УДК 519.688

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОТОКОВ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ГАЗА С ЭНЕРГОЕМКИМИ ХИМИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ НА ПРИМЕРЕ ПИРОЛИЗА ЭТАНА

О. А. Стадниченко¹, В. Н. Снытников², Вл. Н. Снытников³

Разработана математическая модель, описывающая трехмерную динамику газового потока в лабораторном реакторе с диффузией, теплопереносом и химическими реакциями пиролиза углеводородов с их тепловыми эффектами и тепловыми процессами. Численная модель построена на основе пакета ANSYS Fluent с добавлением жесткой системы обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающей кинетическую схему радикальных цепных реакций и процессы теплообмена. Взаимная верификация экспериментальных данных и численных расчетов показали работоспособность созданной модели. Разработанная модель предназначена для многопараметрических расчетов при проектировании химико-технологических установок с масштабным переходом и поиском оптимальной геометрии и физических параметров в случае сохранения ламинарного режима течения газа. Модель верифицирована на примере анализа тепловых и энергетических режимов трубчатого реактора пиролиза этана.

Ключевые слова: трехмерная газовая динамика с химическими реакциями, пиролиз этана, динамика газовых потоков, уравнения Навье–Стокса.

1. Введение. Решение задач газодинамики с химическими реакциями в сложной 3D-геометрии при существенном влиянии химических процессов на течение многокомпонентного газа остается нетривиальной проблемой. Для проведения подобных научно-инженерных расчетов в настоящее время научные коллективы и промышленные компании часто применяют коммерческие и свободно распространяемые программы. В частности, получили известность коммерческие пакеты ANSYS Fluent, OpenFOAM, FLOW-3D, CFX, FlowVision [1] и др. Для изучения процессов теплообмена и динамики химически активного газа в лабораторных и промышленных реакторах нами был выбран пакет ANSYS Fluent [2] (лицензия Сибирского суперкомпьютерного центра СО РАН) в параллельной версии. Одним из достоинств этого пакета является возможность использования функции пользователя для расширения физико-химических процессов, учитываемых в базовой встроенной модели.

Однако если расчеты трехмерной динамики однокомпонентного газа в ограниченных внутренних объемах в ламинарном режиме дают правильную физическую картину, то использование тех же пакетов в случаях смешения многокомпонентных газов, интенсивной теплопередачи и наличия химических реакций, меняющих объем реакционной среды, выходит за границы их применимости и требует экспериментальной проверки.

В настоящей статье рассматриваются результаты верификации численной модели трехмерного реагирующего газа, построенной на основе пакета ANSYS Fluent, путем сравнения с экспериментальными данными, полученными для термического пиролиза этана в проточном реакторе в режиме подачи энергии в реактор через постоянный внешний нагрев. Численное моделирование этого процесса является частью комплексной задачи по разработке химических технологий лазерного управления химическими реакциями [3–5].

2. Пиролиз этана в проточном реакторе. Для верификации численной модели выбран процесс дегидрирования этана в проточном реакторе пиролиза с ламинарным потоком и постоянным внешним нагревом. Распределение температуры в газовой смеси внутри реактора определяется нагревом внешних стенок реактора и поглощением энергии в ходе дегидрирования углеводородов. Дегидрирование этана (как и пропана и бутана) является эндотермическим радикально-цепным процессом. При повышении

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Лаврентьева, 5, 630090, Новосибирск; науч. сотр., e-mail: zasypoa@catalysis.ru

²Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, просп. Лаврентьева, 5, 630090, Новосибирск; ст. науч. сотр., e-mail: snyt@catalysis.ru

³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Лаврентьева, 5, 630090, Новосибирск; вед. технолог, e-mail: vn-snyt@mail.ru

[©] Научно-исследовательский вычислительный центр МГУ им. М. В. Ломоносова

температуры и постоянном давлении происходит увеличение объема газа, в том числе в силу химических реакций, поэтому и скорость движения смеси по реактору возрастает. Создаваемая численная модель должна описывать процессы теплообмена, наблюдаемые экспериментально.

Исследование газофазного пиролиза C₂-углеводородов проводилось в проточном металлическом реакторе с внешним обогревом реакционной зоны, схема которого представлена на рис. 1.

Реактор представляет собой трубу из нержавеющей стали (1) общей длиной 220 мм и диаметром 21 мм с внешним омическим нагревателем (6) и теплоизоляцией из минеральной ваты. Реакционная зона составляет 70 мм и ограничена вводами газовой смеси (3) и выводом для продуктов реакции (5). Она формируется с помощью стальных диафрагм (4), длиной нагревателя и подачей CH₄ через вводы (2). Измерения газовой температуры в радиальном сечении проводились с помощью термопар, установленных в вводах (7).

В начальный момент времени реактор заполнен метаном комнатной температуры. Через вводы (3) подается подогретая до ~ 330 С газовая смесь (этан или этан-этилен в различных пропорциях). Поток реагирующего газа поступает через вводы во встречных направлениях. Энергия в реакционную зону вводилась через стенки с помощью внешнего нагревателя. Двигаясь по реакционной зоне, газ прогревается от стенок к центру. Буферные зоны заполнены относительно холоди в с. 27 ÷ 50 С моганом. Произкиородию этана



Рис. 1. Модельный реактор: 1) корпус из нержавеющей стали: ⊘ = 21 мм, L = 220 мм;
2) вводы для подачи буферного (защитного) газа метана CH₄ (Ar): ⊘ = 4 мм; 3) вводы для подачи газовой смеси: ⊘ = 4 мм; 4) диафрагмы; 5) выход газовой смеси; 6) внешний нагреватель с теплоизоляцией; 7) термопарные вводы

лодным $\sim 27 \div 50$ С метаном. Проникновению этана в буферную зону препятствуют диафрагмы (4) — формирователи газовых потоков. Продукты реакции выводятся через выход (5).

В ходе экспериментов снимались показания термопар, находящихся по краям и в центре реакционной зоны. Для измерения температуры применялись термопары с точностью измерения ±4 C в рабочем диапазоне температур. Состав смесей на входе и выходе измеряется хроматографическим методом.

Разброс температур газа внутри реактора пиролиза в описываемом случае может составлять до 700 градусов, что приводит к перепаду значений характеристик отдельных компонентов смеси (теплоемкости, теплопроводности и др.) от нескольких раз до порядка. Кроме того, изменяющийся состав газовой смеси в реакторе усложняет решаемую задачу, так как в числе продуктов реакции присутствует водород, теплопроводность которого в несколько раз отличается от теплопроводности исходной смеси. Решать эту проблему предлагается за счет использования эффективных параметров с температурной зависимостью для теплоемкости, теплопроводности и вязкости отдельных компонентов и всей смеси путем сравнения результатов расчетов с экспериментами, проводимыми в лаборатории.

3. Математическая самосогласованная модель вязкого многокомпонентного потока с химическими реакциями. Математическая модель трехмерной динамики реакционно-способной газовой смеси внутри лабораторного трубчатого реактора автокаталитического пиролиза этана (рис. 1) представляет собой систему уравнений многокомпонентной газодинамики. Для каждого компонента смеси задаются следующие характеристики:

- $-h_{i}^{0}$ энтальпия образования вещества j;
- $-M_{wi}$ молекулярная масса вещества j;
- $-R_i$ объемная скорость образования вещества j;
- $-D_{ij}$ массовый коэффициент диффузии вещества j;
- *D_{iT}* тепловой коэффициент диффузии вещества *j*;
- *D_{jm}* массовый коэффициент диффузии вещества *j*;
- $-c_{pj}$ удельная теплоемкость вещества j;
- R_{jr} коэффициент Аррениуса вещества *j* для реакции *r*;
- $-\sigma_j$ характерная длина Леннарда–Джонса [6] вещества j;
- $-(\varepsilon/k_B)_i$ энергетический параметр Леннарда–Джонса вещества j.

Ламинарный поток газа описывается трехмерной моделью Навье–Стокса с химическими реакциями.

Уравнения сохранения массы и изменения импульса имеют вид

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \times \left(\rho \overrightarrow{v}\right) = 0, \quad \frac{\partial (\rho \overrightarrow{v})}{\partial t} + \nabla \times \left(\rho \overrightarrow{v} \overrightarrow{v}\right) = -\nabla p + \nabla \times \left(\overline{\tau}\right) + \overrightarrow{F},$$

где ρ — плотность газа, \overrightarrow{v} — скорость газа, p — статическое давление, \overrightarrow{F} — внешние силы, $\overline{\overline{\tau}}$ — тензор вязкой диссипации $\tau_{ij} = 2\mu \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_j}{\partial x_i} + \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) - \frac{1}{3} \delta_{ij} \frac{\partial v_l}{\partial x_l} \right]$, μ — молекулярная вязкость газа.

Кроме того, для сжимаемого химически активного газа с теплообменом дополнительно решаются уравнение для энергии и уравнения для отдельных веществ. Скорости реакций определяются на основе кинетических соотношений Аррениуса.

Уравнение энергии запишем в виде

$$\frac{\partial(\rho E)}{\partial t} + \nabla \times \left(\overrightarrow{\upsilon}(\rho E + p)\right) = -\nabla \times \left(\sum_{j} h_{j} \overrightarrow{J_{j}} - \overline{\tau} \times \overrightarrow{\upsilon}\right) + S_{h},$$

где ρE — полная энергия, $h_j = \int_{\text{Tref}}^T c_{pj} dT$, $T_{\text{ref}} = 298.15$ K, S_h — нагрев (охлаждение) в результате химической(-их) реакции(-ий) и внешних воздействий.

Уравнения для химических веществ имеют вид

$$\frac{\partial(\rho Y_i)}{\partial t} + \nabla \times \left(\overrightarrow{v} \rho Y_i\right) = -\nabla \times \overrightarrow{J_i} + R_i, \quad R_i = M_{wi} \sum_{r=1}^N \widehat{R}_{ir},$$

где Y_i — локальная массовая доля вещества i, а \widehat{R}_{ir} — молярный коэффициент Аррениуса образования/расхода вещества i в ходе реакции r.

Для смеси теплопроводность, теплоемкость и вязкость задаются на основе кинетической теории смешения [7], в соответствии с которой любой приведенный параметр смеси имеет зависимость от состава и соответствующих параметров отдельных компонентов по следующему закону:

$$k = \sum_{i} \frac{X_i k_i}{\sum_{j} X_j \phi_{ij}}, \quad \phi_{ij} = \frac{\left[1 + \sqrt{\frac{k_i}{k_j} \left(\frac{M_{wj}}{M_{wi}}\right)^{0.25}}\right]^2}{\sqrt{8\left(1 + \frac{M_{wj}}{M_{wi}}\right)}}$$

Здесь k и k_i — физический параметр смеси и *i*-го компонента соответственно, а X_i — локальная мольная доля вещества *i*.

В уравнениях для энергии и для химических веществ величина \vec{J}_j обозначает диффузионный поток химического вещества j, который возникает из-за градиентов концентрации и температуры. Для моделей диффузии массы вследствие градиента концентрации используется приближение закона Фика [8], при котором диффузионный поток можно представить в форме $\vec{J}_i = -\rho D_{im} \nabla Y_i - D_{Ti} \frac{\nabla T}{T}$.

Тепловой коэффициент диффузии вычисляется следующим образом:

$$D_{iT} = -2.59 \times 10^{-7} T^{0.659} \left[\frac{M_{wi}^{0.511} X_i}{\sum M_{wi}^{0.511} X_i} - Y_i \right] \left[\frac{\sum M_{wi}^{0.511} X_i}{\sum M_{wi}^{0.489} X_i} \right].$$

Коэффициент массовой диффузии вещества i в вещество j считается по формуле [9]

$$D_{im} = \frac{1 - X_i}{\sum_{j, j \neq i} X_i / D_{ij}}, \quad D_{ij} = 0.00188 \frac{\left[T^3 \left(\frac{1}{M_{w,i}} + \frac{1}{M_{wj}}\right)\right]^{0.5}}{p_{abs} \times 0.5 (\sigma_i + \sigma_j) \times \Omega_D},$$

где Ω_D — интеграл диффузионных столкновений, $p_{\rm abs}$ — абсолютное давление. При этом Ω_D является функцией от T_D^* , где $T_D^* = \frac{T}{\left|\left(\frac{\varepsilon}{2}\right)\left(\frac{\varepsilon}{2}\right)\right|}$.

$$\sqrt{\left(\frac{\varepsilon}{k_B}\right)_i \left(\frac{\varepsilon}{k_B}\right)_j}$$

В частности, для Ω_D может быть получена аналитическая аппроксимация [7] в виде

$$\Omega_D = \frac{1.06036}{T_D^{* \ 0.01561}} + \frac{0.1930}{\exp\left(0.47635T_D^{*}\right)} + \frac{1.03587}{\exp\left(1.52996T_D^{*}\right)} + \frac{1.76474}{\exp\left(3.89411T_D^{*}\right)}$$

Параметры Леннарда–Джонса для основных компонентов смеси $Y_i \gg 0$ переопределены относительно предложенных по умолчанию [10–13]. Параметры остальных веществ $Y_i \ll 1$ определены равными параметрам веществ с близкой молекулярной массой [14]:

Параметр	CH_4	H_2	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2	C_3H_6
σ_{j}	3.7327	2.827	3.512	3.33	3.55	4.982
$(\varepsilon/k_B)_j$	149.92	59.7	139.8	137.7	129	266.8

Для математической модели пиролиза этана была использована кинетическая схема, представляющая собой разветвленный радикальный механизм [14, 15] (•C₂H₄[•] — бирадикал, возбужденное состояние этилена, подробно этот вопрос обсуждается в [5]):

- 1) $C_2H_6 \rightarrow 2CH_3^{\bullet}$
- $3) \quad C_2H_5^{\bullet} \rightarrow C_2H_4 \,+\, H^{\bullet}$
- 5) $\mathrm{H}^{\bullet} + \mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{4} \to \mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{5}^{\bullet}$
- 7) $C_3H_7^{\bullet} \rightarrow CH_3^{\bullet} + C_2H_4$
- 9) $C_3H_7^{\bullet} + C_2H_4 \rightarrow C_3H_6 + C_2H_5^{\bullet}$
- 11) $\operatorname{CH}_3^{\bullet} + \operatorname{C}_2\operatorname{H}_3^{\bullet} \to \operatorname{C}_2\operatorname{H}_2 + \operatorname{CH}_4$
- $13) \quad C_2H_4 \rightarrow \quad {}^{\bullet}C_2H_4^{\bullet}$

15)
$${}^{\bullet}C_2H_4^{\bullet} + C_2H_6 \rightarrow C_3H_7^{\bullet} + CH_3^{\bullet}$$

- $2) \quad CH_3^{\bullet} + C_2H_6 \rightarrow C_2H_5^{\bullet} + CH_4$
- $4) \quad \mathrm{H}^{\bullet} \,+\, \mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{6} \rightarrow \mathrm{H}_{2} \,+\, \mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{5}^{\bullet}$
- $6) \quad CH_3^{\bullet} + C_2H_4 \rightarrow C_3H_7^{\bullet}$
- $8) \quad 2C_2H_5^{\bullet} \to C_2H_4 + C_2H_6$
- 10) $CH_3^{\bullet} + C_2H_4 \rightarrow C_2H_3^{\bullet} + CH_4$
- 12) $\mathrm{H}^{\bullet} + \mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{3}^{\bullet} \rightarrow \mathrm{C}_{2}\mathrm{H}_{2} + \mathrm{H}_{2}$
- 14) ${}^{\bullet}C_2H_4^{\bullet} \rightarrow C_2H_4$

Кинетическая автокаталитическая схема радикально цепных реакций пиролиза этана была изучена совокупностью методов, основанных на анализе неопределенности и анализе чувствительности с привлечением данных экспериментальных измерений [15]. Константы реакций были получены с использованием модификации программного пакета ChemPAK [16, 17]. В приведенном механизме присутствуют медленно и быстро протекающие реакции, благодаря чему соответствующая система обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) является жесткой. Использование методов типа Рунге–Кутты для решения таких систем часто приводит к неоправданно маленькому шагу по времени [18]. Поэтому в данном случае используется встроенная функция решения жестких систем ОДУ пакета ANSYS Fluent. Исследуемая схема с автокаталитическими маршрутами описывает пиролиз этана с высоким выходом этилена при температурах 600 ÷ 800 С в пренебрежении ароматическими соединениями. Эти соединения могут оседать на стенках и при разложении образовывать кокс различного типа [19], что приводит к ухудшению теплообмена и искажению показаний термопар при многосуточной эксплуатации. Однако в указанном диапазоне температур и при относительно коротких временах набор веществ является достаточным для создаваемой численной модели.

Для такого механизма пиролиза этана нагрев (или охлаждение для эндотермических реакций) в результате химических реакций выражается следующим образом:

$$S_h^{\text{ chem}} = -\left(\frac{h_{C_2H_4}^0}{M_{w,C_2H_4}}R_{C_2H_4} + \frac{h_{H_2}^0}{M_{w,H_2}}R_{H_2} + \frac{h_{CH_4}^0}{M_{w,CH_4}}R_{CH_4}\right).$$

Разброс температур газа внутри реактора пиролиза в описываемом случае может составлять от 27 до 825 ÷ 875 С и выше. При этом значение характеристик отдельных компонентов смеси, таких как теплоемкость, теплопроводность и др., меняется от нескольких раз до порядка. Значение теплопроводности этана, например, в этом диапазоне температур меняется почти на порядок, а теплоемкости — в 4 раза. Поэтому становится необходимым введение учета зависимости этих характеристик от температуры. Функции зависимости были получены авторами статьи интерполяцией на основе справочных данных [20, 21]. Теплоемкость [Дж/(кг*K)] и теплопроводность [Вт/(м*K)] метана аппроксимировались по температуре зависимостями $Cp_{\rm CH_4} = 3.3505T + 1230.9$ и $\lambda_{\rm CH_4} = 0.0002T - 0.0272$. Коэффициент молекулярной вязкости метана вычислялся по формуле $\mu_{\rm CH_4} = -9.85 \times 10^{-12}T^2 + 3.61 \times 10^{-8}T + 1.31 \times 10^{-6}$.

Вязкость [Па*с] метана и теплоемкость и теплопроводность этана, этилена и водорода аппроксимировались полиномами второй степени:

этан:

$$\begin{cases}
Cp_{C_{2}H_{6}} = -0.0013T^{2} + 4.8436T + 483.69, \\
\lambda_{C_{2}H_{6}} = 1.11 \times 10^{-7}T^{2} + 6.13 \times 10^{-5}T - 5.767 \times 10^{-3}, \\
\mu_{C_{2}H_{6}} = -9.02 \times 10^{-12}T^{2} + 3.41 \times 10^{-8}T + 9.81 \times 10^{-9}, \\
\beta_{C_{2}H_{4}} = 0.0015T^{2} + 3.9641T + 505.22, \\
\lambda_{C_{2}H_{4}} = 1.07 \times 10^{-8}T^{2} + 5.41 \times 10^{-5}T - 4.72 \times 10^{-3}, \\
\mu_{C_{2}H_{4}} = -9.45 \times 10^{-12}T^{2} + 3.67 \times 10^{-8}T + 0.22 \times 10^{-6} \\
\beta_{H_{2}} = 0.0016T^{2} - 0.366T + 14274.97, \\
\lambda_{H_{2}} = 1.07 \times 10^{-8}T^{2} + 0.00036T + 0.0827, \\
\mu_{H_{2}} = -3.23 \times 10^{-12}T^{2} + 1.93 \times 10^{-8}T + 3.77 \times 10^{-6}.
\end{cases}$$

Вклад остальных соединений, мольная доля которых мала (т.е. $X_i \ll 1$), в определение характеристики смеси незначителен. Поэтому для этих веществ теплопроводность, теплоемкость и вязкость приняты постоянными при $T_{\rm ref} = 25.15$ С. Влияние учета изменения физических параметров отдельных веществ и смеси с ростом температуры приводит к более точному расчету температурного поля.

4. Граничные условия. Для трехмерной динамики ламинарного потока реагирующего газа в проточном реакторе решается начально-краевая задача. В начальный момент времени реактор заполнен метаном комнатной температуры T = 27 C, что соответствует подготовительной фазе в эксперименте. На вводах 2 и 3 определены условия потока газа с заданным постоянными расходом [мг/сек.] и составом смеси (массовые доли содержания отдельных компонентов). Температура подаваемого защитного газа определена равной 27 C, температура реагирующей смеси — 327 C.

Для задания граничных условий на стенках реактора поверхность разделена на пять основных частей: вводы буферного газа (2); вводы и вывод реагирующей смеси (3), (5); область внешнего нагревателя (7); область корпуса вне нагревателя; торцевые стенки.

Для стенок реактора задается ряд условий.

1. Стенки реактора неподвижны.

2. Диффузия газа через стенки равна нулю.

3. Материал стенок реактора и его свойства (теплоемкость, теплопроводность и др.).

4. Толщина стенок равна 2 мм.

5. Температурный профиль задается на внешней (по отношению к объему реактора) стороне стенки для каждой выделенной части: $T_a = T_e = 27$ C, $T_c = [600 \div 750]$ C, T_b и T_d по градиенту соответственно от 327 C и 27 C и 27 C на удаленной от нагревателя стороне до T_c на примыкающей к нагревателю стороне.

6. Температура на внутренней поверхности стенки, смежной с газовой фазой, определяется на основе теплопроводности материала и заданной толщины стенок. Направление теплопереноса совпадает с нормалью к поверхности стенки. Коэффициент теплопроводности стали задан постоянным при $T_{\rm ref} = 25.15$ C: $C_p = 15.9 \; [{\rm Br}/({\rm m}^*{\rm K})].$

Для созданной численной модели в пакете ANSYS Fluent разработан специализированный пользовательский модуль, который задает начальные и граничные распределения температуры, учитывающие расположение нагревателя, теплоизоляции и теплопроводность материала стенок реактора.

5. Результаты расчетов и обсуждение.

Распределение температуры газа с внешним обогревом. Начнем верификацию численной модели с трехмерного смешения ламинарных потоков и процесса теплообмена в реакторе без химических реакций. Сравним результаты расчета с экспериментальными данными, полученными для динамики чистого метана, когда химическая реакция исключена. Температурное распределение газовой смеси определяется значением на стенках реактора, теплопроводностью и теплопереносом.

Реактор, геометрия которого описана выше, в начальный момент времени заполнен метаном. Через вводы (2) справа и слева поступает метан температуры 27 С; расход на соответствующих входах составляет 0.079 мг/сек. Расход на вводах (3) равен нулю. Граничные условия по температуре описаны выше: $T_c = 635$ С.

На рис. 2 приведены результаты расчета для температурного поля в ламинарном потоке метана. На графике пунктирной линией изображено распределение температуры в центральной части реакционной зоны вдоль по радиусу. По оси ординат отложено значение температуры в градусах Цельсия, по оси абсцисс — расстояние от центра вдоль оси симметрии реакционной зоны. Ноль на оси абсцисс соответствует геометрическому центру реакционной зоны по длине реактора. Сплошной линией соединены точки величин температуры, полученной в ходе эксперимента, условия которого воспроизводятся в математической модели с начально-граничными условиями описываемого расчета.

Как можно видеть из графика на рис. 2a, расчетные данные совпадают с экспериментальными данными в пределах точности измерений ±4 градуса. Разница в температурах в пристеночной области объясняется особенностью конструкции термопарного ввода в реактор. На расхождение температур термопары и среды влияет теплоотвод по вводу и самой термопары, что можно видеть на рис. 2a во внешней по отношению к стенке реактора области — справа от вертикальной прямой. Температурная зависимость по радиусу реактора выполаживается при движении газа вдоль реактора — газ успевает прогреться.



Рис. 2. Распределение температуры в центральной области реактора вдоль по радиусу для чистого метана (а): 1) данные, полученные экспериментально (точки •, соединенные прямыми), 2) данные, полученные численно (пунктирная линия). Результаты расчетов на последовательности измельчающихся сеток (б): 1) ~ 44 × 10³ ячеек (штрихпунктирная линия), 2) ~ 165 × 10³ ячеек (сплошная линия), 3) ~ 35 × 10⁴ ячеек (пунктирная линия)

На графике, приведенном на рис. 26, иллюстрируются результаты расчетов с измельчением шага по пространству с сохранением значения числа Куранта. На последовательности измельчающихся сеток имеется сходимость решения, причем при измельчении шага в 2÷4 раза температура меняется в четвертом знаке на 0.1 ÷ 0.2 градуса. Эта точность расчета температурного профиля в процессе теплообмена на порядок превышает точность измерений физических параметров (в данном случае температуры).

Температурные поля реагирующих газовых потоков. Перейдем к тепловым и диффузионным коэффициентам многокомпонентной смеси. На втором этапе верификации к трехмерной газодинамике добавляется химическая реакция пиролиза этана, которая оказывает существенное влияние на состав многокомпонентной смеси и энергетику процесса. Температура стенок в области нагревателя $T_c = 642$ C. В качестве исходной смеси в объеме задавалась метан-этановая смесь. Расход газа на вводах (2) равен 0.316 мг/сек., состав — метан, температура 27 С. Расход газа на вводах (3) равен 0.754 мг/сек., состав этан, температура 327 С. Остальные начальные и граничные условия остаются неизменными.

На рис. 3 приведены результаты расчета для температурного поля в ламинарном потоке реагирующего многокомпонентного газа. Точками обозначены экспериментальные данные по температурному распределению. Сплошной линией изображено распределение температуры поперек реактора по радиусу в результате расчета с тепловыми коэффициентами метана, этана, этилена и водорода с температурной зависимостью. Пунктирной линией — результаты расчета с аналогичными граничными условиями, но с постоянными значениями физических параметров этих веществ, принятых за константы при $T_{\rm ref} = 25.15$ С.

В расчетах динамики газа с учетом реакции пиролиза и температурной зависимости тепловых коэффициентов радиальное распределение температуры (рис. 36, стенка реактора расположена при R = 10.5) совпало в центральной области реактора с экспериментальными данными в пределах точности температурных измерений. Отметим, что в этих экспериментальных данных введена систематическая поправка, учитывающая влияние термопарных вводов. Наибольшие потоки энергии идут из узкой пристеночной области. Такое распределение способствует передаче энергии в центр реактора. Понижение температуры к центру реакционной зоны объясняется тем, что двигающийся газ не успевает прогреться и перепад температуры по радиусу в центре реакционной зоны для выбранных температур лежит в пределах трех градусов. Использование постоянных теплофизических коэффициентов не обеспечивает необходимой точности в описании температурного поля, так как не учитывает увеличение теплопроводности и теплоемкости отдельных компонентов. В результате разница экспериментальных данных и данных расчета с постоянными коэффициентами доходит до 7 градусов. Несмотря на то что разница между расчетными и экспериментальными данными лежит в пределах 1%, с увеличением разницы начальных температур исходной смеси и нагревателя T_c это расхождение нарастает.



Рис. 3. Распределение температуры в центральной области реактора вдоль по радиусу для реагирующего газа (a): 1) данные, полученные численно с использованием постоянных коэффициентов (пунктирная линия), 2) данные, полученные численно с использованием коэффициентов с температурной зависимостью (сплошная линия), 3) данные, полученные экспериментально (точки •). Результаты расчетов на последовательности измельчающихся сеток (б): 1) ~ 44 × 10³ ячеек (штрихпунктирная линия), 2) ~ 165 × 10³ ячеек (сплошная линия), 3) ~ 35 × 10⁴ ячеек (пунктирная линия)

Расчеты с измельчением шагов по пространству с постоянным значением числа Куранта подтвердили сходимость решений (см. графики распределений температур на рис. 36 и рис. 26) для ламинарных потоков однокомпонентной и многокомпонентной реагирующих смесей на сетках $\sim 4.4 \times 10^4$, $\sim 1.65 \times 10^5$, $\sim 3.5 \times 10^5$ ячеек. Как и в случае расчета теплообмена в чистом метане, вариация значений температуры на последовательности измельчающихся сеток лежит в пределах $0.1 \div 0.2$ градусов, что составляет менее 0.1% самой величины. Высокая точность расчета температурных полей относительно изменения счетных параметров значительно, более чем на порядок, превышает точность экспериментальных измерений. Это позволяет надежно говорить о роли температурных зависимостей теплофизических коэффициентов для многокомпонентной смеси.



Рис. 4. Расчет газодинамики с учетом реакции пиролиза этана. Распределение температуры на шкале от 27 до 642 С (а) и плотности на шкале от 0 до 6.93×10^{-4} г/см³ (б) в продольном сечении

Газодинамика и химический состав реагирующего многокомпонентного газа. Вклад химической реакции пиролиза этана в перераспределение энергии многокомпонентного потока превосходит остальные

составляющие. В результате эндотермической реакции внутри ламинарного многокомпонентного потока происходит образование и перераспределение основных компонентов смеси, сильно отличающихся по молекулярной массе. На рис. 4 и 5 приведены профили температуры и мольных долей основных компонентов смеси $X_i \gg 0$ в установившемся течении. Встречные потоки подаваемого этана эффективно смешиваются и формируют ламинарный поток вдоль реактора. Оценка скорости движения газа в центральной области реактора при заданном расходе 8 л/ч совпадает с рассчитанной $\sim 3 \div 4$ см/с. Наличие диафрагм влияет на формирование газовых потоков, в результате чего подаваемый в защитную область окон метан ограничивает область реакционной зоны и предохраняет от перегрева торцевые стенки с окнами. Наибольшая плотность газа наблюдается на входах исходного и защитного газов и в области, близкой к торцевым стенкам (рис. 46). Кроме того, в буферных зонах преимущественно присутствует метан, втекающий справа и слева через вводы 3. Потоки холодного газа, поступающего через входы 3, не успевают охладить двигающуюся по реакционной зоне смесь (рис. 4a). Температура газа в реакционной зоне меняется от высоких пристеночных значений до минимума в центре. Перепад температур в центральной части вдоль по длине реактора лежит в пределах 50 градусов. Во второй половине реакционной зоны газ уже хорошо прогрет по всему радиусу реактора, и разброс температур по радиусу составляет до трех градусов. Большая разница температуры исходной смеси и температуры в зоне нагрева приводит к перепаду температур в центральной части реактора. Химическая реакция протекает почти по всему объему реакционной зоны с более активным превращением в пристеночной, разогретой области.





Дегидрирование этана идет с образованием этилена (рис. 56), водорода (в) и метана (г) во всей реакционной зоне. Скорость превращения (и поглощение энергии) тем выше, чем выше локальная температура. Появление этана, этилена и водорода в правой и левой "защитных" областях реактора объясняется диффузией газа. Большая мольная доля продуктов реакции в правой части реакционной зоны объясняется движением реагирующего газа и их накоплением в выделенном объеме.

Химическая кинетика пиролиза этана. Для верификации модели использовалось сопоставление экспериментальных и расчетных данных по зависимости конверсии этана от пристеночной температуры. Приведенные в работе [15] значения предэкспонент и энергии активации отдельных реакций были уточнены. По результатам анализа чувствительности были выделены стадии, к изменению констант которых чувствительны концентрации веществ. После учета систематических поправок температурных измерений, связанных с теплоотводом, предэкспоненты $\log A$ стадий 4, 13 и 15 понижены до $9.65L \text{ mol}^{-1}s^{-1}$, $14.5s^{-1}$ и $14.0L \text{ mol}^{-1}s^{-1}$ соответственно. Зависимость экспериментальной и расчетной конверсии этана от пристеночной температуры приведена на рис. 6. При понижении температуры до 600 С конверсия этана падает менее 5%, при повышении до 800 С возрастает до 82%. Несмотря на то что теплообмен и химические превращения происходят в условиях существенного влияния эндотермической реакции со значительным теплопоглощением, график демонстрирует совпадение расчетной и экспериментальной зависимости конверсии этана от температуры для использованной кинетической схемы химических реакций.

6. Заключение. Разработанная математическая модель описывает трехмерную динамику газового потока в лабораторном реакторе с диффузией, теплопереносом и химическими реакциями пиролиза углеводородов с их тепловыми эффектами и тепловыми процессами. Численная модель построена на основе пакета ANSYS Fluent с добавлением жесткой системы ОДУ для кинетической схемы радикальных цепных реакций с процессами теплообмена. Взаимная верификация экспериментальных данных и численных расчетов позволила уточнить кинетическую модель пиролиза этана как совокупность радикальноцепных реакций для широкого температурного диапазона 500 ÷ 800 С. Успешное применение суперкомпьютерного моделирования неизотермического химического реактора с ламинарным потоком реагентов



Рис. 6. Зависимость конверсии этана от пристеночной температуры. Данные экспериментов — точки •; данные, полученные в ходе численного моделирования — крестики ×

для уточнения кинетической модели открывает возможность использования этого типа реакторов для изучения других химических процессов с построением кинетических схем. Разработанная модель предназначена для многопараметрических расчетов при проектировании химико-технологических установок с масштабным переходом и поиском оптимальной геометрии и физических параметров в случае сохранения ламинарного режима течения газа, а также для анализа тепловых и энергетических режимов трубчатого реактора на примере пиролиза этана.

7. Индексы и обозначения.

- i, j номера веществ;
- *r* номер реакции;

 c_{pj} — удельная теплоемкость вещества j при p = const;

- D_{ij} массовый коэффициент диффузии для химического вещества *i* в вещество *j*;
- D_{iT} тепловой коэффициент диффузии вещества i;
- D_{jm} массовый коэффициент диффузии вещества j;

 h_j^{0} — энтальпия образования вещества j;

- $\overrightarrow{J_i}$ диффузионный поток вещества i;
- M_{wj} молекулярный вес вещества j;
- p статическое давление;
- $p_{\rm abs}$ абсолютное давление;
- R_i объемная скорость образования вещества j;
- \widehat{R}_{ir} молярный коэффициент Аррениуса образования/расхода вещества i в ходе реакции r;
- S_h нагрев в результате химической(-их) реакции(-ий);
- Y_i массовая доля вещества i;
- X_i мольная доля вещества i;

 $(\varepsilon/k_B)_j$ — энергетический параметр Леннарда–Джонса вещества j;

- σ_j характерная длина Леннарда–Джонса [6] вещества j;
- Ω_D интеграл диффузионных столкновений;
- $\rho \overrightarrow{g}$ и \overrightarrow{F} гравитационная сила и внешние силы;

 $\overline{\overline{\tau}}$ — тензор напряжений.

Авторы выражают благодарность Масюк Н.С. и Некрасову А.В. за их вклад в получение экспериментальных данных.

Работа частично выполнена в рамках проекта УНИХИТ при финансовой поддержке фонда "Сколково" (проект УНИХИТ, соглашение № 64) и компании ВР, при поддержке РФФИ (коды проектов 12–08– 00871, 12–08–31095), грантов Президента РФ МК-2737.2013.3 и НШ-524.2012.3 и Интеграционного проекта СО РАН № 130. Работа поддержана Министерством образования и науки РФ.

Соавторы статьи Стадниченко О.А. и Снытников В.Н. работают по совместительству в ООО УНИ-КАТ, просп. академика Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия, 630090 и в Новосибирском государственном университете, 630090, Новосибирская область, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2. Совтор статьи Снытников Вл.Н. работает по совместительству в ООО УНИКАТ, просп. академика Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия, 630090.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. http://www.cfd-online.com/Wiki/Codes
- $2. \ http://www.ansys.com/Products/Simulation+Technology/Fluid+Dynamics / Fluid+Dynamics+Products/ANSYS+Fluent$
- Snytnikov V.N., Mischenko T.I., Snytnikov Vl.N., Chernykh I.G. A reactor for the study of homogeneous processes using laser radiation energy // Chemical Engineering Journal. 2009. 150, N 1. 231–236.
- Snytnikov V.N., Mishchenko T.I., Snytnikov Vl.N., Stoyanovskaya O.P., Parmon V.N. Autocatalytic gas-phase ethane dehydrogenation in a wall-less reactor // Kinetics and Catalysis. 2010. 51, N 1. 10–17.
- Snytnikov V.N., Mishchenko T.I., Snytnikov Vl.N., Malykhin S.E., Avdeev V.I., Parmon V.N. Autocatalytic gasphase dehydrogenation of ethane // Res. Chem. Intermed. 2012. 38, N 3–5. 1133–1147.
- 6. Maitland G.C., Rigby M., Smith E.B., Wakeham W.A. Intermolecular forces: their origin and determination. Oxford: Clarendon Press, 1987.
- 7. Poling B.E., Prausnitz J.M., O'Connell J.P. The properties of gases and liquids. New York: McGraw-Hill, 2001.
- 8. Taylor R., Krishna R. Multicomponent mass transfer. New York: Wiley, 1993.
- 9. Cussler E.L. Diffusion: mass transfer in fluid systems. New York: Cambridge University Press, 1997.
- 10. Nwobi O.C., Long L.N., Micci M.M. Molecular dynamics studies of thermophysical properties of supercritical ethylene // Journal of Thermophysics and Heat Transfer. 1999. 13, N 3. 351–354.
- 11. Fischer J., Lustig R., Breitenfelder-Manske H., Lemming W. Influence of intermolecular potential parameters on orthobaric properties of fluids consisting of spherical and linear molecules // Molec. Phys. 1984. 52, N 2. 485–497.
- Zhang Z., Duan Z. Phase equilibria of the system methane–ethane from temperature scaling Gibbs ensemble Monte Carlo simulation // Geochim. Cosmochim. Acta. 2002. 66, N 19, 3431–3439.
- $13.\,http://combustion.berkeley.edu/soot/~mechanisms/abf+files/abf+transport.dat$
- 14. Jasper A.W., Miller J.A. Lennard-Jones parameters for combustion and chemical kinetics modeling from fulldimensional intermolecular potentials // Combust. Flame. 2014. 161, N 1. 101–110.
- Nurislamova L.F., Stoyanovskaya O.P., Stadnichenko O.A., et al. Few-step kinetic model of gaseous autocatalytic ethane pyrolysis and its evaluation by means of uncertainty and sensitivity analysis // Chem. Prod. Process Model. 2014. 9. doi: 10.1515/cppm-2014-0008.
- Засыпкина О.А., Стояновская О.П., Черных И.Г. Разработка и применение программных средств для оптимизации построения моделей реагирующих сред // Вычислительные методы и программирование. 2008. 9. 19–25.
- Chernykh I., Stoyanovskaya O., Zasypkina O. ChemPAK software package as an environment for kinetics scheme evaluation // Chemical Product and Process Modeling. 2008. 4, N 4. doi: 10.2202/1934-2659.1288.
- 18. Кирьянов Д.В., Кирьянова Е.Н. Вычислительная физика. М.: Полибук Мультимедиа, 2006.
- 19. Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Бабаш С.Е. и др. Пиролиз углеводородного сырья. М.: Химия, 1987.
- 20. Физические величины / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991.
- 21. Таблица физических величин / Под ред. Кикоина И.К. М.: Атомиздат, 1976.

Поступила в редакцию 29.10.2014

Mathematical Modeling of Multicomponent Gas Flows with Energy Intensive Chemical Processes by the Example of Ethane Pyrolysis

O. A. Stadnichenko¹, V. N. Snytnikov², and Vl. N. Snytnikov³

- ¹ Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences; prospekt Lavrentieva 5, Novosibirsk, 630090, Russia; Ph.D., Scientist, e-mail: zasypoa@catalysis.ru
- ² Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences; prospekt Lavrentieva 5, Novosibirsk, 630090, Russia; Ph.D., Senior Scientist, e-mail: snyt@catalysis.ru

³ Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences; prospekt Lavrentieva 5, Novosibirsk, 630090, Russia; Leading Technologist, e-mail: vn-snyt@mail.ru

Received October 29, 2014

Abstract: A mathematical model describing the three-dimensional gas flow dynamics in a laboratory reactor with diffusion, heat transfer and chemical reactions of the hydrocarbons pyrolysis with their thermal effects and thermal processes is proposed. The corresponding numerical model is based on the ANSYS Fluent software package with the addition of a stiff system of ordinary differential equations describing the kinetic scheme of radical chain reactions and heat transfer processes. The mutual verification of experimental data and numerical results shows the proposed model efficiency. This model is designed for multiparameter calculations for the design of chemical-engineering units with large-scale transition and search for the optimal geometry and physical parameters in the case of continued laminar gas flows. The model is verified by the example of thermal and energy regimes for the tube ethane pyrolysis reactor.

Keywords: three-dimensional gas dynamics with chemical reactions, ethane pyrolysis, gas flow dynamics, Navier–Stokes equations.

References

1. http://www.cfd-online.com/Wiki/Codes. Cited October 24, 2014.

2. http://www.ansys.com/Products/Simulation+Technology/Fluid+Dynamics/Fluid+Dynamics+Products/ANSYS+Fluent. Cited October 24, 2014.

3. V. N. Snytnikov, T. I. Mischenko, Vl. N. Snytnikov, and I. G. Chernykh, "A Reactor for the Study of Homogeneous Processes Using Laser Radiation Energy," Chem. Eng. J. 150 (1), 231–236 (2009).

4. V. N. Snytnikov, T. I. Mischenko, Vl. N. Snytnikov, et al., "Autocatalytic Gas-Phase Ethane Dehydrogenation in a Wall-less Reactor," Kinet. Katal. **51** (1), 12–20 (2010) [Kinet. Catal. **51** (1), 10–17 (2010)].

5. V. N. Snytnikov, T. I. Mischenko, Vl. N. Snytnikov, et al., "Autocatalytic Gas-Phase Dehydrogenation of Ethane," Res. Chem. Intermed. **38** (3–5), 1133–1147 (2012).

6. G. C. Maitland, M. Rigby, E. B. Smith, and W. A. Wakeham, *Intermolecular Forces: Their Origin and Determination* (Clarendon Press, Oxford, 1987).

7. B. E. Poling, J. M. Prausnitz, and J. P. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids* (McGraw-Hill, New York, 2001).

8. R. Taylor and R. Krishna, Multicomponent Mass Transfer (Wiley, New York, 1993).

9. E. L. Cussler, Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems (Cambridge Univ. Press, New York, 1997).

10. O. C. Nwobi, L. N. Long, and M. M. Micci, "Molecular Dynamics Studies of Thermophysical Properties of Supercritical Ethylene," J. Thermophys. Heat Transfer **13** (3), 351–354 (1999).

11. J. Fischer, R. Lustig, H. Breitenfelder-Manske, and W. Lemming, "Influence of Intermolecular Potential Parameters on Orthobaric Properties of Fluids Consisting of Spherical and Linear Molecules," Molec. Phys. **52** (2), 485–497 (1984).

12. Z. Zhang and Z. Duan, "Phase Equilibria of the System Methane–Ethane from Temperature Scaling Gibbs Ensemble Monte Carlo Simulation," Geochim. Cosmochim. Acta **66** (19), 3431–3439 (2002).

13. http://combustion.berkeley.edu/soot/. Cited October 24, 2014.

14. A. W. Jasper and J. A. Miller, "Lennard–Jones Parameters for Combustion and Chemical Kinetics Modeling from Full-Dimensional Intermolecular Potentials," Combust. Flame **161** (1), 101–110 (2014).

15. L. F. Nurislamova, O. P. Stoyanovskaya, O. A. Stadnichenko, et al., "Few-Step Kinetic Model of Gaseous Autocatalytic Ethane Pyrolysis and Its Evaluation by Means of Uncertainty and Sensitivity Analysis," Chem. Prod. Process Model. **9** (2014). doi: 10.1515/cppm-2014-0008

16. O. A. Zasypkina, O. P. Stoyanovskaya, and I. G. Chernykh, "Development and Application of Software for the Agent Model Optimization," Vychisl. Metody Programm. **9**, 19–25 (2008).

17. I. Chernykh, O. Stoyanovskaya, and O. Zasypkina, "ChemPAK Software Package as an Environment for Kinetics Scheme Evaluation," Chem. Prod. Process Model. 4 (4) (2008). doi: 10.2202/1934-2659.1288

18. D. V. Kir'yanov and E. N. Kir'yanova, *Computational Physics* (Polibuk Multimedia, Moscow, 2006) [in Russian].

19. T. N. Mukhina, N. L. Barabanov, S. E. Babash, V. A. Men'shchikov, and G. L. Avrekh, *Pyrolysis of Hydrocarbon Raw Material* (Khimiya, Moscow, 1987) [in Russian].

20. I. S. Grigor'ev and E. Z. Meilikhov (Eds.), *Physical Quantities* (Energoatomizdat, Moscow, 1991) [in Russian].

21. I. K. Kikoin (Ed.), Tables of Physical Quantities (Atomizdat, Moscow, 1976) [in Russian].