 10^{-5}$  с, количество расчетных ячеек 6000. Давление 101325 Па, начальная температура газа и частиц – 1073 К. Начальный состав газа 100%  $CH_4$ . Расход газа и частиц на входе через левый торец 240 л/ч, температура 300 К. Состав газа 100%  $CH_4$ , концентрация частиц 10<sup>19</sup> м<sup>-3</sup>, радиус частиц  $s_i = 5 \cdot 10^{-9}$  м. В качестве материала частиц принят оксид алюминия с плотностью  $3.95 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, так что масса частицы  $m_i = 2.07 \cdot 10^{-21}$  кг. Значения реальной и мнимой частей показателя преломления у этого материала на длине волны 10.6 мкм равны 1.12 и  $2.0 \cdot 10^{-2}$ . Энергия активации метана на поверхности частиц, допированной каталитически активным Fe, задается равной 140 кДж/моль [47], коэффициент аккомодации 0.0015 [45]. С этого же торца вводится направленное вдоль оси лазерное излучение мощности 30 Вт, диаметр луча 0.012 м. Для смещения области запуска химических реакций от входа температура стенок трубы на участке от 0 до 0.02 м увеличивается линейно от 300 K до 1123 K, далее температура стенок задана 1123 K. На правом торце трубы задано условие вытекания потока.

Оценим отношение длины теплопроводности по газу к радиусу трубы

$$\frac{L_{\lambda}}{0.5 \cdot d} \approx \frac{\sqrt{\lambda_T \cdot t}}{0.5 \cdot d} \approx \frac{0.023}{0.02} \approx 1, \tag{5.4}$$

 $\lambda_T$  – коэффициент температуропроводности по газу метану, t = l/u – характерное время прохождения молекулы газа по трубе со скоростью порядка 0.1 м/с. Радикальные цепные реакции поддерживаются диффундирующими по всему объему трубы атомами водорода, для которого отношение диффузионной длины в газе к радиусу трубы

$$\frac{L_{D_H}}{0.5 \cdot d} \approx \frac{\sqrt{D_H \cdot t}}{0.5 \cdot d} \approx \frac{0.052}{0.02} > 1,$$
(5.5)

 $D_H$  – коэффициент диффузии атома водорода в газе. Выбор геометрических параметров трубы был сделан, исходя из качественных соотношений: отношение длины трубы к диаметру порядка десяти, а длина теплопроводности примерно равна радиусу трубы. При таких масштабах можно увидеть роль тепловых процессов в эндотермическом химическом процессе конверсии метана.



Рис. 5.22: Распределение температуры (слева) и массовой доли метана (справа). Расчет без излучения

Из оценки (5.4) следует, что при таком условии радиальный тепловой поток со стенок в газопылевой смеси ограничен теплопроводностью, а прогрев среды в трубе сдвинут по течению ближе к выходу. Энергия, подаваемая со стенок, последовательно увеличивает температуру среды на длинах в несколько диаметров трубы. Это подтверждается расчетом при нулевой мощности лазерного излучения (рис. 5.22). Температура газопылевой смеси в центре трубы (рис. 5.22,а) становится близкой к температуре стенок лишь во второй половине трубы. Изменение массовой доли метана (рис. 5.22,6) отвечает распределению температуры: конверсия метана начинается в пристеночной области, а в центре трубы имеет место во второй половине трубы. Химический процесс ограничивает радиальный поток тепла. Поэтому в трубе нагрев среды происходит и за счет продольных потоков тепла навстречу течению. В результате изотерма приобретает характерный вид сильно вытянутой параболы (рис. 5.22,а). Конверсия метана как эндотермический химический процесс ограничена подводом энергии от горячих стенок трубы. Увеличение температуры стенок смещает температуру химического процесса, но не ведет к существенному росту потока тепла со стенок, который в первую очередь определяется свойствами самой реакционной среды. При таком тепловом режиме дополнительный подвод энергии с помощью лазерного излучения непосредственно в продольном направлении газопылевой среды ведет к росту продольных тепловых потоков, определенному увеличению температуры среды (если химический процесс не сможет воспринять дополнительную энергию) и интенсификации химических реакций.

Расчетная интегральная мощность, подаваемая от нагретых стенок трубы в отсутствии излучения, составляет 118.14 Вт. Далее рассматриваются варианты мощности лазерного излучения 30 Вт и 60 Вт, для которых значение интенсивности составляет  $2.6 \cdot 10^5$  Вт/м<sup>2</sup> и  $5.2 \cdot 10^5$  Вт/м<sup>2</sup>, что оказывается на два порядка больше теплового потока со стенок  $3.1 \cdot 10^3$  Вт/м<sup>2</sup>.

### 5.4.2 Газопылевое течение с лазерным излучением

На рис. 5.23 представлены распределения температуры по трубе вдоль ее оси для мощностей излучения 0 Вт, 30 Вт, 60 Вт. В отсутствии излучения температура достигает своего максимального значения 1070 К на выходе трубы, что обеспечивает поток энергии от стенок трубы с их температурой в 1123 К в радиальном направлении к оси течения среды с одновременным протеканием химических реакций. С введением в торец трубы лазерного излучения мощностью 30 Вт, значительно меньшей тепловой мощности со стороны стенок, происходит рост температуры до 1250 К в области поглощения излучения. Подъем мощности до 60 Вт способствует расширению области поглощения излучения излучения излучения с ростом температуры до 1315 К.

Скорость потока в трубе для заданного расхода газа и давления на входе меняется по длине трубы от 2 см/сек до 20 см/сек на длине 0.1 м прежде всего из-за нагрева от температуры 300 К на входе к 1000 К (рис. 5.24). Примерно на этом же удалении от входа начинается конверсия метана, которая ведет к



Рис. 5.23: Распределение температуры вдоль оси трубы для мощности 0 Вт, 30 Вт, 60 Вт



Рис. 5.24: Распределение скорости вдоль оси трубы для мощности 0 Вт (черная линия), 30 Вт (красная линия)

увеличению объема среды в первую очередь за счет синтеза водорода. Поглощение энергии в химическом процессе и увеличение объема затормаживают течение на длине свыше 0.13 м (рис. 5.24, черная линия). Дополнительное вложение лазерной энергии смещает точку максимума скорости к координате 0.16 м, а большее увеличение объема среды при полностью поглощенном излучении в середине трубы приводит к более резкому уменьшению скорости потока на выходе расчетной области (рис. 5.24, красная линия). Увеличение скорости потока и изменение объема среды оставляют течение ламинарным вдали от критических чисел Рейнольдса, так как среда при этих скоростях обладает достаточной вязкостью. При этом рассматриваемое течение по трубе в корне отличается от течения Пуазейля с его постоянной по длине трубы скоростью. Если нагрев среды на начальных участках трубы приводит к ускорению потока, то включение эндотермического химического процесса ограничивает направленную скорость течения. Ввод дополнительной тепловой мощности с помощью лазерного излучения снижает кинетическую скорость, увеличивает конверсию метана и меняет селективность по продуктам химического процесса.

На рис. 5.25 по ординатам отложены массовые доли основных компонент смеси вдоль оси трубы, на осях абсцисс находятся соответствующие значения конверсии метана. В отсутствии излучения (рис. 5.25,а) происходит равномерное нарастание продуктов реакции с преимущественным образованием этилена, этана и водорода. Конверсия метана 23%. Для мощности излучения 30 Вт конверсия существенно повышается и составляет 31% (рис. 5.25,6). Химический процесс сопровождается значительным перераспределением компонентного состава в области поглощения лазерного излучения. В этой области запускается пиролиз этана и повышаются массовые доли ацетилена и бензола. Далее, за областью поглощения лазерного излучения, в сформировавшейся углеводородной среде из активных соединений и радикалов химические процессы протекают под воздействием теплового потока от нагретых стенок.



Рис. 5.25: Распределение выхода основных продуктов в зависимости от конверсии метана вдоль оси реактора

При увеличении мощности излучения до 60 Вт образуется более широкая зона повышенной температуры (рис. 5.23) с ростом конверсии метана до 38%. Наряду с ростом массовых долей этилена и водорода, значительно повышается доля ароматических соединений, в частности, бензола <sub>66</sub> на выходе из трубы. Обращает на себя внимание нессимметричный вид левого и правого фронтов зоны повышенной температуры навстречу течению среды и вдоль по потоку. Поглощение лазерного излучения начинается примерно с координаты 0.08 м (рис. 5.26,6). В этой координате все три графика (рис. 5.23) начинают расходится между собой. Несмотря на различное поглощение лазерной энергии в варианте 30 Вт и 60 Вт, температура среды нарастает близким образом до координаты примерно 0.13 м. Это означает, что в этой области поглощаемая энергия излучения идет в основном на химические реакции с конверсиями метана около 0.07 (рис. 5.25,б,в). Далее происходит быстрый рост температуры до 1315 К при мощности лазера 60 Вт и относительно плавный рост до 1250 К при мощности 30 Вт. Фронты этих изменений определяются совместным действием теплопроводности с масштабом 0.02 м по оценке (5.4), длиной поглощения излучения, химическими реакциями и встречным течением реакционной среды. Высокая температура при 60 Вт определяет преимущественное образование ацетилена  $C_2H_2$  и бензола  $C_6H_6$  в области от 0.13 м до 0.2 м, а повышенная температура при 30 Вт дает рост содержания ацетилена  $C_2H_2$  в области от 0.12 м до 0.15 м. Правые фронты зон высоких температур получают незначительное количество лазерной энергии. Поэтому их наклоны и длины определяются самосогласованным действием теплопроводности, химическими реакциями и попутным течением реакционной среды с увеличение объема и высоким содержанием водорода.

## 5.4.3 Теплопередача между стенкой трубы и реакционной газопылевой смесью при поглощении лазерного излучения

Теплообмен между стенкой трубы и газопылевой смесью характеризуется числом Нуссельта (5.1).

Рассмотрим теплообмен в трубе, в которую вводится лазерное излучение мощностью 30 Вт. На рис. 5.26 представлены распределения интенсивности излучения и числа Нуссельта вдоль оси трубы. Лазерное излучение, вводимое через левый торец, полностью поглощается на отрезке [0.1 м, 0.23 м] (рис. 5.26,6) преимущественно за счет наличия в этой области этилена, который начинает появляться на расстоянии 0.1 м под воздействием нагрева стенок. В этой же области наблюдается рост температуры (рис. 5.23) и происходит интенсификация химических реакций (рис. 5.25,6) с эффективным пиролизом синтезированного этана. Тепловой поток направлен от стенки трубы к оси трубы. Число Нуссельта по всей длине трубы имеет положительное значение. Распределение числа Нуссельта можно разделить на 3 области. Область [0 м, 0.12 м] является начальным тепловым участком, в котором находится относительно холодный газ с медленным протеканием химических реакций. Число Нуссельта в этой области меняется от 3.6 до 9. В области [0.12 м, 0.23 м] происходит поглощение энергии лазерного излучения. В ней число Нуссельта претерпевает сильные изменения: падает до значения 2 на расстоянии 0.17 м, что соответствует низкому тепловому потоку от стенок в зоне высоких температур от лазерного излучения. В области [0.24 м, 0.3 м] число Нуссельта имеет среднее значение около 9. Там же происходит перемешивание синтезируемых продуктов реакции, а температура газа на оси по рис. 5.23 стремится к значениям варианта без излучения.



Рис. 5.26: Распределение числа Нуссельта (а) интенсивности излучения (б) по оси трубы для мощности 30 Вт, диаметр луча 12 мм



Рис. 5.27: Распределение температуры в области начала поглощения излучения (0.15 м, 0.17 м-снизу вверх), мощность 30 Вт, диаметр луча 12 мм

При координатах 0.15 м и 0.23 м поток тепла со стенок возрастает взрывным образом (рис. 5.26,а). Примерно на этих расстояниях от входа происходит максимальное и полное поглощение излучения. Взрывной рост числа Нуссельта определяется выравниванием средней по сечению трубы температуры среды и температуры стенки (рис. 5.27). На рис. 5.27 приведено распределение температуры в поперечном сечении на расстоянии 0.15 м и 0.17 м от входа там, где число Нуссельта максимально и минимально. Зависимость температуры на расстоянии 0.15 м демонстрирует наличие двух радиальных тепловых потоков. Один из них направлен от стенки к оси трубы, а второй тепловой поток действует в направлении от зоны поглощения лазерного излучения к стенке. Образовавшаяся точка минимума температуры на расстоянии 0.007 м от стенки объясняет взрывной скачок числа Нуссельта: модуль разности температуры стенки и среднемассовой температуры принимает малые значения наряду с максимальным значением градиента температуры на стенке. Далее, на расстоянии от 0.17 м температура газопылевой смеси в основном растет от стенок к оси трубы, а значение производной температуры по радиусу уменьшается.

Рассмотрим, как расходуется тепловая от стенок и лазерная энергия на конверсию метана. Расчетная интегральная мощность, подаваемая от нагретых стенок трубы в присутствии излучения, составляет приблизительно 102.89 Вт. С учетом 30 Вт мощности излучения в реакционной среде поглощается 30 + 102.89 = 132.89 Вт мощности. Эту величину нужно сравнить с 118.14 Вт тепловой мощности для конверсии в трубе без излучения. Реакционная среда с излучением высокой интенсивности смогла поглотить дополнительно 132.89 – 118.14 = 14.75 Вт мощности, которая пошла на увеличение конверсии метана до 31% вместо 23%. Оценим затраты энергии, которые пошли на единицу массы превращенного метана в варианте с излучением и без него. Без излучения энергетические затраты на массу конвертированного метана равны 118.14/0.23 = 513.65 в относительных единицах. Затраты дополнительной лазерной энергии на единицу дополнительно конвертированного метана равны 14.75/(0.31 - 0.23) = 184.375. Видим, что затраты тепловой мощности со стороны стенок на конверсию превышают аналогичные для лазерного излучения на (513.65 - 184.375)/ $184.375 = 1.78 \cdot 100\%$ , что почти на 178% (в 3 раза) больше. Тем самым, излучение высокой интенсивности энергетически более эффективно, чем тепловая мощность со стороны стенок. Это создает предпосылки поиска режимов совместного использования излучения и тепловой энергии со стенок трубы для создания энергоэффективной конверсии метана.

#### 5.4.4 Роль интенсивности лазерного излучения.

Результаты предыдущего параграфа с лазерным излучением мощности 30 Вт относятся к случаю, когда лазерное излучение заполняет примерно десятую часть от сечения трубы. Рассмотрим вариант той же мощности, но меньшей интенсивности за счет увеличения поперечного сечения входящего излучения.

На рис. 5.25,г приведены зависимости массовых долей компонентов среды в зависимости от конверсии метана с интенсивностью излучения  $6.5 \cdot 10^4 \text{ Br/m}^2$  при сохранении мощности 30 Вт за счет увеличения в 2 раза диаметра лазерного луча. Как следует из сравнения этого графика с графиком для интенсивности  $2.6 \cdot 10^5 \text{ Br/m}^2$ , расширение пучка лазерного излучения в поперечном



Рис. 5.28: Распределение числа Нуссельта (а) интенсивности излучения (б) по оси трубы для мощности 30 Вт, диаметр луча 24 мм

направлении с уменьшением его интенсивности не привело к существенным изменениям конверсии и продуктов химического процесса на выходе трубы. При конверсии метана в диапазоне 0.1-0.15 увеличенное содержание отмечается у ацетилена и ароматических соединений, что говорит о высокой чувствительности химического процесса к повышению температуры в зоне поглощения лазерного излучения. Доля вводимой мощности лазерного излучения, ушедшей на снижение теплового потока со стенок, для излучения обеих интенсивностей имеет практически одинаковые значения.

На рис. 5.28 представлены распределения интенсивности излучения и числа Нуссельта вдоль оси трубы. Приведенные графики демонстрируют сужение зоны поглощения лазерного излучения по сравнению с расчетом высокой интенсивности. Лазерное излучение полностью поглощается на отрезке [0.1 м, 0.2 м] (рис. 5.28,6). В этой же области наблюдается рост температуры (рис. 5.29) с максимумом 1175 K, что на 75 градусов ниже аналогичной мощности с высокой интенсивностью. Значение числа Нуссельта по всей длине трубы имеет положительное значение. Тепловой поток направлен от стен-



Рис. 5.29: Радиальное распределение температуры в области поглощения излучения (0.1, 0.12, 0.14, 0.15, 0.17 м-снизу вверх), мощность 30 Вт, диаметр луча 24 мм

ки трубы к ее оси. При координатах 14 см и 21 см поток тепла со стенок возрастает взрывным образом (рис. 5.28,а). Взрывной рост числа Нуссельта определяется малыми отличиями между температурой стенки и среднемассовой температурой смеси. Одновременно на расстоянии 14 см наблюдается высокое значение градиента температуры на границе (рис. 5.29).

На рис. 5.29 приведены радиальные распределения температуры в поперечном сечении на расстоянии 0.1 м, 0.12 м, 0.14 м, 0.15 м и 0.17 м от входа. Распределение температуры на расстоянии 0.1 м складывается из нагрева входной холодной смеси тепловым потоком от стенок трубы. В области минимума у оси симметрии химические реакции не вносят заметный вклад в распределение, как и поглощение излучения. Но в узких пограничных слоях

температура вполне достаточна для синтеза этилена, поглощающего излучение, и генерации активных радикалов, запускающих цепные реакции при их диффузии к оси трубы. Сочетание всех физико-химических процессов определило радиальную зависимость температуры на длине 0.12 м. Общий минимум связан с непрогретым стенками и излучением осевым потоком, в котором включается эндотермический химический процесс. Особенности на координатах 0.01 м и 0.03 м возникают при поглощении излучения, границы которого имеют координаты 0.008 м и 0.032 м. Распределение температуры при 0.14 м. которое определило взрывный рост числа Нуссельта (рис. 5.28, а), соответствует уменьшению интенсивности излучения вдоль оси примерно в 2 раза. Поглощение излучения ближе к стенкам более сильное из-за большего содержания этилена, который больше синтезируется при более высоких температурах. Как результат, на геометрических краях области излучения наблюдается повышенные значения на распределении температуры. Пограничные области продолжают поглощать тепловой поток от стенок, при этом через эти слои протекает значительная часть всего потока вещества в силу геометрических размеров. Распределение на длине 0.15 м показывает нагрев области, занятой излучением с уменьшенным тепловым потоком от стенки. Следующее распределение температуры на длине 0.17 м объясняет минимальные значения числа Нуссельта (рис. 5.28,а) снижением к минимуму теплового потока от стенки на коротком отрезке трубы.

#### 5.4.5 Действие лазерного излучения разной мощности.

Рассмотренные в предыдущем параграфе результаты с лазерным излучением мощности 30 Вт с полным поглощением в реакционной среде относятся к



Рис. 5.30: Распределение числа Нуссельта (а) интенсивности излучения (б) по оси трубы для мощности 60 Вт, диаметр луча 12 мм

случаю, когда мощность лазерного излучения составляет порядка одной трети от тепловой мощности со стороны стенок трубы. Интерес также представляют варианты с увеличением и уменьшением мощности лазерного излучения.

На рис. 5.25,в приведены зависимости массовых долей компонентов среды в зависимости от конверсии метана при 60 Вт лазерного излучения. Как следует из сравнения этого графика с графиком для 30 Вт излучения, дополнительные 30 Вт мощности привели к повышению конверсии метана до 38%. Однако для лазерного излучения в 60 Вт температура среды поднимается столь сильно, что в зоне поглощения поток тепла вблизи стенок трубы меняет свое направление. Часть лазерной энергии посредством нагрева среды стала поглощаться стенками трубы. Число Нуссельта становится отрицательным (рис. 5.30,а) на расстояниях от 0.17 м до 0.25 м. На уровне качественной оценки новый тепловой режим возник, когда мощность лазерного излучения 60 Вт составила примерно половину от суммарного теплового потока со стенок без излучения. Для этого режима, как уже было отмечено выше, в зоне высоких температур преимущественно синтезируются ацетилен и бензол. Их



Рис. 5.31: Эффективность для конверсии метана лазерной энергии по сравнению с тепловой (левая шкала), мощность от стенок (правая шкала) в зависимости от мощности лазерного излучения

массовая доля к выходу из трубы уменьшается после поглощения излучения за счет дальнейшего синтеза этилена, этана и водорода.

С ростом мощности лазерного излучения наблюдается эффект снижения теплового потока со стороны стенок трубы, который хорошо описывается линейной зависимостью с  $W_b$  (поток энергии от стенок, BT),  $W_0 = 118$  BT,  $c_0 = 0.49$ , P (мощность лазерного излучения, BT). Коэффициент  $c_0$  зависит от диаметра трубы, длины теплопроводности и других параметров задачи. Его значение, близкое к 0.5 в решаемой нами задаче, является случайным совпадением.

$$W_b = W_0 - c_0 P. (5.6)$$

Эта зависимость с точностью около процента хорошо воспроизводит дан-

ные всех вычислительных экспериментов, в том числе для мощности излучения 60 Вт, при которой наблюдается область отдачи энергии от смеси стенкам. Так, при мощности излучения 15 Вт тепловой поток со стенок составляет 110 Вт, при 30 Вт – 102 Вт, при 45 Вт – 95 Вт, при 60 Вт – 88 Вт (рис. 5.31, правая шкала). Тем самым, около 50% лазерной мощности расходуется на реорганизацию тепловых потоков внутри трубы. Одновременно с этим, при мощности 30 Вт и уменьшенной интенсивностью за счет увеличения диаметра луча (расчет предыдущего параграфа) тепловой поток от стенок составляет также 102 Вт. Это означает, что перестройка теплового поля внутри течения определяется общей мощностью излучения и, по-видимому, линейная зависимость снижения суммарного теплового потока со стенок от мощпости входного излучения носит не частный, а более общий характер с коэффициентом пропорциональности, который зависит от геометрических и других параметров модели.

При увеличении мощности излучения одновременно с падением потока тепла со стенок эффективность лазерного излучения для конверсию метана незначительно снижается. Расчеты, аналогичные расчетам предыдущего параграфа для мощности 30 Вт, показали, что при мощности лазерного излучения 15 Вт затраты тепловой мощности со стороны стенок на конверсию метана превышают аналогичные для лазерного излучения на 183%, при мощности 60 Вт это значение падает до 157% (рис. 5.31, левая шкала).

На рис. 5.32 приведены общие удельные, на грамм превращенного метана, расходы энергии в зависимости от мощности лазерного излучения. Возьмем для ориентира оценку необходимой удельной энергии для получения этилена вместе с водородом из метана, которая дает эндотермическую теплоту



Рис. 5.32: Расход удельной энергии на конверсию метана в зависимости от мощности лазерного излучения

6.3 кДж/г по термодинамическим данным для 298 К. Эта теплота снижается при повышении температуры. Без лазерного излучения удельная энергия 10.8 кДж/г пошла на нагрев всего метана, на синтез всех химических соединений, на работу расширяющейся среды и ее ускорение. Как показывают приведенные данные на рис. 5.32 дополнительная ИК-лазерная мощность снижает удельную энергию до 8.18 кДж/г за счет увеличения конверсии метана. Дальнейшее снижение этой величины возможно в узких трубах, для которых длина теплопроводности среды превышает радиус трубы. По-видимому, дальнейшее повышение конверсии метана следует искать на путях удлинения трубы, а сами значения удельной энергии в условиях действия лазерного излучения представляют собой весьма привлекательные величины для проектирования химических технологий.

# 5.5 О расчетах реагирующих смесей с частицами разного диаметра

В настоящем параграфе приведены результаты расчетов газопылевого течения без лазерного излучения с частицами разного диаметра.

Начальные и граничные условия аналогичны описанным в параграфе 5.2.1. Длина расчетной области определена как 0.3 м, диаметр равен 0.02 м. Давление 101325 Па, начальная температура газа и частиц 1073 К. Начальный состав газа 100%  $CH_4$ . Температура стенок трубы 1123 К. Расход газа и частиц на входе через левый торец 60 л/ч, температура 300 К. Состав газа 100%  $CH_4$ , энергия активации метана на частицах – 140 кДж/моль. Отличие заключается в наличии в газопылевой смеси трех сортов частиц диаметра 4 нм, 10 нм, 16 нм с их концентрацией  $5 \cdot 10^{18}$  м<sup>-3</sup>,  $4 \cdot 10^{18}$  м<sup>-3</sup>,  $1 \cdot 10^{18}$  м<sup>-3</sup> соответственно.



Рис. 5.33: Массовые доли компонент при наличии в смеси трех сортов частиц

Удельная каталитическая поверхность в данном случае 2312 м<sup>2</sup> в кубическом метре реакционного потока, в расчете параграфа  $5.2.2 - 3141 \text{ м}^2$  в кубическом метре. Распределения температуры смеси, наночастиц, концентраций веществ и прочих газодинамических параметров по трубе качественно похожи у обоих расчетов. Разница состоит в количественном распределении продуктов реакции (рис. 5.33 и рис. 5.12,а, средняя шкала).

Полученный результат еще раз указывает на влияние общей каталитической поверхности на конверсию метана. Подробное изучение влияния частиц разного диаметра на лазерную каталитическую конверсию метана будет проводится вне рамок настоящей работы.

### 5.6 Результаты главы

1. Показано существование одно- и двухтемпературной среды из многокомпонентного газа и наночастиц, которые поглощают лазерное излучение. При достаточно интенсивном излучении и невысокой концентрации частиц среда становится двухтемпературной. В ней температура наночастиц может отличаться от температуры газа на сотни градусов, несмотря на интенсивный теплообмен между газом и наночастицами. Поток тепла от нагретых лазером частиц в газовую фазу тем больше, чем больше концентрация частиц. Поэтому для поддержания двухтемпературной среды массовая доля нагреваемых частиц в смеси должна быть существенно меньше массовой доли газа. В противном случае из-за интенсивного теплообмена газ быстро нагревается до температуры частиц и среда становится однотемпературной.

Повышенные температуры наночастиц стимулируют гетерогенные химические реакции на их поверхности. Тем самым, эти реакции могут управляться поглощаемым лазерным излучением посредством изменения температуры частиц. Вместе с этим получаемые решения зависят и от других параметров задачи, которые нелинейно связаны между собой. В частности, к ним относятся коэффициент аккомодации, радиус и концентрация наночастиц, температура газа и др. Изучение нелинейных связей между параметрами модели и получаемыми решениями представляет собой одну из целей лазерной термохимии как научного направления.

2. Детально исследованы течения газопылевых сред в прямой осесимметричной трубе с нагретыми стенками. Рассмотрен режим, при котором газ и частицы прогреваются по всему объему от стенки трубы. Наличие гетерогенногомогенных реакций приводит к высоким, более 50%, значениям конверсии метана и к появлению водорода, этилена и других углеводородов в химическом составе газа. Тем самым реакционная среда меняет свою вязкость и теплопроводность. Течение двухфазной среды значительно отклоняется от течения Пуазейля однокомпонентного газа в силу изменения объема и вязкости. Энергоемкая химическая конверсия метана определяет повышение числа Нуссельта до 6.4 в сравнении с течением однокомпонентного газа с коэффициентом теплоотдачи 3.7 без химических превращений. Исследование тепловых режимов по длине трубы в диапазоне чисел Рейнольдса 9.7 ÷ 40.6 показало рост теплообмена между стенками трубы и газопылевым потоком с числами Нуссельта 6.03 ÷ 6.85.

Численные расчеты с изменением температуры стенок, энергии активации метана на частицах, концентрации и размера частиц, расхода смеси и диаметра трубы позволили выявить диапазоны их значений, в которых физически обоснованы получаемые решения для модели двухфазной реакционной среды

с конверсией метана. Найдено, что энергия активации ниже 140 кДж/моль обеспечивает высокую конверсию метана на каталитических наночастицах. Совершенствование катализаторов может вестись в направлении достижения еще меньших энергий активации метана. Существенное влияние на гетерогенную часть химического процесса оказывают размер и концентрация наночастиц через изменение удельной каталитической поверхности. Получена конверсия метана 52% при диаметре частиц 10 нм и концентрации 10<sup>19</sup> м<sup>-3</sup>. Изменение температуры стенок в диапазоне от 1073 К до 1173 К показало высокую чувствительность гетерогенно-гомогенного химического процесса к температуре среды с ростом конверсии метана с 33% до 74% и высокими выходами этилена и водорода.

С понижением расхода и увеличением времени нахождения в трубе происходит рост конверсии метана. Качественно похожие результаты показывают расчеты с уменьшением диаметра трубы. Однако, общая производительность по целевым продуктам в случае низких расходов и узких труб понижается. Этот эффект не столь важен для лабораторных исследовательских реакторов с ламинарными течениями реагентов, но выбор производительности потребует своей оптимизации для такого простого управления химическим процессом как изменение скорости подачи реакционной смеси или размеров труб в случае опытно-демонстрационных реакторов.

3. Получено, что воздействие лазерного излучения, имеющего интенсивность на порядки выше теплового потока со стенок, увеличивает температуру в области поглощения излучения и способствует интенсификации гетерогенно-гомогенных реакций. Расчет с излучением мощностью 30 Вт показал рост конверсии метана от 1% до 33% в области поглощения и значительное перераспределение компонентного состава смеси. В отсутствии излучения в этой же области трубы конверсия увеличивается до 17%.

Исследование тепловых процессов по длине трубы показало образование трех областей: начальная область с пониженной температурой стенок без химических реакций, область теплоотдачи от газовой смеси к стенкам в зоне поглощения лазерного излучения, область теплоотдачи от стенок трубы в газопылевую смесь. Посредством численных расчетов с различным расходом смеси и мощностью излучения в области поглощения лазерного излучения получено абсолютное значение коэффициента теплоотдачи 3.7, которое совпадает со значением числа Нуссельта в трубе круглого сечения без химических реакций. В области теплоотдачи от стенок трубы процесс конверсии метана при разных расходах смеси протекает с числами Нуссельта 6 ÷ 7, полученными нами ранее для нагретой трубы без лазерного излучения. В вычислительных экспериментах определены мощность, подаваемая со стенок трубы в отсутствии излучения, и совокупная мощность со стенок трубы и лазерного излучения. Выяснилось, что энергия на единицу массы превращенного метана в трубе с излучением расходуется эффективнее почти на 50%. При вводе дополнительной ИК-лазерной мощности удельная энергия конверсии метана снижается. В отсутствии излучения она составила 4.65 кДж/г, для 30 Вт – 4.34 кДж/г.

Расчеты с несколькими значениями мощности излучения в диапазоне от 0 до 60 Вт показали повышение температуры смеси, увеличение концентрации атома водорода и расширение его влияния на химический процесс вне области излучения. Конверсия метана увеличилась с 52% при нулевой мощности до 75% при 60 Вт с образованием в первую очередь ароматических соединений, массовые доли первичных углеводородов остались почти неизменными при заданных расчетных начальных и граничных условиях.

4. Исследованы процессы тепло-массопереноса в трубе среднего диаметра. Найдена оценка условия возникновения режима с тепловым потоком от реакционной среды на стенки трубы: мощность лазерного излучения должна составлять более половины от суммарного теплового потока со стенок без излучения.

Получено, что эффективность расхода лазерной энергии на единицу массы превращенного метана в нагретой трубе с тепловым потоком от стенки выше почти в 3 раза, чем эффективность тепловой мощности, поступающей в объем от стенок трубы. При вводе дополнительной ИК-лазерной мощности удельная энергия конверсии метана снижается. В отсутствии излучения она составила 10.8 кДж/г, для 60 Вт – 8.18 кДж/г.

Расчеты с несколькими значениями мощности излучения в диапазоне от 0 до 60 Вт показали повышение температуры смеси и расширение его влияния на химический процесс вне области поглощения излучения как до зоны поглощения против потока, так и за зоны поглощения по потоку реакционной среды. Конверсия метана на выходе трубы увеличилась с 23% при нулевой мощности до 38% при 60 Вт с образованием в первую очередь этилена и водорода, а также ацетилена и ароматических соединений. Расчет с излучением мощностью 30 Вт и разной интенсивностью показал незначительную зависимость конверсии метана и селективности по продуктам на выходе трубы.

# Глава 6. Цифровая модель лабораторного реактора

### 6.1 Геометрия лабораторного реактора

Цилиндрическая форма реактора обусловлена широкой применимостью труб при создании реакторов в химических технологиях. Первоначальной целью является определение параметров, которые наиболее сильно влияют на конверсию метана и выходы продуктов. Эта цель позволяет отказаться от расчета распределения потоков по углу поворота, что сводит задачу к двумерной постановке и существенно упрощает разработку вычислительного алгоритма. Основным ожидаемым результатом ввода лазерного излучения в реакционную среду является создание области повышенной температуры, которая является источником дополнительных радикалов вне этой области. Это существенно повысит реакционную способность системы и позволит достичь более высоких значений конверсии при прочих равных условиях.

Геометрия реактора, представленная на рис. 6.1, основана на имеющейся в ИК им. Г.К. Борескова лабораторной установке [80]. Реактор представляет собой трубу цилиндрической формы общей длиной 600 мм и диаметром 20 мм с внешним нагревателем 4. Реакционная зона составляет 330 мм и ограничена вводами газопылевой смеси 3 и выводом для продуктов реакции 2. Она формируется с помощью встречной подачи через вводы 1 метана, который является инертным при рабочих температурах нагревателя 4. Такое расположение реакционной зоны необходимо для организации воздействия лазерного излучения 5 на реагирующую смесь в области выхода продуктов реакции и



Рис. 6.1: Схема реактора

предохранения от перегрева торцевых стенок с окнами. Вводы **1** и **3** и вывод **2** являются кольцеобразными на боковой поверхности трубы.

### 6.2 Начальные и граничные условия

В начальный момент времени реактор заполнен метаном температурой 973 К, давление 101325 Па. На вводах 1 и 3 определены условия втекания потока с заданными постоянными расходом 10 л/ч (10% со входа 1, 90% со входа 3) и составом смеси. Через вводы 3 подается подогретая до 1173 К газопылевая смесь (метан и каталитические наночастицы с радиусом  $5 \cdot 10^{-9}$  м, концентрацией  $1.2 \cdot 10^{18}$  м<sup>-3</sup>). Поток реагирующей смеси поступает через вводы, которые расположены на всей боковой поверхности трубы (рис. 6.1). Энергия в реакционную зону вводится через стенки 4, температура которых 1173 К. Двигаясь по реакционной зоне, газ и частицы прогреваются от стенок к центру. Через вводы 1 подается относительно холодный метан температурой 573 К. При температуре стенок 1173 К он остается инертным и двигается встречным потоком к газопылевой смеси. Смешение потоков и вывод продуктов реакции происходит у выхода 2. Температура стенок вне нагревателя 573 К. Слева вдоль оси реактора вводится излучение CO2 лазера мощностью 30 Вт, диаметр луча 12 мм. В качестве материала частиц принят оксид алюминия, допированный каталитически активным железом, с плотностью  $3.95 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, масса частицы  $m_i = 2.07 \cdot 10^{-21}$  кг.

Описанные условия выбраны на основании расчетов, полученных в предыдущей главе. При расходе 10 л/ч, температуре стенок 1173 К в трубе круглого сечения наблюдалась максимальная конверсия метана. Размер и концентрация наночастиц выбраны с целью предотвращения объединения частиц в агломераты (расчеты проведены в главе 1, параграф 1.6), но с сохранением общей каталитической поверхности, достаточной для конверсии метана. Для заданных параметров отношение длины теплопроводности по газу к радиусу трубы и отношение диффузионной длины атома водорода к радиусу больше 1. Это определяет прогрев среды в трубе и заполнением атомом водорода всей смеси по радиусу. Условия проведения вычислительного эксперимента близки по параметрам к газопылевому течению в трубе, описанной в предыдущей главе, но отличны по организации ввода реагирующей смеси и лазерной энергии. В текущих расчетах лазерное излучение вводится навстречу газопылевой смеси и поглощается на завершающем этапе движения смеси по трубе с последующим ее охлаждением на выходе **2** от встречного потока метана.

В численных расчетах принята равномерная сетка прямоугольников с шагом по пространству по каждому направлению  $h_r = h_z = 10^{-3}$  м, шаг по времени  $\Delta t = 10^{-5}$  с, количество расчетных ячеек 6000.

### 6.3 Результаты вычислительных экспериментов

### 6.3.1 Течение без подвода лазерного излучения

Рассмотрим течение двухфазной газопылевой смеси с химическими реакциями в представленном на рис. 6.1 осесимметричном реакторе без подвода лазерного изучения [122]. Конверсия метана является эндотермических процессом, энергия для запуска реакций поступает в систему за счет непрерывного нагрева стенок реактора.

Встречные потоки подаваемой газопылевой смеси по периметру трубы через вход 3 эффективно смешиваются и формируют ламинарный поток вдоль реактора (справа налево). На расстоянии одного калибра трубы от входа 3 под воздействием нагрева стенок скорость принимает свои максимальные значения 11 см / с (рис. 6.2). В этой же области происходит запуск процесса конверсии метана с компонентным перераспределением продуктов реакции. Наличие в продуктах водорода обуславливает существенное изменение объема среды с торможением потока, которое начинается на расстоянии двух калибров трубы от входа 3. Падению скорости отвечает увеличение концентрации частиц и плотности среды во второй части реакционной зоны (ближе к выходу 2). Наличие входа 1 также влияет на формирование газовых потоков, в результате чего подаваемый в эту область метан ограничивает область реакционной зоны. Газопылевой поток и поток метана смешиваются, образуя зону торможения в области выхода 2 (рис. 6.2). Максимальная концентрация частиц, в 2 раза большая концентрации на входе 3, наблюдается на выходе **2** (рис. 6.3). Температура смеси в реакционной зоне близка к температуре стенок (рис. 6.5), что иллюстрирует условие, при котором энергии, поступа-



Рис. 6.6: Распределение массовой доли метана

ющей от стенок трубы, достаточно для прогрева всей области и проведения эндотермических химических реакций. Свою роль здесь также играет особая конструкция реактора – пониженные температуры у торцевых стенок из-за газовой изоляции в этих областях обеспечивают защиту окон (для потенциальной подачи лазерного излучения) от нагревания.

Химические реакции запускаются на расстоянии одного калибра трубы от



Рис. 6.7: Распределение массовых долей на выходе ${\bf 2}$ 

входа **3** за счет нагрева стенок и протекают почти по всему объему реакционной зоны с более активной конверсией метана (71%) в области выхода **2**. Максимальная конверсия метана наблюдается в этой области за счет накопления в ней наночастиц (рис. 6.6), выступающих активными центрами химических реакций, и температуры смеси, приблизительно равной температуре стенок. По мере продвижения газопылевого потока происходит образование и накопление продуктов реакции с их максимальными концентрациями в области выходов **2**. Из продуктов преимущественно образуются ароматические соединения – 31.5%, этилен – 16.2%, водород – 10% (рис. 6.7,а). На выходе **2** конверсия метана составляет 65%, поскольку происходит смешение реакционной смеси со встречным потоком метана (10% поступает со входа **1**, 90% – со входа **3**).
#### 6.3.2 Воздействие лазерного излучения

Рассмотрим результаты расчета для химически активного двухфазного потока в реакторе, описанном выше (рис. 6.1), в присутствии лазерного излучения. Подвод луча мощности 30 Вт и диаметром 12 мм организован вдоль оси реактора через левый торец.

Лазерное излучение, поступающее в трубу слева, проходит через буферную зону, заполненную оптически прозрачным метаном, и поглощается в области вытекания потока наночастицами и этиленом (рис. 6.8). Подвод энергии приводит к возникновению области повышенной температуры. Ее значения достигают 1364 К (рис. 6.9). Сдвиг повышенной температуры в буферную зону объясняется наличием диффузии поглощающего излучение этилена и водорода, теплопроводность которого в несколько раз превышает теплопроводность других компонент смеси. Несмотря на повышение температуры в этой области почти на 200 К по сравнению с расчетом без излучения скорость потока и, как следствие, концентрация частиц не меняют своих значений по объему реактора (рис. 6.10 – 6.11). Поступающая энергия лазерного излучения с



Рис. 6.8: Распределение интенсивности излучения, В<br/>т/м $^2$ 



Рис. 6.9: Распределение температуры, К



Рис. 6.11: Распределение наночастиц, м $^{-3}$ 

повышением температуры расходуется на эндотермические химические реакции.

На рис. 6.12 – 6.17 приведены распределения основных компонент газовой смеси по трубе. По графикам наблюдается постепенное нарастание к выходу **2** продуктов реакции с конверсией метана 73%. Максимальные массовые доли водорода (рис. 6.13), ацетилена (рис. 6.15) и бензола (рис. 6.17) наблюдаются в области выхода **2**, именно эти продукты образуются при температуре выше 1300 K, обеспеченную вводом лазерного излучения. Массовая доля этана (рис. 6.16) в этой области стремительно снижается, поскольку при таких температурах происходит его пиролиз. Максимальная доля этилена 19% (рис. 6.14) наблюдается в центральной части реактора, к выходу она падает до 6%. Появление около 5% водорода в левой «защитной» области реактора объясняется его диффузией. Поскольку на выходе из трубы происходит смешение встречных потоков метана, его наблюдаемая конверсия падает до 69% со следующим распределением массовых долей целевых продуктов реакции: ароматические соединения – 44%, этилен – 6%, водород – 11.6%, ацетилен – 6.8%, этан – 0.6% (рис. 6.7,6).



Рис. 6.17: Распределение массовой доли ароматических соединений

По результатам вычислительных экспериментов данной работы в Институте катализа им. Г.К. Борескова был разработан эскизный проект лабораторного реактора неокислительной конверсии метана (рис. 6.18) [123–126].

A-A



Рис. 6.18: Эскизный проект лабораторного реактора

### 6.4 О влиянии температуры стенок на лазерную каталитическую конверсию метана

В настоящем параграфе приведен сравнительный анализ течения лазерной конверсии метана в цилиндрическом реакторе в присутствии газопылевых частиц для трех температур стенок реактора: 1073 К, 1123 К, 1173 К. Прочие начальные и граничные условия остаются неизменными. Анализ состава реакционной смеси в процессе конверсии представлен на рис. 6.19.

Из рисунка видно уменьшение массовой доли метана на 20% при повышении температуры стенок реактора на 50 градусов с увеличением доли ароматических соединений и водорода. Это связано с тем, что при достижении определенной температуры происходит сдвиг кинетики химических реакций в сторону образования ацетилена и бензола. Помимо активации генерации



Рис. 6.19: Массовые доли компонент смеси при различной температуре стенок

радикалов происходит ускорение их рекомбинации. На рис. 6.20 представлена кривая зависимости степени конверсии от температуры стенок. Как видно из рисунка, зависимость в присутствии лазерного излучения носит линейный характер: с увеличением температуры смеси на 25 К добавочная конверсия метана составляет около 10%.

Проведенные расчеты показали высокую степень влияния температуры стенок на конверсию метана. В данной работе не приведены результаты вычислительных экспериментов при изменении энергии активации метана на частицах, их концентрации, расхода смеси, размеров труб. Аналогичные расчеты с изменением этих параметров были проведены в главе 5 и показали их существенное влияние на динамику газопылевой смеси.

Эти расчеты представляют интерес для разработки теоретических основ

185



Рис. 6.20: Зависимость конверсии метана от температуры стенок

переработки метана в ценные продукты. Полученные результаты естественным образом подтверждают вывод о необходимости совместного использования средств математического моделирования и лабораторных экспериментов для разработки новых ресурсосберегающих и экономически обоснованных технологий переработки природного газа.

## Заключение

В настоящей диссертации разработан комплекс средств математического моделирования (математических моделей, вычислительных алгоритмов и программ) для решения задач в области лазерной термохимии, в частности, лазерной каталитической конверсии метана.

Направление лазерной термохимии представляет большой научный интерес с точки зрения изучения и анализа нелинейных процессов, стимулированных лазерным излучением, в химически активных гетерогенно-гомогенных средах. Полученные результаты могут быть востребованы в практических приложениях, таких как: разработка новых и экономически востребованных химических технологий (получение водорода, синтез ценных углеводородов), рациональное использование природных ресурсов (природного газа метана в частности), энергосбережение при получении ценных углеводородов из легких алканов.

К концу 80-х годов прошлого столетия лазерная термохимия являлась интенсивно развивающейся областью с множеством вопросов и нерешенных задач [14], что подтолкнуло ученых к развитию математического моделирования в этой области [21]. Настоящее диссертационное исследование посредством новых разработанных математических моделей и вычислительных алгоритмов вносит существенный вклад в решение проблемы математического моделирования процессов лазерной термохимии.

К основным результатам проведенного диссертационного исследования относятся:

1. Математическая модель потока газопылевой среды для лазерной катали-

тической конверсии метана. Система уравнений описывает существенно дозвуковые течения (M << 1) с изменением объема, малым изменением давления с одновременным увеличением скорости в разы за счет химических реакций, лазерного излучения, теплообменом между газом и частицами и диссипативных процессов. Математическая модель представляет собой систему уравнений параболического типа по времени и эллиптическую по пространству в силу решения уравнения для динамической составляющей давления. Впервые позволяет одновременно учитывать:

- двухфазную газопылевую среду;
- многокомпонентность и многотемпературность среды;
- ОДУ для температуры каталитических наночастиц;
- ОДУ химической кинетики;
- эндотермические эффекты радикально-цепных реакций;
- поглощение лазерного излучения этиленом и каталитическими наночастицами.
- 2. Вычислительный алгоритм для описания нестационарных процессов лазерной термохимии реагирующего газа и каталитических наночастиц с использованием метода расщепления по физическим процессам, прошедший валидацию и верификацию средствами вычислительной математики, сравнением с экспериментальными и аналитическими решениями:
  - по результатам вычислительных экспериментов получен второй порядок точности построенного алгоритма;
  - проведено моделирование процесса пиролиза этана в проточном хи-

мическом реакторе и получено хорошее соответствие с экспериментальными данными;

- впервые получено аналитическое решение уравнения для температуры смеси с коэффициентом теплопроводности и поглощением энергии в эндотермической реакции, выявлено хорошее соответствие аналитических и расчетных данных.
- 3. Программный комплекс с применением технологии параллельных вычислений для решения задач течения многокомпонентных газопылевых химически активных сред с лазерным излучением:
  - анализ ускорения и эффективности параллельного алгоритма показали их рост с увеличением размерности сетки, что позволит применить его к расчетам 3D моделей;
  - в программном комплексе открыта возможность включения новых компонент смеси, кинетических схем и различных физикохимических процессов.
- Результаты моделирования газофазной конверсии метана в поле CO2 лазерного излучения:
  - для получения конверсии метана около 50% температура стенок должна быть не ниже 1370 K;
  - дополнительный ввод энергии посредством лазерного излучения мощности 32-64 Вт позволяет увеличить конверсию в 1.5-2 раза;
  - при наличии в исходной смеси этилена 2-2.5%, поглощающего лазерное излучение, можно получать конверсию метана 30-45% при температуре стенок 1100-1200 К.

- Результаты моделирования конверсии метана в присутствии каталитических наночастиц. Определено, что конверсия метана может осуществляться при
  - энергии активации метана на наночастицах ниже 170 кДж/моль;
  - характерном диаметре частиц около 10 нм, их концентрации порядка  $10^{19}$  м<sup>-3</sup>;
  - температуре стенок не ниже 1073 К.

Определено, что при увеличении скорости газопылевого потока с эндотермическими реакциями в трубе круглого сечения энергопотребление от стенок трубы растет. В вычислительных экспериментах получено значение числа Нуссельта 6.03 ÷ 6.85 при изменении чисел Рейнольдса 9.7 ÷ 40.6.

- 6. Результаты моделирования лазерной конверсии метана в присутствии каталитических наночастиц в трубе круглого сечения. Определено, что
  - воздействие CO2 лазерного излучения может увеличить каталитическую конверсию метана в 1.5 раза;
  - при мощности CO2 лазерного излучения выше 30 Вт конверсия метана в трубе диаметра 20 мм составляет более 65% с преимущественным образованием этилена 30%, а также водорода 9%, ароматических соединений 13% и ацетилена 3%;
  - при изменении мощности излучения с 0 Вт до 60 Вт дополнительно конвертируемый метан преимущественно преобразуется в ароматические соединения и водород;

- энергия на единицу массы превращенного метана в трубе с излучением 30 Вт расходуется эффективнее почти на 50%;
- ввод энергии посредством лазерного излучения снижает удельную энергию на конверсию метана с 4.65 кДж/кг до 4.34 кДж/кг.
- Разработана цифровая модель экспериментального лабораторного реактора с конверсией метана выше 65%, ориентированная на получение ароматических соединений, водорода, ацетилена, а также небольшие выходы этилена.

Результаты решения прикладных задач позволяют сформулировать следующие **практические рекомендации**. Для достижения конверсии метана выше 60% необходимо иметь нанокатализатор с энергией активации 140 кДж/моль, удельную каталитическую поверхность  $3 \cdot 10^3$  м<sup>2</sup> в кубическом метре, температуру стенок 1073-1173 К, мощность излучения 30-60 Вт. Наличие в смеси наночастиц и лазерного излучения позволило добиться высокой конверсии метана в водород и ценные углеводороды на коротких длинах реактора при температуре стенок на 200-300 К меньшей, чем при газофазной переработке метана в сажу и водород.

Дальнейшее внедрение и развитие созданных математических моделей, вычислительных алгоритмов, комплексов программ и результатов вычислительных экспериментов для задач лазерной термохимии двухфазной среды газтвердые каталитические частицы позволит разработать качественно новые технологии переработки природного газа в водород и ценные углеводороды.

На основе результатов, полученных в диссертационном исследовании, дальнейшее **развитие** может вестись в следующих **направлениях**.

#### 1. Работы в области вычислительной математики

- Создание трехмерного кода для разработанных численных моделей в цилиндрической системе координат. Переход к трехмерным моделям стоит на пути исследования влияния неосесимметричного ввода лазерной энергии, несимметричного расположения входов подачи реагентов, выводов продуктов, наночастиц, возможного возникновения пространственных неустойчивостей в средах с активным энергопоглощением, химическими реакциями и интенсивным теплообменом.
- Разработка новых вычислительных алгоритмов с целью увеличения общего шага интегрирования по времени для разработанной математической модели с целью сокращения времени расчетов с одновременным сохранением точности вычислений.
- Создание эффективного параллельного алгоритма и кода для трехмерных задач, учитывающих особенности математической модели и вычислительного алгоритма.

#### 2. Работы в области физико-химического направления

- Исследование воздействия на реакционные газопылевые среды лазерного излучения с различными длинами волн, импульснопериодического излучения.
- Включение учета агрегации наночастиц в численную модель с целью исследования течений в реакторах большой длины (отношение длины реактора к его диаметру > 10).
- Изменение функции распределения наночастиц по их размерам для воспроизведения вычислительных экспериментов, более приближенным к лабораторным исследованиям.

• Расширение кинетической модели на детальный учет ароматических и более тяжелых химический соединений.

### 3. Работы в области теоретических основ химических технологий

- Проведение детальных рачетов газопылевых течений с лазерным излучением в присутствии наночастиц другой природы (иные механизмы реакций на частицах, другие значения энергии активации метана).
- Проведение расчетов с другими размерами реакторов, способами ввода лазерного излучения, иной организацией газопылевых потоков.

## Литература

- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Гидродинамика. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1986. 736 с. (т. VI)
- [2] Кутепов А.М., Полянин А.Д., Запрянов З.Д., Вязьмин А.В., Казенин Д.А. Химическая гидродинамика. Справочное пособие. Москва: Квантум, 1996. 336 с.
- [3] Котляр Я.М. Методы математической физики и задачи гидроаэродинамики. Учеб. пособие для втузов. М: Высшая школа, 1991. 208 с.
- [4] Кутателадзе С.С. Основы теории теплообмена. М: Атомиздат, 1979. 416 с.
- [5] Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М: Наука, 1967.
- [6] Лапин Ю.В., Стрелец М.Х. Внутренние течения газовых смесей. М: Наука, 1989. 368 с.
- [7] Патанкар С. Численные методы решения задач тепломассообмена и динамики жидкости. М.: Энергоатомиздат, 1984. 152 с.
- [8] Rehm R.G., Baum H.R. The equation of motion for thermally driven, buoyant flows // Journal of Research of the National Bureau of Standards. 1978. Vol. 83, Iss. 3. P. 297–308.
- [9] Majda A., Sethian J. The derivation and numerical solution of the equations for zero Mach number combustion // Combustion Science and Technology. 1985. Vol. 42, Iss. 3-4. P. 185–205.

- [10] Day M.S., Bell J.B. Numerical simulation of laminar reacting flows with complex chemistry // Combustion Theory and Modelling. 2000. Vol. 4, № 4. P. 535–556.
- [11] Борисов В.Е., Якуш С.Е. Применение адаптивных иерархических сеток для расчета течений реагирующих газов // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2015. Т. 16(2). С. 1–13.
- [12] Motheaua E., Abrahama J. A high-order numerical algorithm for DNS of low-Mach-number reactive flows with detailed chemistry and quasi-spectral accuracy // Journal of Computational Physics. 2016. Vol. 313. P. 430–454.
- [13] 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.
- [14] Карлов Н.В., Кириченко Н.А., Лукьянчук Б.С. Лазерная термохимия.М.: ЦентрКом, 1995. 368 с.
- [15] Басов Н.Г., Маркин Е.П., Ораевский А.Н., Панкратов А.В. Фотохимическое действие инфракрасного излучения // Докл. АН СССР, 1971. Т. 198,
   № 5. С. 1043–1045.
- [16] Бункин Ф.В., Кириченко Н.А., Лукьянчук Б.С. Термохимическое действие лазерного излучения // Успехи физических наук. 1982. Т. 138, № 1. С. 45–94.
- [17] Бункин Ф.В., Кириченко Н.А., Лукьянчук Б.С., Шафеев Г.А. Термокаталитические процессы, индуцируемые лазерным излучением в химически

активных газовых средах // Квантовая электроника. 1983. Т. 10, № 7. С. 1373–1379.

- [18] Молин Ю.Н., Панфилов В.Н., Петров А.К. Инфракрасная фотохимия. Новосибирск: Наука, 1985. 254 с.
- [19] Гуназе О.А., Трофимов В.А. Об эффективности стимулирования химической газовой реакции световым пучком при поглощении его энергии на колебательных переходах // Журнал технической физики. 1999. Т. 69, № 4. С. 65–73.
- [20] Козлов Г.И. Исследование закономерностей распространения волн пиролиза и горения по лазерному лучу в пропане // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24, № 6. С. 13–17.
- [21] Ахромеева Т.С., Курдюмов С.П., Малинецкий Г.Г., Самарский А.А. Нестационарные структуры и диффузионный хаос. М.: Наука, 1992. 544 с.
- [22] Masyuk N., Sherin A., Snytnikov V. N., Snytnikov, Vl. N. Effect of Infrared Laser Radiation on Gas-Phase Pyrolysis of Ethane // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2018. Vol. 134. P. 122–129.
- [23] Колесниченко Н.В., Ежова Н.Н., Снатенкова Ю.М. Низшие олефины на основе метана: последние достижения // Успехи химии. 2020. Т. 89, № 2. С. 191–224.
- [24] Schneider S., Bajohr S., Graf F., Kolb T. State of the Art of Hydrogen Production via Pyrolysis of Natural Gas // ChemBioEng Rev. 2020. Vol. 7, № 5. P. 150–158.

- [25] Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительная конверсия метана // Успехи химии. 2005. Vol. 74, № 12. С. 1216–1245.
- [26] Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа. М.: Изд-во Красанд, 2011. 636 с.
- [27] Пинаева Л.Г., Носков А.С., Пармон В.Н. Перспективы прямой каталитической переработки метана в востребованные химические продукты. Обзор // Катализ в промышленности. 2017. Т. 17, № 3. С. 184–200.
- [28] Holmen A., Rokstad O.A., Solbakken A. High-temperature pyrolysis of hydrocarbons. 1. Methane to acetylene // Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development. 1976. V. 15, Iss. 3. P. 439-444. https://doi.org/10.1021/i260059a017
- [29] Palmer H.B., Lahaye J., Hou K.C. Kinetics and mechanism of the thermal decomposition of methane in a flow system // The Journal of Physical Chemistry. 1968. Vol. 72, Iss. 1. P. 348–353. https://doi.org/10.1021/j100847a068
- of [30] Holmen Α. Direct conversion methane to fuels and chemicals Catalysis Today. 2009. Vol. 142, Iss. 1–2. P. 28.https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.004
- [31] Holmen A., Olsvik O., Rokstad O.A. Pyrolysis of natural gas: chemistry and process concepts // Fuel Processing Technology. 1995. Vol. 42, Iss. 2–3. P. 249– 267. https://doi.org/10.1016/0378-3820(94)00109-7
- [32] Sung S.W., Gebreyohannes T.G., Shin J.H., Kim H.W., Kim Y.T. Carbonefficient reaction optimization of nonoxidative direct methane conversion

based on the integrated reactor system // Chemical Engineering Journal. 2024. Vol. 481. 148286. https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.148286

- [33] Dong Q., Yao Y., Cheng S., Alexopoulos K., Gao J., Srinivas S., Programmable heating and quenching for efficient thermochemical synthesis // Nature. 2022. 605. P. 470–476. https://doi.org/10.1038/s41586-022-04568-6
- [34] Zhang J., Zhao Y., Guo X., Chen C., Dong C.-L., Liu R.-S., et al. Single platinum atoms immobilized on an MXene as an efficient catalyst for the hydrogen evolution reaction // Nature Catalysis. 2018. 1. P. 985–992. https://doi.org/10.1038/s41929-018- 0195-1
- [35] Guo X., Fang G., Li G. et al. Direct, Nonoxidative Conversion of Methane to Ethylene, Aromatics, and Hydrogen // Science. 2014. Vol. 344, 6184. P. 616– 619. https://doi.org/10.1126/science.1253150.
- [36] Postma R.S., Lefferts L. Effect of ethane and ethylene on catalytic non oxidative coupling of methane // Reaction Chemistry & Engineering. 2021.
  6. P. 2425–2433. https://doi.org/ 10.1039/d1re00261a
- [37] Kim S.K., Kim H.W., Han S.J., Lee S.W., Shin J., Kim Y.T. Mechanistic and microkinetic study of non-oxidative methane coupling on a single-atom iron catalyst // Communications Chemistry. 2020. Vol. 3, Article number 58. https://doi.org/10.1038/s42004-020-0306-1
- [38] Sim E., Lee S.W., Lee J.J., Han S.J., Shin J.H., Lee G., et al. Effect of silicon carbide-based iron catalyst on reactor optimization for non-oxidative direct conversion of methane // Journal of Energy Chemistry. 2023. Vol. 81. P. 519– 532. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.03.019

- [39] Zhang W., Fu C., Low J. et al. High-performance photocatalytic nonoxidative conversion of methane to ethane and hydrogen by heteroatoms-engineered TiO2 // Nature Communications. 2022. Vol. 13, Article number 2806. https://doi.org/10.1038/s41467-022-30532-z
- [40] Жалнин Р.В, Пескова Е.Е., Стадниченко О.А., Тишкин В.Ф. Моделирование течения многокомпонентного реагирующего газа с использованием алгоритмов высокого порядка точности // Вестник Удмуртского университета. Математика. Механика. Компьютерные науки. 2017. Т. 27, № 4. С. 608–617.
- [41] Жалнин Р.В, Масягин В.Ф., Пескова Е.Е., Тишкин В.Ф. Применение разрывного метода Галёркина к моделированию двумерных течений многокомпонентной смеси идеальных газов на адаптивных локально измельчающихся сетках // Журнал Средневолжского математического общества. 2019. Т. 21, № 2. С. 244-258.
- [42] Жалнин Р.В, Масягин В.Ф., Пескова Е.Е., Тишкин В.Ф. Моделирование дозвуковых многокомпонентных реагирующих газовых потоков на неструктурированных сетках // Инженерные технологии и системы. 2020. Т. 13, № 1. С. 162–175.
- 43 Gubaydullin I.M., Zhalnin R.V., Masyagin V.F., Peskova E.E., Tishkin V.F. Simulation of Propane Pyrolysis in а Flow-Reactor  $\operatorname{Constant}$ Through Chemical under External Heating \_ / / Mathematical Models and Computer Simulations. 2021. 13. P. 437–444. https://doi.org/10.1134/S2070048221030078

- [44] Peskova E.E. Numerical modeling of subsonic axisymmetric reacting gas flows// Journal of Physics: Conference Series. 2021. 12071.
- [45] 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.
  P. 877-893. https://doi.org/10.1134/S2070048223050095
- [46] Lashina E.A., Peskova E.E., Snytnikov V.N. Mathematical modelling of the dynamics of thermal conversion of methane-ethane mixtures in a wide temperature range // Chemistry for Sustainable Development. 2023. T. 31, № 3. C. 278–286.
- [47] Lashina E.A., Peskova E.E., Snytnikov V.N. Mathematical modeling of the homogeneous-heterogeneous non-oxidative CH4 conversion: the role of gasphase H or CH3 // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2023. Vol. 136. P. 1775–1789.
- [48] Peskova E.E. A Parallel Algorithm for a Two-Phase Gas-Solid-Particle Model with Chemical Reactions and Laser Radiation // Communications in Computer and Information Science. 2023. 1868. P. 323–335.
- [49] 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.
- [50] Пескова Е.Е., Снытников В.Н. Численное исследование конверсии метановых смесей под воздействием лазерного излучения // Журнал Средневолжского математического общества. 2023. Т. 25, № 3. С. 159–173.

- [51] Peskova E.E., Yazovtseva O.S., Makarova E.Y., Tingaeva N.A. Parallel Implementation of a Computational Algorithm Based on the Explicit Iterative Scheme for Modeling Subsonic Reacting Gas Flows // Communications in Computer and Information Science. 2024. Vol. 1914. P. 112–121.
- [52] Peskova E.E., Yazovtseva O.S. Application of the Explicitly Iterative Scheme to Simulating Subsonic Reacting Gas Flows // Computational Mathematics and Mathematical Physics. 2024. Vol. 64, № 2. P. 326–339.
- [53] Peskova E.E. Mathematical Modeling of Nonstationary Problems Related to Laser Thermochemistry of Methane in the Presence of Catalytic Nanoparticles // Doklady Mathematics. 2024. Vol. 109, № 3. P. 256–261. https://doi.org/10.1134/S1064562424702107
- [54] Peskova E.E., Snytnikov V.N. The influence of laser radiation on the laminar flow of a chemically active gas-dust medium in a narrow round tube // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2024. DOI: 10.1134/S0040579524600864
- [55] Peskova E.E., Snytnikov V.N. Computer simulation of laser influence at internal flows of reactive hydrocarbons \_ / / radiation Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2024.DOI: 10.1134/S0040579524600876
- [56] Жалнин Р.В., Пескова Е.Е., Язовцева О.С., Назаров В.И. Моделирование химико-технологических процессов в реакторах с использованием схем высокого порядка точности. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ 2017612056 от 14.02.2017. 2017.

- [57] Пескова Е.Е., Снытников В.Н. Программный комплекс LasChemFVM-2D для моделирования нестационарных дозвуковых потоков двухфазной реакционной среды. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ 2024667038 от 19.07.2024. 2024.
- [58] Андерсон Д., Таннехилл Дж., Плетчер Р. Вычислительная гидромеханика и теплообмен. Пер. с англ. М.: Мир, 1990. 392 с.
- [59] Борисов В.Е., Кулешов А.А., Савенков Е.Б., Якуш С.Е. Программный комплекс TCS 3D: математическая модель // Препринты ИПМ им. М.В. Келдыша. 2015. № 6. 20 с.
- [60] Fairbanks D.F., Wilke C.R. Diffusion Coefficients in Multicomponent Gas Mixtures // Industrial & Engineering Chemistry. 1950. Vol. 42. P. 471–475.
- [61] Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: иностранной литературы, 1961. 929 с.
- [62] Taylor R., Krishna R. Multicomponent mass transfer. New York: Wiley, 1993.
- [63] Оран Э., Борис Дж. Численное моделирование реагирующих потоков. М.: Мир, 1990. 664 с.
- [64] Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P. The properties of gases and liquids. New York: McGraw-Hill, 2001.
- [65] 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. http://chemphys.edu.ru/issues/2011-11/articles/168/

- [66] Henderson Charles B. Drag Coefficients of Spheres in Continuum and Rarefied Flows // AIAA Journal. 1976. Vol. 14, № 6. 707–708. https://doi.org/10.2514/3.61409
- [67] Epstein Paul S. On the Resistance Experienced by Spheres in their Motion through Gases // Physical Review. 1924. Vol. 23, Iss. 6. P. 710–733.
- [68] Аманбаев Т.Р. Влияние осаждения и коагуляции частиц на параметры текущих в трубе наноаэрозолей // Журнал технической физики. 2021. Т. 91, Вып. 3. С. 395–401.
- [69] Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. М.: Наука. Гл. ред. физ.мат. лит., 1991. 136 с.
- [70] Нурисламова Л.Ф., Губайдуллин И.М., Сафин Р.Р. Применение метода анализа чувствительности для построения кинетической модели химической реакции // Электротехнические и информационные комплексы и системы. 2015. Т. 11, № 4. С. 86–92.
- [71] Семенов Н.Н. Кинетика сложных гомогенных реакций // Журнал физической химии. 1943. Т. 17, № 4. С. 187–214.
- [72] Nurislamova L. F., Stoyanovskaya O. P., Stadnichenko O. A., Gubaidullin I. M., Snytnikov V. N., Novichkova A. V. Few-step kinetic model of gaseous autocatalytic ethane pyrolysis and its evaluation by means of uncertainty and sensitivity analysis // Chemical Product and Process Modeling. 2014. Vol. 9. P. 143–154.
- [73] Stadnichenko O.A., Nurislamova L.F., Masyuk N.S., Snytnikov Vl.N., Snytnikov V.N. Radical mechanism for the gas-phase thermal decomposition

of propane // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2018. Vol. 123, №2. P. 607–624.

- [74] Штиллер В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика. Москва: Мир, 2000. 176 с.
- [75] Snytnikov Vl.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. Vol. 253. 107119: 1–6.
- [76] Mie G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler № Physik. 1908.Metallösungen // Annalen der 3. P. 377 - 445.https://dx.doi.org/10.1002/andp.19083300302
- [77] Stadnichenko O.A., Snytnikov V.N., Snytnikov Vl.N., Masyuk N.S. Mathematical modeling of ethane pyrolysis in a flow reactor with allowance for laser radiation effects // Chemical Engineering Research and Design. 2016.
   Vol. 109, P. 405–413. 10.1016/j.cherd.2016.02.008
- [78] Кикоин И.К. Таблицы физических величин. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.
- [79] NIST Chemistry WebBook [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://webbook.nist.gov/chemistry/. (Дата обращения: 01.08.2024).
- [80] Снытников В.Н., Снытников Вл.Н., Масюк Н.С., Маркелова Т.В., Пармон В.Н. Стенд лазерного катализа // Приборы и техника эксперимента, 2021.
   № 3. С. 129–137.
- [81] Снытников В.Н. Уединенные бегущие волны в гетерогенной среде с химическими реакциями // Физика горения и взрыва. 1998. Т.34, №3. С. 29–36.

- [82] Седов Л.И. Механика сплошной среды. Т. 1. М.: Наука, 1970. 492 с.
- [83] Марчук Г.И. Методы расщепления. М.: Наука, 1988. 263 с.
- [84] Яненко Н.Н. Метод дробных шагов решения многомерных задач математической физики. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1967. 197 с.
- [85] Флетчер К.Вычислительные методы в динамике жидкости. М.: Мир, 1991. 504 с.
- [86] Борисов В.Е., Кулешов А.А., Савенков Е.Б., Якуш С.Е. Программный комплекс TCS 3D: вычислительная модель // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2015. № 110. 20 с.
- [87] Hairer E., Wanner G. Solving Ordinary Differential Equations II. Stiff and Differential-Algebraic Problems. Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- [88] Гольдин В.Я., Калиткин Н.Н. Нахождение знакопостоянных решений обыкновенных дифференциальных уравнений // Журнал вычислительной математики и математической физики. 1966. Т. 6, № 1. С. 162–163.
- [89] Белов А. А., Калиткин Н. Н., Кузьмина Л. В. Моделирование химической кинетики в газах // Математическое моделирование. 2016. Т. 28, №8. С. 46-64.
- [90] Белов А.А. Пакет GACK для расчета химической кинетики с гарантированной точностью // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2015. № 71. 12 с.
- [91] Русанов В.В. Расчет взаимодействия нестационарных ударных волн с препятствиями // Журнал вычислительной математики и математической физики. 1961. Т. 1, № 2. С. 267–279.

- [92] Klein B., Muller B., Kummer F., Oberlack M. A high-order discontinuous Galerkin solver for low Mach number flows // International Journal for Numerical Methods in Fluids. 2015.
- [93] Liu X.-D., Osher S., Chan T. Weighted essentially non-oscillatory schemes // Journal of Computational Physics. 1994. V. 115. P. 200–212.
- [94] Shu C.W. Essentially non-oscillatory and weighted essentially non-oscillatory schemes for hyperbolic conservation laws // ICASE Report. 1997. № 97-65.
   P. 79.
- [95] Jiang G.-S., Shu C.-W. Efficient implementation of weighted ENO schemes // Journal of computational physics. 1996. 126. P. 202–228.
- [96] Самарский А.А., Гулин А.В. Численные методы: Учебное пособие для вузов. М.: Наука, 1989. 432 с.
- [97] Жуков В.Т., Новикова Н.Д., Феодоритова О.Б. Об одном подходе к интегрированию по времени системы уравнений Навье–Стокса // Журнал вычислительной математики и математической физики. 2020. Т. 60, № 2. С. 267–280.
- [98] Жуков В.Т., Феодоритова О.Б., Новикова Н.Д., Дубень А.П. Явноитерационная схема для интегрирования по времени системы уравнений Навье–Стокса // Математическое моделирование. 2020. Т. 32, № 4. С. 57– 74.
- [99] Жуков В.Т. О явных методах численного интегрирования для параболических уравнений // Математическое моделирование. 2010. Т. 22, № 10. С. 127–158.

- [100] Гантмахер Ф.Р. Теория матриц. М.: Наука, 1966. 576 с.
- [101] Лебедев В.И., Финогенов С.А. О порядке выбора итерационных параметров в чебышевском циклическом методе // Журнал вычислительной математики и математической физики. 1971. Т. 11, № 2. С. 425–438.
- [102] Воеводин В.В., Воеводин Вл.В. Параллельные вычисления. СПб.: БХВ-Петербург, 2002. 608 с.
- [103] Гергель В.П. Теория и практика параллельных вычислений: Учебное пособие. М.: Интернет-Университет Информационных технологий; БИ-НОМ. Лаборатория знаний, 2007. 423 с.
- [104] MPICH. High-Performance Portable MPI: [Электронный ресурс]. URL: https://www.mpich.org/. (Дата обращения: 01.08.2024).
- [105] The VTK User's Guide. 11th Edition. Электронофициальный Режим pecypc: сайт. ный доступа: http://www.kitware.com/products/books/VTKUsersGuide.pdf. (Дата обращения: 01.08.2024).
- [106] The ParaView Guide. Updated for ParaView version 5.0.
   [Электронный ресурс]: официальный сайт. Режим доступа: http://www.paraview.org/paraview-guide. (Дата обращения: 01.08.2024).
- [107] Язовцева О.С. Локальная покомпонентная асимптотическая эквивалентность и ее применение к исследованию устойчивости по части переменных [Электронный ресурс] // Огарев-online. 2017. № 13.

- [108] Горюнов М.В., Пескова Е.Е. Разработка программного модуля для решения уравнений химической кинетики [Электронный ресурс] // Огаревonline. 2018. № 14.
- [109] Горюнов В.А., Жалнин Р.В., Пескова Е.Е., Тишкин В.Ф. О построении WENO схем для гиперболических систем уравнений на неструктурированных сетках // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. 2014. № 1 (29). С. 79–87.
- [110] Harten A. High resolution schemes for hyperbolic conservation laws // Journal of computational physics. 1983. Vol. 49. P. 357 – 393.
- [111] Harten A. On a class of high resolution total-variation-stabe finite-difference schemes // SIAM Journal on Numerical Analysis. 1984. Vol. 21. P. 1–23.
- [112] Пескова Е.Е., Потапкина Ю.Ю. О применении WENO-схем к моделированию реагирующих газовых потоков [Электронный ресурс] // Огаревonline. 2023. № 16.
- [113] Снытников В.Н., Юрченко Е.М. Схема расщепления для задач фильтрации газа с химическими реакциями // Вычислительные технологии. 2001. Т. 6, № 5. С. 95–105.
- [114] Стадниченко О.А., Снытников В.Н., Снытников Вл.Н. Математическое моделирование потоков многокомпонентного газа с энергоемкими химическими процессами на примере пиролиза этана // Вычислительные методы и программирование. 2014. Т. 15, № 4. С. 658–668.
- [115] Жалнин Р.В, Пескова Е.Е., Стадниченко О.А., Тишкин В.Ф. Математическое моделирование динамики многокомпонентного газа с использова-

нием WENO схем на примере пиролиза этана // Журнал Средневолжского математического общества. 2016. Т. 18, № 3. С. 98–106.

- [116] Жалнин Р.В, Пескова Е.Е., Стадниченко О.А., Тишкин В.Ф. Моделирование течения многокомпонентного химически активного газа на примере пиролиза углеводородов // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2017. № 101. 16 с.
- [117] Пескова Е.Е. Моделирование химически реагирующих потоков с использованием вычислительных алгоритмов высокого порядка точности. Диссертация на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук, ИПМ им.М.В. Келдыша РАН, Москва, 2018.
- [118] Губайдуллин И.М., Нурисламова Л.Ф. Численный анализ динамики газового потока пиролиза пропана // Вестник Донского гос.техн.ун-та. 2018. Т. 18, № 1. С. 69–76.
- [119] Зайцев В.Ф., Полянин А.Д. Дифференциальные уравнения с частными производными: Справочник. М.: Междунар. программа, 1996.
- [120] Kostyukov A.I., Zaitseva N.A., Baronskiy M.G., Nashivochnikov A.A., Snytnikov V.N. Catalytic Activity of Laser-Synthesized CrOx/Al2O3 Nanocatalysts with Different Particle Sizes in Isobutane Dehydrogenation // Journal of Nanoparticle Research. 2022. V.24, № 7. 144:1-13. DOI: 10.1007/s11051-022-05532-1
- [121] Kovalskii V.Y., Ruzankin S.P., Snytnikov V.N., Zilberberg I.L. Extremely Low Barrier Activation of Methane on Spin-Polarized Ferryl Ion [FeO]2+ at the Four-Membered Ring of Zeolite // Molecular Catalysis. 2022. Vol. 528.
  112468:1-11. DOI: 10.1016/j.mcat.2022.112468

- [122] Пескова Е.Е., Снытников В.Н. Математическое моделирование воздействия ИК-лазерного излучения на встречный поток наночастиц с метаном // Computational Mathematics and Information Technologies. 2024. Т. 8, № 3. С. 34–42.
- [123] Грант РНФ № 21-19-00429 (2021–2023гг) «Лазерная конверсия природного газа с целевым синтезом водорода и ценных углеводородов» (рук. Снытников В.Н.)
- [124] Снытников В.Н., Лашина Е.А., Маркелова Т.В., Пескова Е.Е., Стояновская О.П. Цифровой реактор лазерного синтеза водорода и непредельных углеводородов из природного газа // ХимРеактор-25. Сборник тезисов XXV Международной конференции по химическим реакторам. Новосибирск, 2023. С. 86–87.
- [125] Снытников В.Н., Пескова Е.Е., Лашина Е.А. Лазерная конверсия метана в двухфазной среде газ - каталитические наночастицы // В книге: Газохимия–2023. Тезисы докладов IV Международной конференции и выставки. Москва, 2023. С. 53.
- [126] Снытников В.Н., Пескова Е.Е. Цифровая модель лазерного реактора каталитической конверсии метана в углеводороды и водород // В книге: Волны и вихри в сложных средах. Сборник материалов 14-ой международной конференции – школы молодых ученых. Москва, 2023. С. 265–266.

# Приложение А

N⁰	Стадия	$\lg A_i, \operatorname{c}^{-1}$ или л · моль <sup>-1</sup> · c <sup>-1</sup>	$E_i$ , кДж · моль <sup>-1</sup>
1	$C_2H_6 \to CH_3^{\bullet} + CH_3^{\bullet}$	16.0	360.0
2	$CH_3^{\bullet} + C_2H_6 \to CH_4 + C_2H_5^{\bullet}$	10.0	50.0
3	$C_2H_5^{\bullet} \to C_2H_4 + H^{\bullet}$	13.5	170.0
4	$H^{\bullet} + C_2 H_6 \to H_2 + C_2 H_5^{\bullet}$	9.65	40.0
5	$H^{\bullet} + C_2 H_4 \to C_2 H_5^{\bullet}$	10.4	8.4
6	$CH_3^{\bullet} + C_2H_4 \to n - C_3H_7^{\bullet}$	10.9	33.0
7	$n - C_3 H_7^{\bullet} \to C H_3^{\bullet} + C_2 H_4$	13.9	137.0
8	$C_2H_5^{\bullet} + C_2H_5^{\bullet} \to C_2H_4 + C_2H_6$	10.0	8.4
9	$n - C_3 H_7^{\bullet} + C_2 H_4 \rightarrow C_2 H_5^{\bullet} + C_3 H_6$	7.4	27.6
10	$CH_3^{\bullet} + C_2H_4 \to CH_4 + C_2H_3^{\bullet}$	8.6	35.0
11	$CH_3^{\bullet} + C_2H_3^{\bullet} \to CH_4 + C_2H_2$	9.95	3.2
12	$C_2H_3^{\bullet} + H^{\bullet} \to C_2H_2 + H_2$	10.0	0.0
13	$C_2H_4 \to {}^{\bullet}C_2H_4^{\bullet}$	14.5	253.0
14	$^{\bullet}C_{2}H_{4}^{\bullet}+C_{2}H_{6}\rightarrow CH_{3}^{\bullet}+n-C_{3}H_{7}^{\bullet}$	14.0	216.0
15	${}^{\bullet}C_{2}H_{4}^{\bullet} \to C_{2}H_{4}$	5.38	0.0

Таблица 6.1: Схема пиролиза этана [72]

N⁰	Стадия	$A_i, \frac{1}{c}$ или $\frac{\mathrm{сm}^3}{\mathrm{моль \cdot c}}$	$E_i \frac{\kappa Д \pi}{_{\rm MOJL}}$	$p_i$
1	$C_3H_8 \to C_2H_5^{\bullet} + CH_3^{\bullet}$	2.78E+18	376.0	-1.8
2	$C_2H_5^{\bullet} + CH_3^{\bullet} \to C_3H_8$	2.83E+13	0.0	-0.5
3	$C_2H_5^{\bullet} \to C_2H_4 + H^{\bullet}$	$4.31E{+}12$	155.0	1.19
4	$C_2H_4 + H^{\bullet} \to C_2H_5^{\bullet}$	$4.09E{+}12$	4.15	1.49
5	$C_3H_8 + CH_3^{\bullet} \to CH_4 + n - C_3H_7^{\bullet}$	$2.98\mathrm{E}{+8}$	29.93	3.65
6	$C_3H_8 + CH_3^{\bullet} \to CH_4 + iso - C_3H_7^{\bullet}$	$5.48\mathrm{E}{+8}$	22.95	3.46
7	$C_3H_8 + H^{\bullet} \to H_2 + n - C_3H_7^{\bullet}$	$2.55\mathrm{E}{+12}$	28.27	2.54
8	$C_3H_8 + H^{\bullet} \rightarrow H_2 + iso - C_3H_7^{\bullet}$	$1.13E{+}12$	18.71	2.4
9	$n - C_3 H_7^{\bullet} \to C_2 H_4 + C H_3^{\bullet}$	$1.2\mathrm{E}{+13}$	126.0	0.0
10	$iso - C_3H_7^{\bullet} \to C_3H_6 + H^{\bullet}$	$1.6\mathrm{E}{+13}$	150.0	0.0
11	$n - C_3 H_7^{\bullet} \to C_3 H_6 + H^{\bullet}$	$1.09\mathrm{E}{+13}$	149.0	0.17
12	$C_3H_6 + H^{\bullet} \to n - C_3H_7^{\bullet}$	$1.3\mathrm{E}{+13}$	13.64	0.0
13	$C_3H_8 + C_2H_5^{\bullet} \rightarrow C_2H_6 + n - C_3H_7^{\bullet}$	$9.7\mathrm{E}{+08}$	38.25	3.65
14	$C_3H_8 + C_2H_3^{\bullet} \to C_2H_4 + iso - C_3H_7^{\bullet}$	$4.79 \mathrm{E}{+10}$	36.92	3.1
15	$C_3H_6 + H^{\bullet} \to H_2 + C_3H_5^{\bullet}$	$2.61E{+}11$	10.39	2.5
16	$H_2 + C_3 H_5^{\bullet} \to C_3 H_6 + H^{\bullet}$	$8.37\mathrm{E}{+10}$	79.49	2.38
17	$C_3H_8 + C_3H_5^{\bullet} \to C_3H_6 + n - C_3H_7^{\bullet}$	$3.44\mathrm{E}{+10}$	83.06	3.3
18	$C_2H_4 + CH_3^{\bullet} \to CH_4 + C_2H_3^{\bullet}$	$9.45\mathrm{E}{+09}$	39.74	3.7
19	$CH_4 + C_2H_3^{\bullet} \to C_2H_4 + CH_3^{\bullet}$	$1.28\mathrm{E}{+10}$	22.86	4.02
20	$H_2 + CH_3^{\bullet} \to CH_4 + H^{\bullet}$	$1.52\mathrm{E}{+10}$	36.42	3.12
21	$C_2H_4 + C_2H_3^{\bullet} \to C_4H_7$	9.21E+11	19.0	0.0
22	$C_3H_6 + C_2H_5^{\bullet} \to C_2H_6 + C_3H_5^{\bullet}$	$1.02E{+}9$	27.77	3.5
23	$C_4H_7 \to C_4H_6 + H^{\bullet}$	$6.4\mathrm{E}{+12}$	144.2	0.0
24	$C_4H_7 \to C_2H_4 + C_2H_3^{\bullet}$	2.1E+13	149.2	0.0
25	$C_2H_6 + H^{\bullet} \to H_2 + C_2H_5^{\bullet}$	2.48E+12	35.34	1.5
26	$C_3H_5^{\bullet} \to C_2H_2 + CH_3^{\bullet}$	3.0E+13	151.0	0.0
27	$C_4H_8 \to C_3H_5^{\bullet} + CH_3^{\bullet}$	1.0E + 16	305.0	0.0
28	$CH_3^{\bullet} + CH_3^{\bullet} \to C_2H_6$	$2.64E{+}13$	0.0	0.0
29	$C_3H_5^{\bullet} + CH_3^{\bullet} \to C_4H_8$	$1.64E{+}13$	-0.55	-0.32
30	$C_2H_3^{\bullet} + CH_3^{\bullet} \to C_3H_6$	$9.56E{+}14$	0.57	-0.54

Таблица 6.2: Схема пиролиза пропана [73, 118]

N⁰	Стадия	$A_i$ , с <sup>-1</sup> или м <sup>3</sup> × моль <sup>-1</sup> × с <sup>-1</sup>	$E_i$ , кДж × моль <sup>-1</sup>
1	$C_2H_6 \to CH_3^{\bullet} + CH_3^{\bullet}$	$2.4 \cdot 10^{16}$	366.0
2	$CH_3^{\bullet} + CH_3^{\bullet} \to C_2H_6$	$14.04 \cdot 10^{7}$	5.9
3	$CH_3^{\bullet} + C_2H_6 \to CH_4 + C_2H_5^{\bullet}$	$3.26 \cdot 10^{6}$	50.24
4	$CH_4 + C_2H_5^{\bullet} \to CH_3^{\bullet} + C_2H_6$	$1.5 \cdot 10^{3}$	52.55, n=4.14
5	$C_2H_5^{\bullet} \to C_2H_4 + H^{\bullet}$	$2.0 \cdot 10^{13}$	166.0
6	$C_2H_4 + H^{\bullet} \to C_2H_5^{\bullet}$	$1.0 \cdot 10^{7}$	6.3
7	$H^{\bullet} + C_2 H_6 \to H_2 + C_2 H_5^{\bullet}$	1.0e8	40.16
8	$H_2 + C_2 H_5^{\bullet} \to H^{\bullet} + C_2 H_6$	$3.98 \cdot 10^7$	96.45
9	$CH_3^{\bullet} + C_2H_4 \to C_3H_7^{\bullet}$	$3.3 \cdot 10^{5}$	32.26
10	$C_3H_7^{\bullet} \to CH_3^{\bullet} + C_2H_4$	$3.0 \cdot 10^{14}$	139.0
11	$C_2H_5^{\bullet} + C_2H_5^{\bullet} \to C_2H_4 + C_2H_6$	$1.65 \cdot 10^7$	3.34
12	$C_3H_7^{\bullet} + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5^{\bullet} + C_3H_6$	$2.65\cdot 10^4$	27.6
13	$CH_3^{\bullet} + C_2H_4 \to CH_4 + C_2H_3^{\bullet}$	$4.16 \cdot 10^{6}$	46.56
14	$CH_4 + C_2H_3^{\bullet} \to CH_3^{\bullet} + C_2H_4$	$8.9 \cdot 10^4$	25.94
15	$CH_3^{\bullet} + C_2H_3^{\bullet} \to CH_4 + C_2H_2$	$9.03\cdot 10^6$	3.2
16	$C_2H_3^{\bullet} + H^{\bullet} \to C_2H_2 + H_2$	$1.2 \cdot 10^7$	0.0
17	$CH_4 + H^{\bullet} \to CH_3^{\bullet} + H_2$	$7.59 \cdot 10^7$	49.89
18	$CH_3^{\bullet} + H_2 \to CH_4 + H^{\bullet}$	$3.3 \cdot 10^{6}$	51.05
19	$CH_3^{\bullet} + CH_3^{\bullet} \to C_2H_5^{\bullet} + H^{\bullet}$	$8.0 \cdot 10^{8}$	111.0
20	$C_2H_5^{\bullet} + H^{\bullet} \to CH_3^{\bullet} + CH_3^{\bullet}$	$1.08 \cdot 10^{8}$	3.64
21	$C_2H_4 + H^{\bullet} \to C_2H_3^{\bullet} + H_2$	$5.42 \cdot 10^{8}$	62.36
22	$C_2H_3^{\bullet} + H_2 \to C_2H_4 + H^{\bullet}$	$9.7 \cdot 10^4$	34.75
23	$CH_4 \to CH_3^{\bullet} + H^{\bullet}$	$2.4 \cdot 10^{16}$	439.0
24	$CH_3^{\bullet} + H^{\bullet} \to CH_4$	$1.9 \cdot 10^{8}$	1.15

Таблица 6.3: Схема газофазной конверсии метана [46]

N⁰	Стадия	$\lg A_i,  \mathrm{c}^{-1}$ или л × моль <sup>-1</sup> × c <sup>-1</sup>	$E_i$ , кДж × моль <sup>-1</sup>
1	$C_2H_6 \to CH_3^{\bullet} + CH_3^{\bullet}$	15.0	360.0
2	$CH_3^{\bullet} + C_2H_6 \to CH_4 + C_2H_5^{\bullet}$	10.0	50.0
3	$C_2H_5^{\bullet} \to C_2H_4 + H^{\bullet}$	13.5	170.0
4	$H^{\bullet} + C_2 H_6 \to H_2 + C_2 H_5^{\bullet}$	9.65	40.0
5	$C_2H_5^{\bullet} + C_2H_5^{\bullet} \to C_2H_4 + C_2H_6$	10.0	8.4

Таблица 6.4: Компактная схема пиролиза этана [49]

Таблица 6.5: Схема реакции и кинетические параметры

№	Стадия	$A_i, \frac{1}{c}$	$E_i, \frac{\kappa Д ж}{моль}$
1	$2CH_4 \to C_2H_6 + H_2$		100.0
2	$C_2H_6 \to C_2H_4 + H_2$	$3.16\cdot 10^{14}$	284.0

Nº		Стадия	$A_i, c^{-1}$ или м <sup>3</sup> · моль <sup>-1</sup> · c <sup>-1</sup>	$E_i$ , кДж · моль <sup>-1</sup>
1	1f	$C_2H_6 \rightarrow CH_3 + CH_3$	$2.4 \cdot 10^{16}$	366.0
	1b	$CH_3(s) + CH_3(s) \rightarrow C_2H_6$		5.9
2	2f	$CH_3 + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5$	$3.26 \cdot 10^6$	50.24
	2b	$CH_4 + C_2H_5 \rightarrow CH_3 + C_2H_6$	$21.08\cdot 10^6$	90.0
3	3f	$C_2H_5 \to C_2H_4 + H$	$2.0 \cdot 10^{13}$	166.0
	3b	$C_2H_4 + H \to C_2H_5$	$1.0 \cdot 10^{7}$	6.3
4	4f	$H + C_2 H_6 \to H_2 + C_2 H_5$	$1.0 \cdot 10^{8}$	40.16
	4b	$H_2 + C_2 H_5 \to H + C_2 H_6$	$3.98 \cdot 10^{7}$	96.45
5	5f	$CH_3 + C_2H_4 \to C_3H_7$	$3.3\cdot 10^5$	32.26
	5b	$C_3H_7 \to CH_3 + C_2H_4$	$3.0 \cdot 10^{14}$	139.0
6	6f	$C_2H_5 + C_2H_5 \to C_2H_4 + C_2H_6$	$1.65 \cdot 10^5$	3.34
7	7f	$C_3H_7 + C_2H_4 \to C_2H_5 + C_3H_6$	$2.65 \cdot 10^4$	27.6
8	8f	$CH_3 + C_2H_4 \rightarrow CH_4 + C_2H_3$	$4.16 \cdot 10^{6}$	46.56
	8b	$CH_4 + C_2H_3 \rightarrow CH_3 + C_2H_4$	$8.9 \cdot 10^4$	25.94
9	9f	$CH_3 + C_2H_3 \rightarrow CH_4 + C_2H_2$	$9.03 \cdot 10^6$	3.2
10	10f	$C_2H_3 + H \to C_2H_2 + H_2$	$1.2\cdot 10^7$	0.0
11	11f	$CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2$	$7.59 \cdot 10^{7}$	49.89
	11b	$CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$	$3.3\cdot 10^6$	51.05
12	12f	$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_5 + H$	$8.0 \cdot 10^{8}$	111.0
	12b	$C_2H_5 + H \to CH_3 + CH_3$	$1.08 \cdot 10^{8}$	3.64
13	13f	$C_2H_4 + H \rightarrow C_2H_3 + H_2$	$5.42 \cdot 10^{8}$	62.36
	13b	$C_2H_3 + H_2 \rightarrow C_2H_4 + H$	$9.7\cdot 10^4$	34.75
14	14f	$CH_4 \to CH_3(s) + H$		140.0
	14b	$CH_3 + H \to CH_4$	$1.9 \cdot 10^{8}$	1.15
15	15f	$C_2H_3 \to C_2H_2 + H$	$6.93 \cdot 10^{12}$	186.0
	15b	$C_2H_2 + H \to C_2H_3$	$54.98 \cdot 10^5$	10.6
16	16f	$C_2H_2 + CH_3 \to C_3H_4 + H$	$33.72 \cdot 10^4$	32.03
	16b	$C_3H_4 + H \rightarrow C_2H_2 + CH_3$	$49.98\cdot 10^6$	16.74
17	17f	$C_3H_4 + H \to C_3H_3 + H_2$	$7.23 \cdot 10^{7}$	18.87
18	18f	$C_3H_4 + C_3H_3 \rightarrow C_6H_6 + H$	$6.99\cdot 10^5$	50.21
19	19f	$C_6H_6 + CH_3 \rightarrow CH_4 + C_6H_5$	$26.2 \cdot 10^{6}$	80.9
	19b	$CH_4 + C_6H_5 \rightarrow C_6H_6 + CH_3$	$19.99 \cdot 10^5$	36.0
20	20f	$C_3H_3 + C_3H_3 \to C_6H_6$	$8.85 \cdot 10^{7}$	48.0

Таблица 6.6: Схема двухфазной конверсии метана [47]

Таблица 6.7: Молекулярная масса, энтальпия образования, параметры Леннард-Джонса компонент смеси [77]

	$M_{wm},  \kappa \Gamma / $ моль	$h_m^0$ , Дж/моль	$\sigma_m$	$\epsilon_m/k_b$
$C_2H_6$	0.03007012	$-8.386329 \cdot 10^4$	3.512	139.8
$C_2H_4$	0.02805418	$5.24554 \cdot 10^4$	3.33	137.7
$H_2$	0.00201594	0.0	2.827	59.7
$CH_4$	0.01604303	$-7.489518 \cdot 10^4$	3.7327	149.92
$CH_3$	0.01503506	$1.456861 \cdot 10^5$	3.8	144.0
$C_2H_5$	0.02906215	$1.172138 \cdot 10^5$	4.302	252.30
H	0.00100797	$2.17965 \cdot 10^5$	2.050	145.0
$C_3H_7$	0.04308203	$-1.038602 \cdot 10^5$	4.982	266.8
$C_3H_6$	0.04208127	$2.044406 \cdot 10^4$	4.982	266.8
$C_2H_3$	0.02704621	$2.862333 \cdot 10^5$	4.10	209.0
$C_2H_2$	0.02604	$2.26751 \cdot 10^5$	3.55	129.0
$C_3H_4$	0.040065	$185.4 \cdot 10^{3}$	4.982	266.8
$C_3H_3$	0.039057	$339.0 \cdot 10^3$	4.982	266.8
$C_6H_6$	0.078114	$82.9 \cdot 10^{3}$	4.982	266.8
$C_6H_5$	0.077106	$339.0 \cdot 10^3$	4.982	266.8
	$b_0 \cdot 10^{-3}$	$b_1 \cdot 10^{-5}$	$b_2 \cdot 10^{-8}$	
----------	---------------------	---------------------	---------------------	
$C_2H_6$	-5.767	6.13	0.111	
$H_2$	82.7	36.0	1.07	
$C_2H_4$	-4.72	5.41	1.07	
$CH_4$	-27.2	20	0	
$CH_3$	45.4	0.0	0.0	
$C_2H_5$	45.4	0.0	0.0	
Η	231.6	0.0	0.0	
$C_3H_7$	17.7	0.0	0.0	
$C_3H_6$	16.8	0.0	0.0	
$C_2H_3$	45.4	0.0	0.0	
$C_2H_2$	21.3	0.0	0.0	
$C_3H_4$	16.8	0.0	0.0	
$C_3H_3$	16.8	0.0	0.0	
$C_6H_6$	16.8	0.0	0.0	
$C_6H_5$	16.8	0.0	0.0	

Таблица 6.8: Коэффициенты для многочленов теплопроводности [77]

	$d_0 \cdot 10^{-8}$	$d_1 \cdot 10^{-8}$	$d_2 \cdot 10^{-12}$
$C_2H_6$	0.981	3.41	-9.02
$H_2$	377.0	1.93	-3.23
$C_2H_4$	22.0	3.67	-9.45
$CH_4$	131.0	3.61	-9.85
$CH_3$	1720.0	0.0	0.0
$C_2H_5$	1720.0	0.0	0.0
Η	749.0	0.0	0.0
$C_3H_7$	795.0	0.0	0.0
$C_3H_6$	870.0	0.0	0.0
$C_2H_3$	1720.0	0.0	0.0
$C_2H_2$	1000.0	0.0	0.0
$C_3H_4$	870.0	0.0	0.0
$C_3H_3$	870.0	0.0	0.0
$C_6H_6$	870.0	0.0	0.0
$C_6H_5$	870.0	0.0	0.0

Таблица 6.9: Коэффициенты для многочленов вязкости [77]

	$a_0$	$a_1$	$a_2 \cdot 10^{-3}$	$a_3 \cdot 10^{-7}$
$C_2H_6$	469.64	5.194	1.869	2.365
$H_2$	14274.97	-0.366	-1.606	-4.63
$C_2H_4$	572.57	4.002	1.448	1.829
$CH_4$	925.55	4.8358	-1.336	1.347
$CH_3$	1845.57	2.469	-0.2902	-1.078
$C_2H_5$	317.09	5.415	-2.448	4.233
Н	20621.0	0.0	0.0	0.0
$C_3H_7$	19.37	6.476	-3.566	7.774
$C_3H_6$	381.77	4.567	-1.779	2.424
$C_2H_3$	511.205	4.128	-2.222	4.832
$C_2H_2$	1057.9	2.391	-0.965	1.412
$C_3H_4$	2900.0	0.0	0.0	0.0
$C_3H_3$	2900.0	0.0	0.0	0.0
$C_6H_6$	2636.0	0.0	0.0	0.0
$C_6H_5$	2636.0	0.0	0.0	0.0

Таблица 6.10: Коэффициенты для многочленов теплоемкости [77]