

Пескова Елизавета Евгеньевна

**Математическое моделирование процессов лазерной
термохимии**

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Работа выполнена на кафедре прикладной математики, дифференциальных уравнений и теоретической механики в ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва»

Научный консультант: **Тишкин Владимир Фёдорович**,
член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук,
профессор, Федеральное государственное учреждение «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша Российской академии наук», г. Москва, заведующий отделом

Официальные
оппоненты: **Сухинов Александр Иванович**,
член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук,
профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Донской государственный технический университет», г. Ростов-на-Дону, заведующий кафедрой

Смирнов Николай Николаевич,
доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», г. Москва, заведующий лабораторией

Черный Сергей Григорьевич,
доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, главный научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского Российской академии наук

Защита диссертации состоится 6 марта 2025 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета 24.1.237.01, созданного на базе ИПМ им. М.В. Келдыша РАН, расположенного по адресу: 125047, г. Москва, Миусская пл., д.4

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИПМ им. М.В. Келдыша РАН <http://keldysh.ru/council/3/D00202403/defence3.html>

Автореферат разослан «___» _____ 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.237.01
кандидат физико-математических наук

Корнилина М.А.

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 мировой экономики и экономики России¹. 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 газохимии. Неокислительная конверсия метана в ценные углеводороды и водород представляет собой востребованное направление развития газохимии и водородной энергетики². Перспективным подходом к развитию этого важного направления является лазерная каталитическая конверсия метана в газопылевом потоке. Неотъемлемой частью 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, обоснование и валидация математических моделей и методов их реализации для описания процессов лазерной конверсии метана (ЛКМ) представляет собой первый этап в развитии теоретических основ химической технологии переработки природного газа. На этом этапе необходимо выявить механизмы и их параметры, которые влияют на динамику протекания химических превращений во внутренних потоках газа и частиц: состав газопылевой смеси, способы ввода энергии и т.д. в дозвуковые газопылевые потоки с поглощением энергии от стенок области и лазерного излучения. На этом этапе также создаются экономичные, надежные численные методы для реализации этих моделей, позволяющие повысить точность решения задач и снизить требования к вычислительным ресурсам.

Лазерная конверсия метана как эндотермический метод получения ценных углеводородов направлена на получение продуктов с высокой добавочной стоимостью, сокращение энергетических затрат и ослабление требований к материалам реакторов. Метод основан на вводе лазерного излучения в поток газа с каталитически активными наночастицами.

¹Арутюнов В.С., Лисичкин Г.В. Энергетические ресурсы XXI столетия: проблемы и прогнозы. Могут ли возобновляемые источники энергии заменить ископаемое топливо?//Успехи химии. 2017. Т. 86, № 8. С. 777–804

²Liu Y., Deng D., Bao X. Catalysis for Selected C1 Chemistry//Chem. 2020. Vol. 6, Iss. 10. P. 2497–2514

Эти частицы обмениваются теплом с газом и нагреваются под воздействием излучения. На их поверхности происходит разложение метана с вылетом в газовую фазу химически активных радикалов, которые приводят к дальнейшему образованию целевых продуктов реакции.

Некоторые задачи химической газодинамики в ряде предельных случаев исследованы аналитическими методами в книге Д.А. Франк-Каменецкого³. Дальнейшее усложнение задач ламинарных дозвуковых течений многокомпонентной среды требует привлечения методов численного моделирования. Построение математических моделей и численных схем для решения задач дозвуковых ламинарных потоков обсуждалось в книге Ю.В. Лапина и М.Х. Стрельца⁴. 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. Для описания дозвуковых течений разработана модификация уравнений Навье-Стокса в приближении малых чисел Маха^{5,6}, в основе которой лежит модель горения с малыми числами Маха, скорректированная с использованием средств асимптотического анализа. Вычислительные алгоритмы для этой модификации с исследованиями дозвуковых многокомпонентных потоков и экзотермическими реакциями в среде с узкими зонами горения были представлены в работах нескольких групп ученых^{7,8}.

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-массо-переноса с возникновением локальных изменений температуры и состава смеси, расширением области диффузионных процессов⁹. Лазерный равновесный нагрев газа приводит к тем же химическим превращениям, что и равновесный нагрев любым другим способом¹⁰. 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 при низких

³Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М: Наука, 1967

⁴Лапин Ю.В., Стрелец М.Х. Внутренние течения газовых смесей. М: Наука, 1989. 368 с.

⁵Rehm 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

⁶Majda 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

⁷Day 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

⁸Борисов 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

⁹Карлов Н.В., Кириченко Н.А., Лукьянчук Б.С. Лазерная термохимия. М.: ЦентрКом, 1995. 368 с.

¹⁰Бункин Ф.В., Кириченко Н.А., Лукьянчук Б.С. Термохимическое действие лазерного излучения // Успехи физических наук. 1982. Т. 138, № 1. С. 45–94

давлениях реагентов¹¹. Математическое моделирование задач лазерной термохимии было начато в конце 80-х годов прошлого столетия Т.С. Ахромеевой, С.П. Курдюмовым, Г.Г. Малинецким, А.А. Самарским и другими исследователями¹², 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 пиролиза¹³. В математических моделях помимо радикальных реакций с возможным автокатализом и нелинейных эффектов при поглощении излучения необходимо учесть нагрев среды от стенок, теплопроводность и диффузию многочисленных компонентов реакционной среды, а также другие нелинейные относительно температуры 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 хаоса¹².

В литературе есть указания на сильные и слабые стороны неокислительной конверсии метана¹⁴. В этом процессе нет дополнительных затрат на утилизацию побочных продуктов горения (монооксида и диоксида углерода), но есть проблема образования и утилизации кокса. Кроме того, активировать метан путем газофазной неокислительной конверсии можно лишь при температурах выше 1200°С или в присутствии активного катализатора. Применение катализаторов позволяет преобразовывать метан в ценные углеводороды, ароматические соединения и водород при более низких температурах среды¹⁵, однако необходимые для промышленного использования каталитические системы еще не найдены¹⁶. Исходя из вышесказанного, вопрос переработки природного газа в востребованные химические продукты остается открытым.

Таким образом, представленное диссертационное исследование направлено на решение актуальной проблемы математического моделирования процессов лазерной каталитической термохимии. Она состоит в создании необходимых математических моделей и вычислительных алгоритмов, а также в детальном исследовании методом численного моделирования процессов лазерной каталитической конверсии метана и других легких предельных углеводородов (алканов).

¹¹Молин Ю.Н., Панфилов В.Н., Петров А.К. Инфракрасная фотохимия. Новосибирск: Наука, 1985

¹²Ахромеева Т.С., Курдюмов С.П., Малинецкий Г.Г., Самарский А.А. Нестационарные структуры и диффузионный хаос. М.: Наука, 1992. 544 с.

¹³Masyuk 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.

¹⁴Liu Y., Deng D., Bao X. Catalysis for Selected C1 Chemistry // Chem. 2020. Vol. 6, Iss. 10. P. 2497–2514

¹⁵Guo X., Fang G., Li G. et al. Direct, Nonoxidative Conversion of Methane to Ethylene, Aromatics, and Hydrogen // Science. 2014. Vol. 344, 616

¹⁶Пинаева 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

Диссертационная работа направлена на рациональное использование природного газа, что соответствует «Приоритетным направлениям научно-технологического 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:**

1. 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.

3. 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.

8. Изучить влияние лазерного излучения разной мощности и интенсивности на процесс конверсии метана, в том числе возникающие тепловые режимы.

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

тального 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, обыкновенными дифференциальными уравнениями 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 физико-химических особенностей процессов, сопровождающих лазерную конверсию метана, и областей применимости математической модели. Для программной реализации использован язык C++ и технология создания параллельных программ на основе MPI.

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, физико-математические науки.

1. Математическая модель потока газопылевой среды для лазерной каталитической конверсии метана. Система уравнений описывает существенно дозвуковые течения ($M \ll 1$) 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 темпе-

ратурах 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^{19} м^{-3} , 3) температуре стенок выше 1073 К. Число Нуссельта при течении в круглой трубе газопылевого потока с эндотермическими реакциями имеет значения $6.03 \div 6.85$ при изменении чисел Рейнольдса $9.7 \div 40.6$.

в) Результаты моделирования конверсии метана в присутствии каталитических наночастиц в обогреваемой трубе круглого сечения под воздействием лазерного излучения. Найдено, что воздействие CO_2 лазерного излучения увеличивает конверсию метана. Определено, что при мощности CO_2 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 ацетилен. 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 CO_2 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 ацетилен. В результате исследования тепловых процессов получено, что энергия на единицу массы превращенного метана в трубе с излучением 30 Вт расходуется эффективнее в 3 раза (на 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 $5 \cdot 10^{-9} \text{ м}$, концентрация наночастиц $1.2 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-3}$.

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 авторами¹⁷ 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 обеспечиваются 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

¹⁷Guo X., Fang G., Li G. et al. Direct, Nonoxidative Conversion of Methane to Ethylene, Aromatics, and Hydrogen // Science. 2014. Vol. 344, 616

катализа 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.

Представление работы и апробация результатов. Основные положения и результаты диссертации докладывались и обсуждались на семинарах «Математическое моделирование», ИПМ им. М.В. Келдыша РАН; «Высокопроизводительные вычисления», ИВ-МиМГ СО РАН; на семинарах отдела гетерогенного катализа, ИК СО РАН; на регулярных научных семинарах кафедры прикладной математики, дифференциальных уравнений и теоретической механики МГУ им. Н.П. Огарёва; научных семинарах Средне-Волжского математического общества, а также на следующих конференциях, среди которых VI Всероссийская научная конференция с элементами школы молодых ученых «Теплофизика и физическая гидродинамика», 2021, г. Севастополь; V Международная конференция «Суперкомпьютерные технологии математического моделирования», 2022, МИАН, г. Москва; XXI Международная конференция по методам аэрофизических исследований, 2022, г. Новосибирск; Международная научная конференция «Уфимская осенняя математическая школа», 2022, БашГУ, г. Уфа; Всероссийская научная конференция с международным участием «Параллельные вычислительные технологии (ПаВТ) 2023», 2023, Университет ИТМО, г. Санкт-Петербург; XXV Международная конференция по химическим реакторам ХимРеактор-25, 2023, г. Тюмень; Международная конференция и молодежная школа «Математическое моделирование и суперкомпьютерные технологии», 2023, ННГУ, г. Нижний Новгород; 14-ая международная конференция – школа молодых ученых «Вол-

ны и вихри в сложных средах», 2023 г., ИПМех РАН, г. Москва; Всероссийская научная конференция с международным участием «Параллельные вычислительные технологии (ПаВТ) 2024», 2024, ЮУрГУ, г. Челябинск; XIX Международная конференция «Супер-вычисления и математическое моделирование», 2024, ВНИИЭФ, г. Саров; Всероссийская конференция с международным участием «XL Сибирский теплофизический семинар», 2024, Институт теплофизики СО РАН, г. Новосибирск, Россия; Международные научные молодежные школы-семинары «Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ» им. Е.В. Воскресенского, 2020, 2022, 2024, МГУ им. Н.П. Огарёва, г. Саранск; Международные научные конференции «Дифференциальные уравнения и их приложения в математическом моделировании», 2021, 2023, МГУ им. Н.П. Огарёва, г. Саранск.

Публикации. Материалы диссертации полно представлены в 16 печатных работах [1-16], получено 2 свидетельства о государственной регистрации программы [17,18]. Из публикаций в периодических изданиях 13 работ опубликованы в изданиях, рекомендованных ВАК для представления основных научных результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора наук [1-13], 3 работы в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международной базе данных Scopus [14-16].

Личный вклад автора. Результаты, составляющие основное содержание диссертации, получены автором самостоятельно. Автор имеет 3 единоличные публикации [1,14,15]. Вклад автора в совместные работы заключался в разработке математической модели [9,13], численного метода решения задачи [4,6,9,11,12,13,16], написании программного кода [2-10], анализе результатов [2-3,5-13,16].

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, приложения и списка литературы из 126 наименований. Общий объем диссертации составляет 219 страниц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** определен объект исследования, обоснована его актуальность, поставлены цели и научные задачи, представлены методы исследования, сформулированы результаты, выносимые на защиту, определена научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

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 Маха¹⁸ и расширена на учет двухфазной среды с химическими реакциями в газе и на поверхности частиц и лазерного излучения.

¹⁸Day 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

В параграфах 1.1-1.3 приведены основные уравнения модели: уравнения переноса массы компонент газовой смеси и пылевых частиц, уравнение переноса импульса, уравнение для энтальпии газа и частиц, условие на дивергенцию вектора скорости

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

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

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

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho_g h_g + \sum_d \rho_d h_d) + \nabla \cdot ((\rho_g h_g + \sum_d \rho_d h_d) \vec{v}) = \\ -\nabla \cdot \vec{q} + (n_g \alpha + \sum_d n_d \alpha_d) F - \sum_d 4\pi s_d^2 n_d \sigma (T_d^4 - T_g^4), \quad (4) \end{aligned}$$

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

Здесь ρ_g – плотность газовой смеси, Y_m – массовая доля компоненты газа, M – количество компонент в газовой смеси, \vec{J}_m – вектор диффузионного потока, R_m – скорость образования или расхода m -ой компоненты смеси, \vec{v} – скорость потока газа и частиц, ρ_d – плотность частицы, N – количество фракций частиц, $\rho = \rho_g + \sum_{d=1}^N \rho_d$ – суммарная плотность газа и частиц, $\pi = p_g - p_0$ – динамическая составляющая давления, p_g – давление, p_0 – давление, постоянное в области, $|\pi| \ll p_0$, $\bar{\bar{\tau}}$ – тензор вязких напряжений, h_g – энтальпия газа, h_d – энтальпия каждой фракции частиц, \vec{q} – вектор потока тепла, n_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, α , α_d – коэффициенты поглощения газа и частиц соответственно, T_g – температура газа, T_d – температура частиц пылевой фракции, s_d – радиус частицы, σ – постоянная Стефана-Больцмана, C_p – теплоемкость смеси при постоянном давлении, $\lambda = \lambda(T_g, Y_m)$ – теплопроводность смеси, $D_{m,mix} = D_{m,mix}(T_g, Y_m)$ – коэффициент диффузии компонента m , $h_m = h_m(T_g, Y_m)$ – энтальпия компонента m , $\zeta_d = \frac{2m_d C_{DV} (\gamma - 1) T_g}{a \pi s_d^2 p_g c_t (\gamma + 1)}$ – время тепловой релаксации частицы в среде, m_d – масса частицы, C_{DV} – теплоемкость вещества частиц при постоянном объеме, γ – показатель

адиабаты газовой смеси, a – коэффициент аккомодации, c_t – средняя тепловая скорость молекул газа.

Система дополнена выражениями для температуры твердой фазы, подробно описанными в параграфе 1.5:

$$\frac{dm_d C_{DV} T_d}{dt} = \alpha_d F - 4\pi s_d^2 \sigma (T_d^4 - T_g^4) - a\pi \frac{s_d^2}{2} p_g c_t \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \left(\frac{T_d}{T_g} - 1 \right) - Q \cdot R_d, \quad (6)$$

где Q – тепловой эффект реакции, R_d – число превращений в единицу времени, и выражением для интенсивности лазерного излучения (параграф 1.8):

$$\frac{dF}{dz} + \left(n_g \alpha + \sum_{d=1}^N n_d \alpha_d \right) F = 0. \quad (7)$$

Для термодинамической составляющей давления записывается уравнение состояния газовой смеси:

$$p_0 = \rho_g R T_g \sum_m \frac{Y_m}{M_{wm}}, \quad (8)$$

где M_{wm} — молекулярная масса m -ой компоненты смеси, R — универсальная газовая постоянная.

Энтальпия газовой смеси записывается в виде:

$$h_g(T_g, Y_m) = \sum_m Y_m h_m(T_g), \quad h_m(T_g) = \int_{T_{ref}}^{T_g} C_{pm}(T) dT + h_m^0, \quad (9)$$

где $T_{ref} = 293.15$ К, h_m^0 – энтальпия образования каждой компоненты газа, $C_{pm}(T)$ – удельная теплоемкость каждой компоненты смеси при постоянном давлении, заданная многочленом¹⁹.

Энтальпия твердых частиц рассчитывается из выражения:

$$h_d(T_d) = C_{DV} T_d. \quad (10)$$

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

$$\vec{J}_m = -\rho_g D_{m,mix} \nabla Y_m, \quad (11)$$

$$\vec{q} = -\lambda \nabla T_g - \sum_m h_m \rho_g D_{m,mix} \nabla Y_m. \quad (12)$$

¹⁹Stadnichenko O.A., Snytnikov V.N., Snytnikov V.I., 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

Тензор вязких напряжений имеет вид:

$$\bar{\bar{\tau}} = \mu \left(\nabla \vec{v} + (\nabla \vec{v})^T \right) - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \vec{v}) I, \quad (13)$$

где I — единичная матрица, $\mu = \mu(T_g, Y_m)$ — вязкость смеси.

Система уравнений дополняется начальными и граничными условиями. В качестве начальных условий принимаются концентрации газовых компонент Y_m^0 , концентрации частиц n_d^0 , температура газа T_g^0 , температура частиц T_d^0 , давление p^0 , скорость потока \vec{v}^0 . В качестве граничных условий рассматриваются условия втекания потока ($Y_m^{in}, n_d^{in}, T_g^{in}, T_d^{in}, p^{in}, \vec{v}^{in}$), условия вытекания (p^{out}), условия прилипания ($T_g^{bound}, \vec{v} = 0$).

В параграфе 1.4 приведены выражения для коэффициентов переноса (коэффициент диффузии, вязкости, теплопроводности) и теплофизических свойств смеси (теплоемкость, энтальпия). В параграфе 1.6 представлено обоснование использования односкоростной и многотемпературной модели для решаемых задач. В параграфе 1.7 приведены выражения для скорости образования или расхода m -ой компоненты смеси в ходе химических реакций в газовой фазе и на поверхности каталитических наночастиц. В параграфе 1.9 приведены размерные и безразмерные параметры модели, приведено обоснование отсутствия обезразмеривания и выбора системы СИ для всех переменных и физических констант.

Во **второй главе** диссертации приведен разработанный вычислительный алгоритм для полной системы уравнений и обзор численных схем, примененных для решения частных задач.

В параграфе 2.1 приведена информация о расчетных сетках, используемых в работе. Все расчеты в настоящем исследовании проведены 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:

$$\begin{aligned} \Omega_{\Delta} &= \Omega_{\Delta z} \times \Omega_{\Delta r}, \\ \Omega_{\Delta z} &= \{ \Delta_i, i = 1, \dots, N_z, \Delta_i = [z_{i-1}, z_i], |\Delta_i| = z_i - z_{i-1} = h_z, h_z N_z = L_z \}, \\ \Omega_{\Delta r} &= \{ \Delta_j, j = 1, \dots, N_r, \Delta_j = [r_{j-1}, r_j], |\Delta_j| = r_j - r_{j-1} = h_r, h_r N_r = L_r \}, \end{aligned} \quad (14)$$

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

В параграфе 2.2 представлен вычислительный алгоритм для задачи в целом, который строится на основе метода расщепления по физическим процессам.

В общем виде решаемая система уравнений (1)-(4) представляется в виде

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

Здесь $U = (\rho_g Y_m, \rho_d, \rho \vec{v}, (\rho_g h_g + \sum_d \rho_d h_d))^T$, $m = \overline{1, M}$, $d = \overline{1, N}$ – 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:

1. Нахождение интенсивности излучения F^{n+1} вдоль оси симметрии из уравнения (7).
2. Нахождение температуры T_d^{n+1} из уравнения (6) и энтальпии частиц из уравнения (10).
3. Решение системы уравнений химической кинетики

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

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

4. Интегрирование газодинамических уравнений без учета динамической составляющей давления

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

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 $(\rho_g h_g + \sum_d \rho_d h_d)^{n+1}$ энтальпии газа. Расчет температуры газа T_g^{n+1} из уравнения (9).

6. Решение уравнения Пуассона для нахождения динамической составляющей давления²⁰:

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

7. Коррекция вектора скорости²⁰

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

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: $\rho_g, Y_m, \rho_d, \vec{v}, T_g$, $m = \overline{1, M}$, $d = \overline{1, N}$.

²⁰Флетчер К. Вычислительные методы в динамике жидкости. М.: Мир, 1991. 504 с.

В параграфе 2.3 подробно описываются варианты граничных условий, которые используются при решении задач диссертации. В параграфах 2.4-2.12 описывается каждый численный метод, используемый при построении вычислительного алгоритма. Для дискретизации по времени системы уравнений используется метод Эйлера. Для численного решения ОДУ для интенсивности излучения и температуры частиц, уравнений химической кинетики применяется метод Радо, в котором реализован неявный метод Рунге-Кутты (RadauIIA) с адаптивным шагом²¹. Для расчета конвективных членов применяется модификация потоков Русанова²², в которой в качестве стабилизирующего члена потока используется значение вектора скорости²³. Реконструкция примитивных переменных на границе ячеек сетки проводится WENO схемой²⁴. Для расчета диффузионных членов используется схема с центральными разностями. Расчет температуры газа осуществляется методом Ньютона из решения нелинейного уравнения (9). Для решения уравнения Пуассона для динамической составляющей давления используется итерационный метод Якоби. Он весьма экономичен для решаемых задач, поскольку в качестве начального приближения для итераций берется значение с предыдущего временного шага.

В параграфе 2.13 описан адаптированный под дозвуковые реагирующие потоки метод локальных итераций²⁵ для расчета диффузионной части модели, который применяется с целью увеличения общего расчетного шага по времени.

В параграфе 2.14 приводится описание созданного автором программного комплекса для исследования дозвуковых двухфазных химически активных потоков и анализ параллельного вычислительного алгоритма на основе технологии MPI. В вычислительных экспериментах показано, что с увеличением количества расчетных ячеек при фиксированном количестве процессоров эффективность растет (для 1.5 млн ячеек 88%), однако, эффективность падает при фиксированном наборе расчетных ячеек с увеличением количества процессоров. Падение эффективности связано с увеличением накладных расходов по обмену данными между процессорами, а также с решением уравнений химической кинетики, которые в каждой ячейке решаются с собственным адаптивным шагом по времени, зависящим от температуры газа.

В третьей главе представлены результаты верификации каждого из основных численных алгоритмов, используемых в работе. Для интегрирования по времени использована

²¹Hairer E., Wanner G. Solving Ordinary Differential Equations II. Stiff and Differential-Algebraic Problems. Springer-Verlag, Berlin, 1996

²²Русанов В.В. Расчет взаимодействия нестационарных ударных волн с препятствиями // Журнал вычислительной математики и математической физики. 1961. Т. 1, № 2. С. 267–279

²³Klein 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

²⁴Shu C.W. Essentially non-oscillatory and weighted essentially non-oscillatory schemes for hyperbolic conservation laws // ICASE Report. 1997. № 97-65. P. 79

²⁵Жуков 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

схема Эйлера, для аппроксимации пространственных производных использован метод конечных объемов. По времени схема имеет первый порядок аппроксимации, по пространству — второй. В ходе вычислительных расчетов на последовательности сгущающихся сеток для задачи реагирующих газовых потоков с лазерным излучением получен второй порядок точности по пространству для разработанного в работе алгоритма.

В параграфе 3.1 представлены результаты исследования методов решения уравнений химической кинетики. Показано, что при расчетах радикально-цепных реакций с повышением температуры смеси лазерным излучением эффективно проявил себя метод Радо с адаптивным шагом, который показал сходимость результатов при любых температурах смеси.

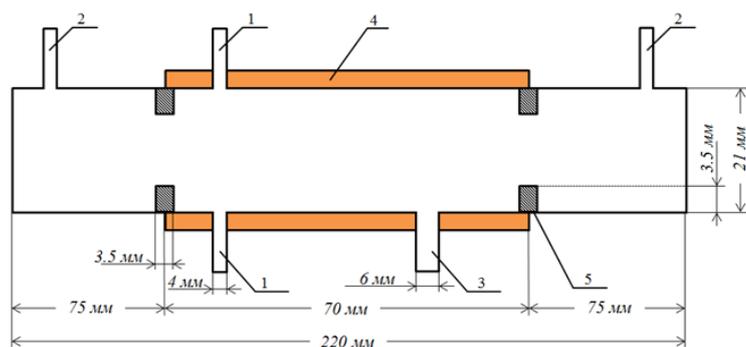
В параграфе 3.2 проанализировано применение WENO схем к моделированию вязких течений. Сравнение расчетов по схеме первого порядка аппроксимации и схеме WENO5 показало, что схема первого порядка сглаживает решение в областях резкого изменения газодинамических параметров, разница температур составляет величину 10°C . Такой результат является достаточно большим расхождением в случае проведения лабораторных экспериментов, что подтверждает необходимость использования WENO схем в расчетах.

В параграфе 3.3 представлены результаты моделирования газофазного течения химически активной среды для задачи термического разложения этана в плоской трубе. Проведена верификация всего вычислительного алгоритма на аналитических решениях. Для уравнения температуры газовой смеси с эффективным коэффициентом теплопроводности и поглощением энергии в эндотермической реакции, заданной одним маршрутом, найдено аналитическое решение:

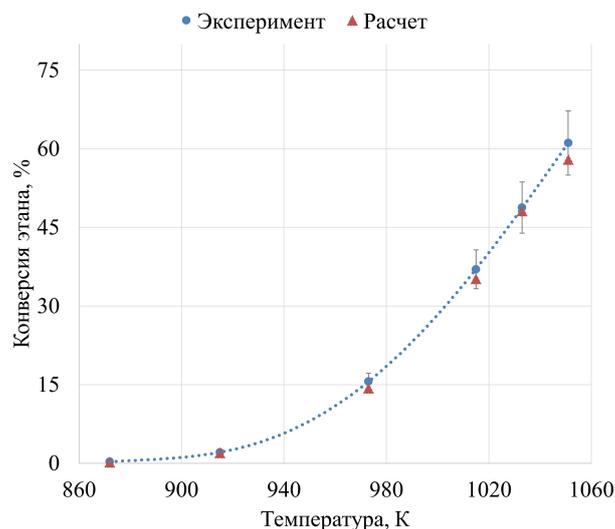
$$e^{\alpha\tau} = \frac{C}{\cos^2\left(\frac{\sqrt{C}}{2}Sv\tilde{x} + C_1\right)}. \quad (20)$$

Здесь $\alpha = E/RT_*$, E — энергия активации реакции, T_* — минимальное значение температуры в области, $\tau = (T - T_*)/T_*$, T — искомое значение температуры, $Sv^2 = \frac{\alpha^2 h^2}{\lambda_T^2}$ — безразмерный параметр задачи, λ_T — длина реакционной теплопроводности, h — ширина трубы. Значения констант C и C_1 находятся из нелинейной системы уравнений, которая получается при подстановке граничных условий для температуры на стенках в уравнение (20) при $\tilde{x} = 0$, $\tilde{x} = 1$. Полученные решения воспроизводят данные вычислительных экспериментов 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.

В параграфе 3.4 приведено сравнение расчетных и экспериментальных данных путем расчетов течения газа в проточном химическом реакторе (рис. 1,а) с внешним обогре-



а) Схема реактора



б) Зависимость конверсии этана от температуры стенок реактора

Рис. 1: Сравнение с экспериментальными данными

вом зоны реакции и встречными потоками реагентов из легких алканов²⁶. В расчетах для химических процессов пиролиза алканов была использована 15-стадийная схема пиролиза этана²⁷. Проводилось сравнение конверсии исходной газовой смеси и состава продуктов на выходе реактора при увеличении температуры нагревательных элементов реактора (599°С, 648°С, 700°С, 742°С, 760°С, 778°С). Зависимости конверсии этана от температуры стенок реактора представлены на рис. 1,б, которые демонстрируют хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных²⁸.

В параграфе 3.5 представлены результаты исследования влияния геометрического фактора на процессы тепломассопереноса в реагирующих смесях. Сравнивая осесимметричную и плоскую геометрии трубы, сделан вывод, что с увеличением температуры стенок и длины расчетной области влияние геометрического фактора ослабевает. При умеренных температурах стенок (915 К) прогрев газа и конверсия этана интенсивнее в осесимметричной трубе.

В параграфе 3.6 главы исследовано применение схемы локальных итераций к моделированию дозвуковых реагирующих газовых потоков, показана сходимость разработанного алгоритма на последовательности сгущающихся сеток. Сделаны выводы о возможности проведения расчетов с шагом по времени большим, чем для явного счета процессов диффузии, что значительно сокращает расчетное время даже в присутствии жестких си-

²⁶Стадниченко 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

²⁷Nurislamova 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

²⁸Пескова Е.Е. Дисс. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук. ИПМ им. М.В. Келдыша РАН, Москва, 2018

стем уравнений химической кинетики и схем повышенного порядка аппроксимации. Для задачи конверсии метана в осесимметричной геометрии течения получено ускорение расчетов более, чем в 7 раз, по сравнению со схемой, в которой шаг по времени выбирается из соображений диффузионных ограничений.

В четвертой главе проведено исследование газофазных реагирующих течений под воздействием лазерного излучения для процессов пиролиза этана и конверсии метана.

В параграфе 4.1 приводятся результаты исследования лазерного пиролиза этана в плоской трубе длиной 220 мм и шириной 21 мм. Температура стенок 915.15 К, интенсивность лазерного излучения, подаваемого через вход трубы слева, $2.04 \cdot 10^5$ Вт/м², ширина пучка 5 мм. Через левый вход трубы поступает метан, на расстоянии 42 мм от этого входа сверху и снизу поступает смесь этана и метана (50% C₂H₆, 50% CH₄), температура 870.15 К. В расчетах была использована 15-стадийная схема пиролиза этана²⁹. В результате излучение на входе свободно проходит через слой не поглощающего его метана.

В ходе вычислительных экспериментов получено, что ввод излучения способствует повышению температуры газовой смеси в области поглощения на 400 К (рис. 2) и приводит к значительному увеличению выхода целевых продуктов в этой области. Сделан вывод, что 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.

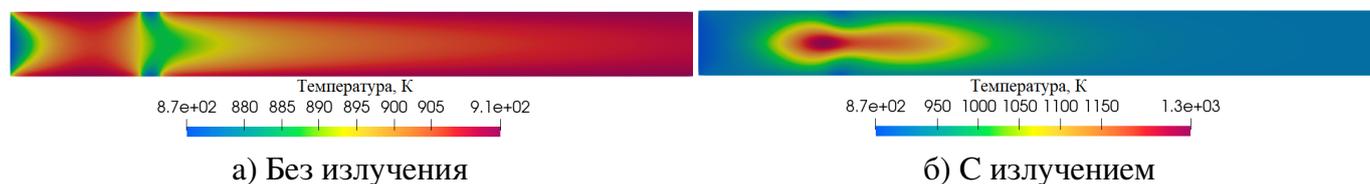


Рис. 2: Распределение температуры по трубе

В параграфе 4.2 приводятся результаты вычислительных экспериментов по конверсии метана в трубе цилиндрической формы длиной 220 мм, диаметром 20 мм. Исходная смесь, температура которой 870.15 К, состоит из метана, поступающего в трубу слева и по всему периметру трубы на расстоянии 50 мм. Излучение вводится через левый конец трубы, диаметр луча 4 мм. В расчетах была использована схема конверсии метана³⁰.

Проведены расчеты с различной мощностью излучения: 0 Вт, 8 Вт, 32 Вт, 64 Вт. Температура стенок задавалась 870 К у левого конца трубы и до входа газовой смеси по периметру, далее температура стенок задана 1373 К. Такое распределение температур выбрано для смещения зоны поглощения излучения и активных химических превращений

²⁹Nurislamova 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

³⁰Lashina 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. С. 278–286

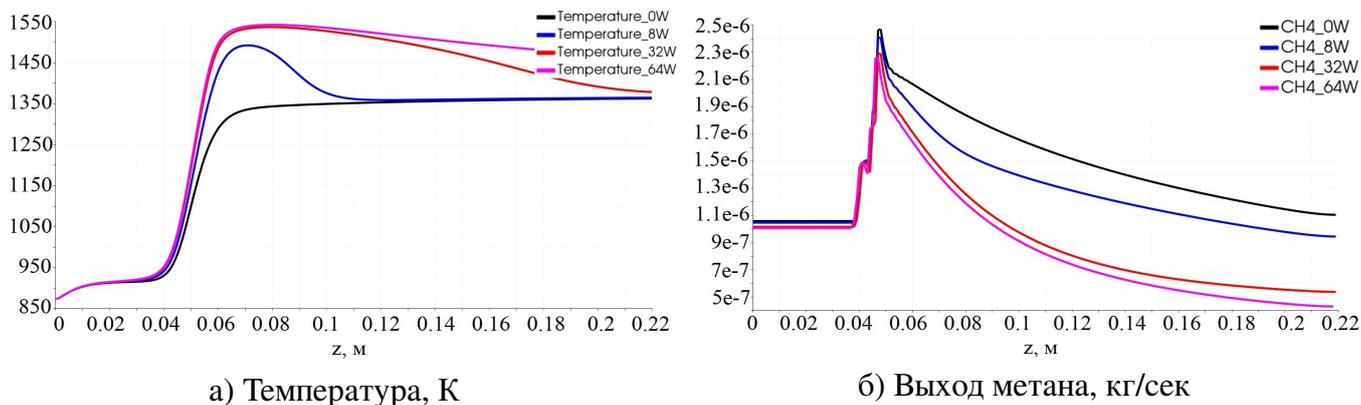


Рис. 3: Распределение параметров смеси вдоль оси трубы для разной мощности излучения

в область смешения потоков.

На рис. 3,а приведено распределение температуры вдоль оси трубы 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. Конверсия метана при значениях мощности выше 32 Вт увеличивается приблизительно в 1.5-2 раза уже в центральной части трубы (рис. 3,б). Последующее увеличение мощности (64 Вт) не оказывает сильного влияния на конверсию. Также получено, что увеличение мощности способствует выработке водорода и ацетилена, максимальное их содержание наблюдается на выходе из трубы. На расстоянии двух калибров трубы, в зоне смешения и активного поглощения лазерного излучения, наблюдается 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 пятой главе проведено исследование двухфазных течений газопылевой среды с химическими реакциями и лазерным излучением в прямой трубе круглого сечения.

В параграфе 5.1 на примере одномерных численных расчетов показано, 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. Далее в расчетах рассматривается вариант, при котором температуры газа и наночастиц приблизительно равны. В расчетах была использована схема конверсии метана³¹, включающая в себя стадии, протекающие как в газовой фазе, так и на поверхности каталитических наночастиц.

В параграфе 5.2 представлены результаты моделирования двухфазного течения газопылевой среды с химическими реакциями в круглой трубе с нагретыми стенками. Длина

³¹Lashina E.A., Peskova E.E., Snytnikov V.N. Mathematical modeling of the homogeneous-heterogeneous non-oxidative CH₄ conversion: the role of gas-phase H or CH₃ // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2023. Vol. 136. P. 1775–1789

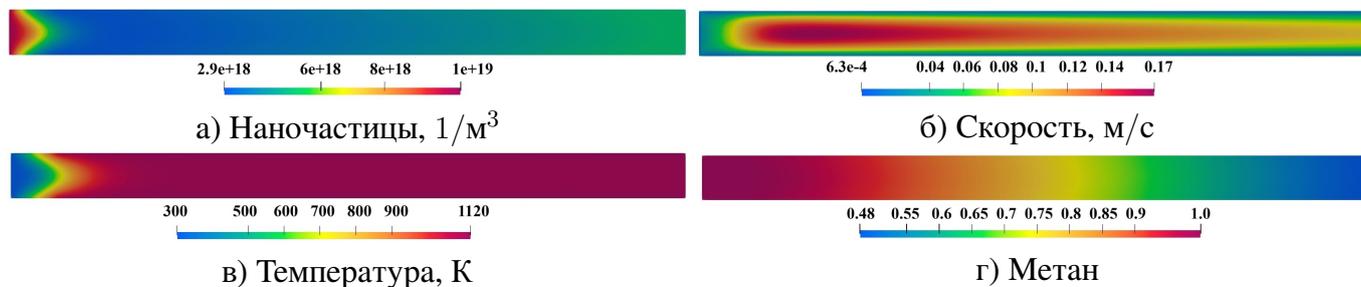


Рис. 4: Распределение основных характеристик смеси

расчетной области 300 мм, диаметр равен 20 мм. 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 на входе 100% метан, концентрация частиц 10^{19} м^{-3} , радиус частиц $5 \cdot 10^{-9} \text{ м}$. Энергия активации метана на частицах равна 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.

На рис. 4 представлены распределения наночастиц, скорости, температуры и массовых долей компонент смеси для установившегося течения. Слева в трубу втекают холодный газ и частицы. Концентрация частиц (рис. 4,а) отвечает изменению скорости газа по длине трубы с ускорением и замедлением потока (рис. 4,б). На расстоянии свыше двух калибров трубы тепловой поток от стенок (рис. 4,в) прогревает среду и запускаются химические реакции на наночастицах и в газовой фазе, вследствие чего наблюдается значительное ускорение потока (рис. 4,б). 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 существенным увеличением силы трения между стенками и более плотной, чем газовая, газопылевой средой. Температура газопылевой смеси (рис. 4,в) 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, количество которого продолжает в целом нарастать по длине трубы. По длине трубы наблюдается значительное перераспределение компонентного состава с выравниванием по радиусу массовых долей к выходу трубы. Для заданных параметров расчета конверсия метана на выходе примерно 52% (рис. 4,г), массовая доля этилена составила 27%.

Для изучения интенсивности теплоотдачи в пограничном слое для газопылевого химически активного течения было рассчитано число Нуссельта:

$$Nu(z) = \frac{2R}{|T_w - \langle T \rangle|} \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R}. \quad (21)$$

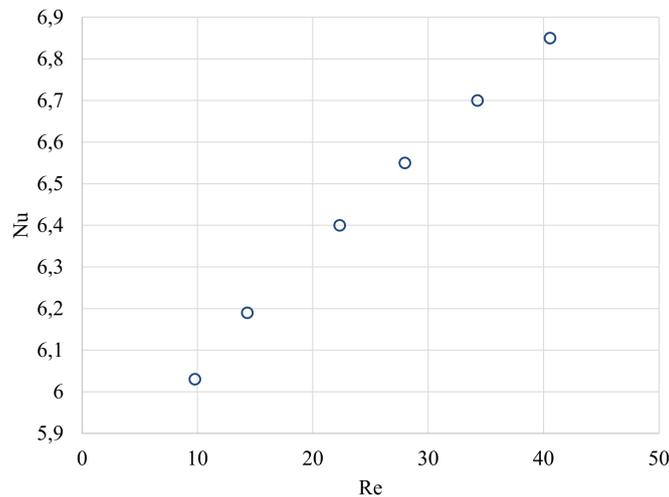
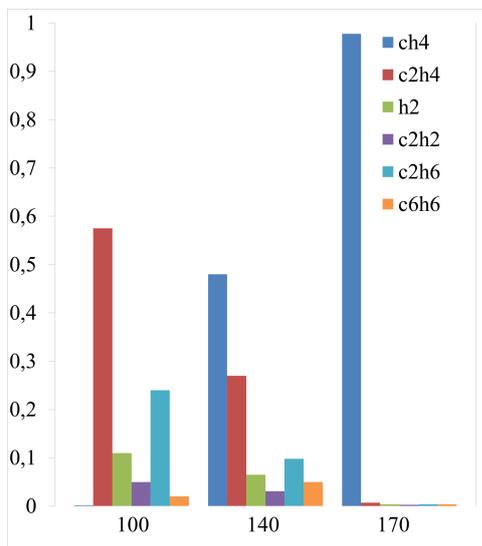


Рис. 5: Зависимость числа Нуссельта от числа Рейнольдса

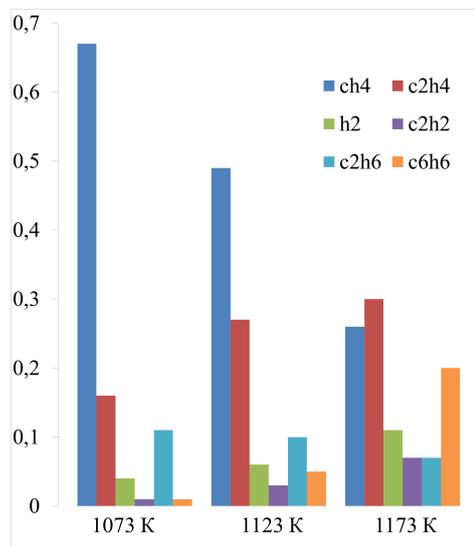
Здесь R – радиус трубы, T_w – температура стенки, $\langle T \rangle$ – среднемассовая (усредненная по поперечному сечению трубы) температура потока газа в сечении с координатой z (вдоль оси трубы). Положительное значение числа Нуссельта определяет поток тепла от стенки внутрь среды, отрицательное значение – поток тепла в обратном направлении.

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 3.66. Отличие полученного от указанного значения связано с существенным перепадом температуры в начале трубы и зависимостью теплофизических характеристик метана от температуры. Проведенные расчеты в присутствии каталитических наночастиц показали значения числа Нуссельта выше, чем 3.66. 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 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. Необходимо также отметить увеличение коэффициента теплопроводности при увеличении доли водорода в смеси. Поэтому при увеличении числа Рейнольдса наблюдается рост теплообмена между стенками трубы и газопылевым потоком, который увеличивает свой объем.

В параграфе представлены результаты численных расчетов с изменением температуры стенок трубы, концентрации частиц твердой фазы, энергии активации метана на частицах,



а) расчет с энергией активации метана на каталитических частицах 100 кДж/моль, 140 кДж/моль, 170 кДж/моль



б) расчет с температурой стенок 1073 К, 1123 К, 1173 К

Рис. 6: Распределение массовых долей на выходе трубы

расхода газопылевой смеси, размера частиц, диаметра трубы с целью определения их влияния на компонентный состав смеси. Данные расчеты необходимы для выявления диапазона значений, в котором могут быть получены физически содержательные решения для модели двухфазной реакционной среды с конверсией метана.

Влияние энергии каталитической активации метана в пределах 100 – 170 кДж/моль на его конверсию представлено на рис. 6,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 составляет 170 кДж/моль) приводит к критически низкой конверсии – менее 3%. Это требует дополнительного вложения энергии в систему для запуска разложения метана. По литературным данным³² энергия активации метана на активных центрах Fe/SiO₂, которая берется за основу в расчетах, может быть близка к 140 кДж/моль. 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. 6,б. Увеличение температуры стенки на 50 К 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. В случае понижения температуры

³²Kostyukov 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

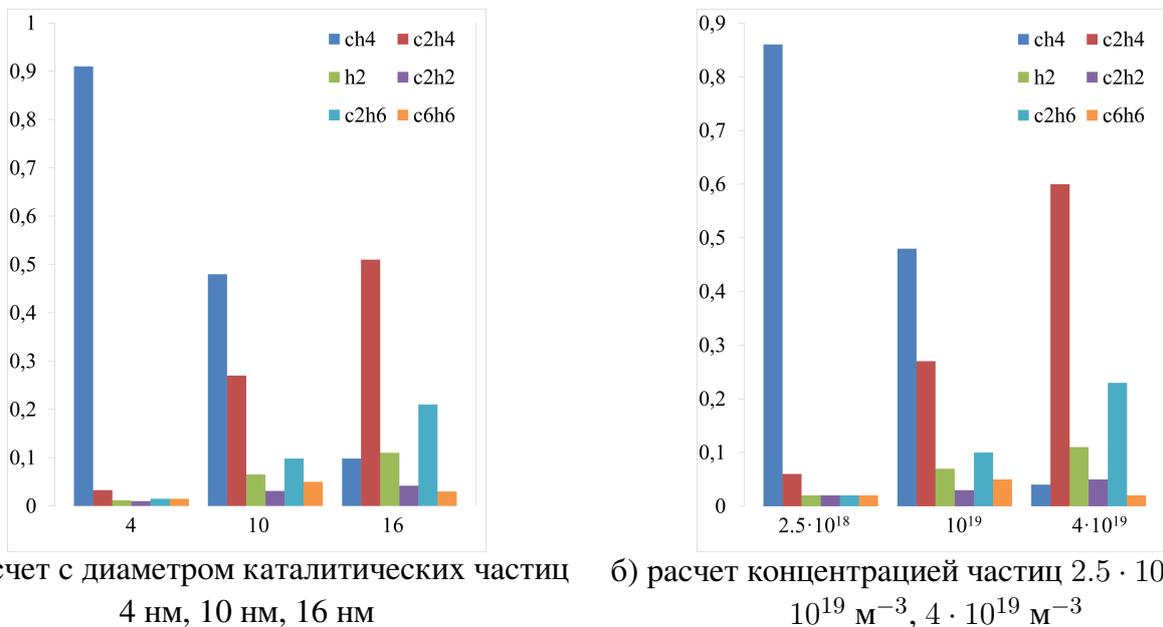


Рис. 7: Распределение массовых долей на выходе трубы

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. 7 построены для результатов расчета при разных размерах (а) и концентрациях (б) каталитических наночастиц в смеси. Изменение этих параметров существенно влияет на гетерогенную часть химического процесса прежде всего через изменение удельной каталитической поверхности, которая равна $4\pi s_d^2 n_d$, 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 используемой 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 изменениях концентраций наночастиц в 4 раза (рис. 7,б). Режимы с высокой концентрацией или крупными частицами требуют отдельного изучения, поскольку в таких режимах на временах течения среды в трубе может изменяться 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) показали наиболее высокую конверсию метана (около 81 %) с преимущественным образованием этилена, водорода и этана 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 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. Расчеты при различных диаметрах трубы (20 мм, 30 мм, 40 мм) показали максимальную конверсию метана в трубе диаметра 20 мм. В трубе этого диаметра тепловой поток со стенок трубы может обеспечить необходимую энергию для эндотермического процесса конверсии метана. В трубах круглого сечения с большим диаметром конверсия метана ограничивается теплообменом со стенкой трубы.

В параграфе 5.3 изучается воздействие ИК-лазерного излучения на дозвуковое течение двухфазной среды метана и наночастиц пыли. CO₂ лазерное излучение вводится соосно в левый торец трубы вместе с газопылевой смесью метана с наночастицами. 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. Диаметр пучка лазерного излучения, его мощность и длительность являются параметрами, которые задаются в начальных и граничных условиях.

На рис. 8 представлены картины распределения температурного поля и интенсивности лазерного излучения для варианта мощности 30 Вт. В области поглощения лазерного излучения (рис. 8,б) температура среды повышается (рис. 8,а), что способствует интенсивному течению гетерогенно-гомогенных реакций с конверсией метана 66.4% и выходом этилена 30%. 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.

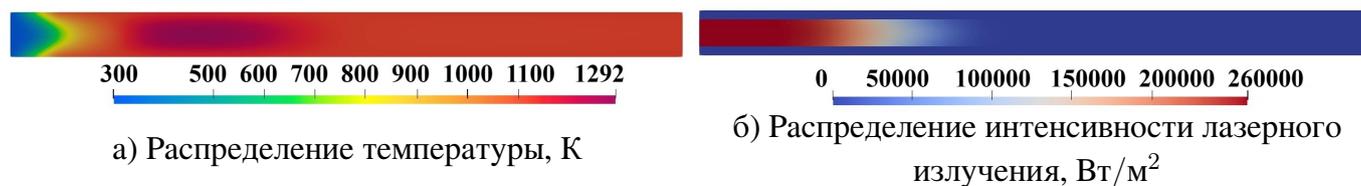


Рис. 8: Расчет с мощностью излучения 30 Вт

Для исследования теплообмена между стенкой трубы и газопылевой смесью, нагретой лазерным излучением, рассчитано число Нуссельта. В его распределении по трубе (рис. 9,б) можно выделить три области с резкими перепадами его значения под влия-

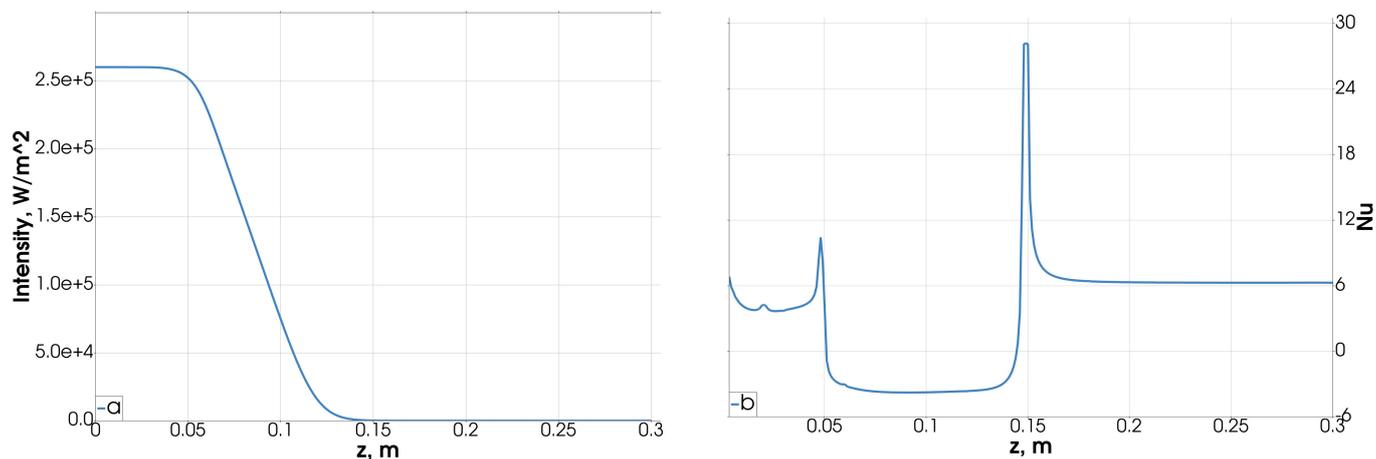


Рис. 9: Распределение интенсивности излучения (а) и числа Нуссельта (b) по оси трубы для мощности 30 Вт

нием лазерного излучения. Область втекания холодного метана [0 м; 0.05 м] является тепловым начальным участком с отсутствием химических реакций и средним значением 3.7. 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. В третьей области [0.15 м; 0.3 м] тепловой поток направлен со стенок внутрь трубы со значением числа Нуссельта ~ 6 . 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 (рис. 5).

Расчетная мощность, потребляемая на конверсию 66.4% метана в присутствии излучения, составила 34.19 Вт. Без излучения тепловая мощность для конверсии 52% составила 28.8 Вт. Расчеты показали, что энергия на единицу массы превращенного метана в трубе с излучением 30 Вт расходуется эффективнее почти на 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.

Проведены расчеты с целью исследования влияния мощности излучения на конверсию метана и выходы продуктов реакции. На рис. 10,а представлено распределение температуры в продольном срезе трубы для значений мощности 0 Вт, 15 Вт, 30 Вт, 60 Вт. С увеличением мощности происходит расширение области поглощения излучения с ростом температуры. Если излучение в 15 Вт вызвало подъем температуры примерно на 100 К, то каждое следующее добавление 15 Вт вызывает все меньший и меньший подъ-

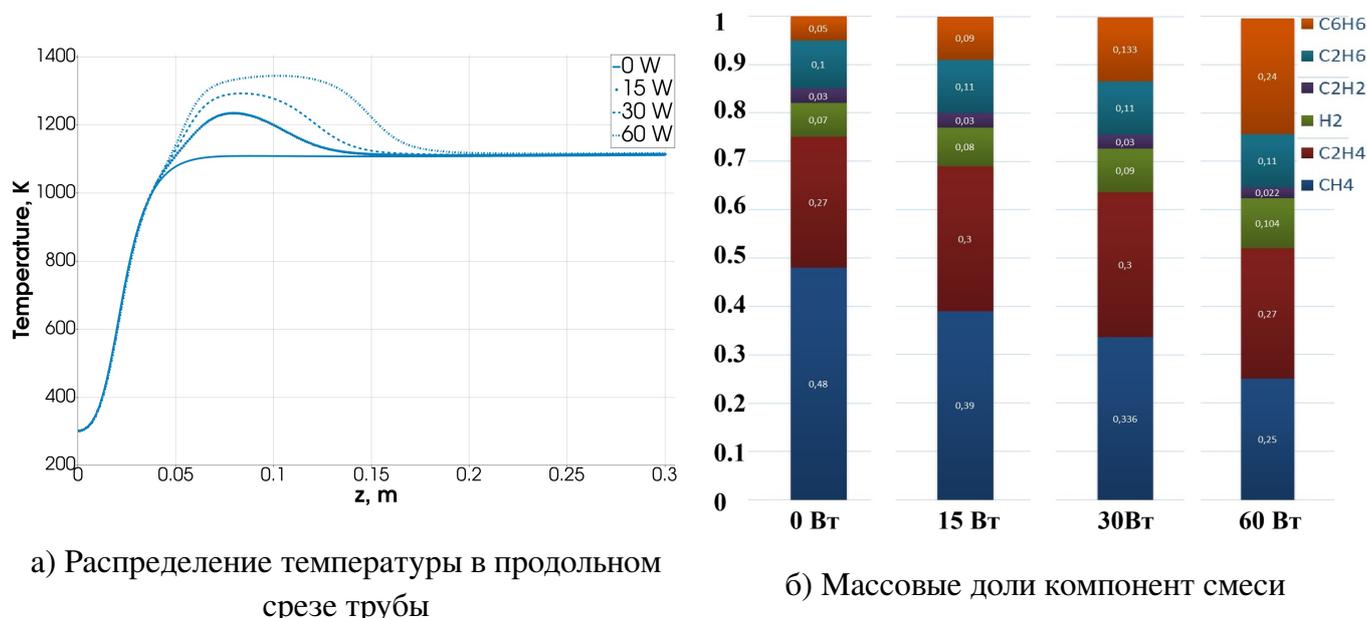
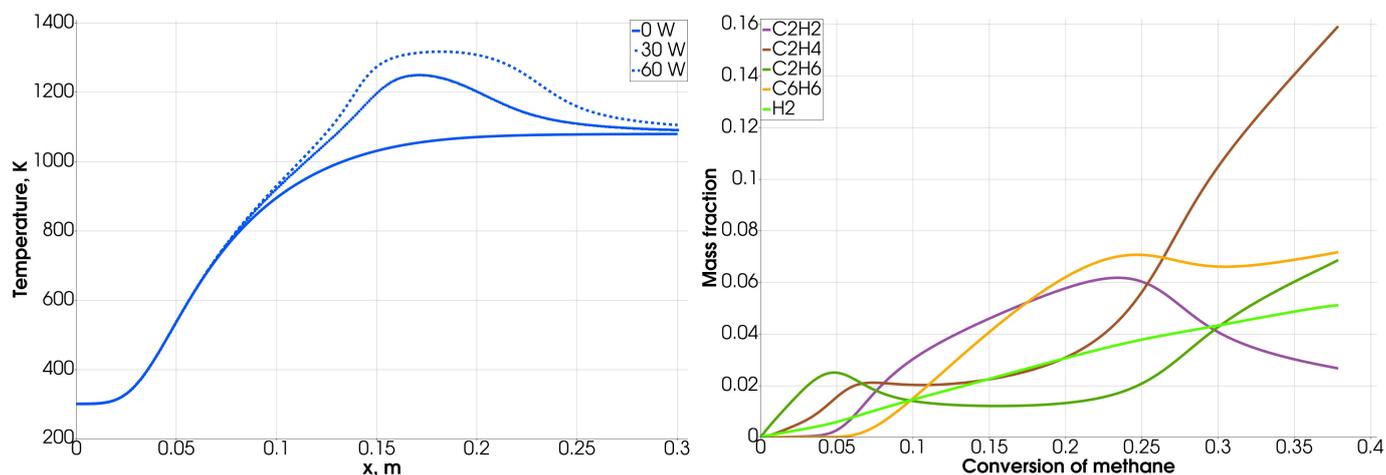


Рис. 10: Расчет для мощности излучения 0, 15, 30, 60 Вт

ем температуры из-за интенсификации химического процесса и теплоотдачи на стенку трубы. Диаграммы распределения массовых долей у основных компонент газовой смеси на выходе из трубы представлены на рис. 10,б. 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%. Можно сделать вывод, что изменение мощности и интенсивности излучения открывает возможность управления химическими реакциями в трубах с получением заранее определенных компонент смеси.

В параграфе 5.4 проводится изучение воздействия CO_2 лазерного излучения на поток метана и каталитических наночастиц в трубе среднего диаметра. Рассматривается задача, аналогичная предыдущим параграфам главы, но диаметр трубы увеличен в 2 раза и равен 0.04 м. При таких геометрических параметрах трубы радиальный тепловой поток со стенок в газопылевой смеси ограничен теплопроводностью, а прогрев среды в трубе сдвинут по течению ближе к выходу.

На рис. 11,а представлены распределения температуры по трубе вдоль ее оси для мощностей излучения 0 Вт, 30 Вт, 60 Вт, диаметр луча 12 мм. 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. Расчетная мощность, подаваемая от нагретых стенок трубы в отсутствии излучения, составляет 118.14 Вт. 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 с ростом температуры до 1315 К. Без из-

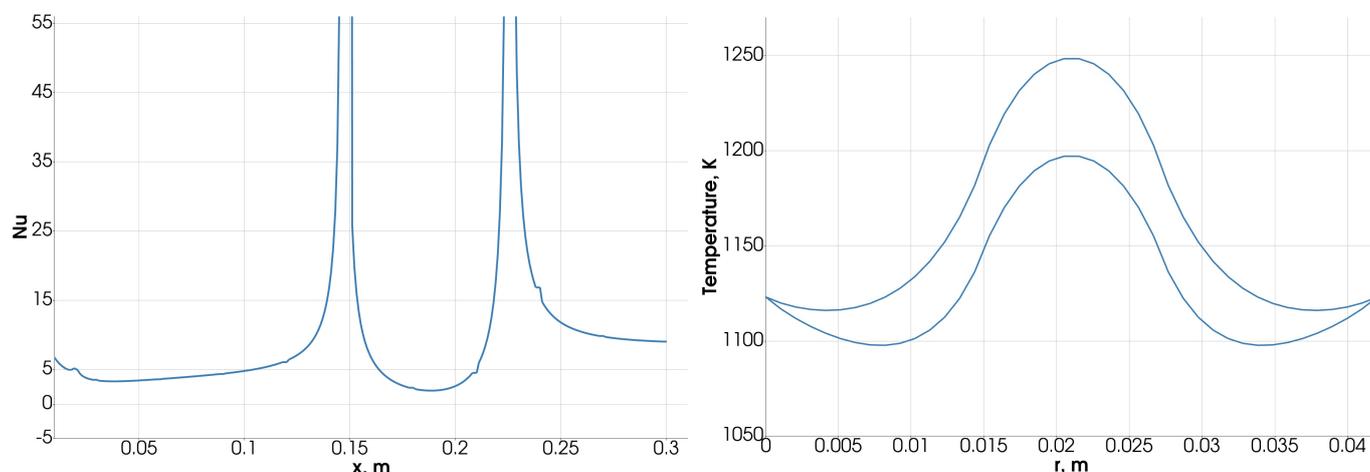


а) Температура вдоль оси трубы для мощности 0 Вт, 30 Вт, 60 Вт б) Выход основных продуктов в зависимости от конверсии метана, 60 Вт

Рис. 11: Расчет трубы среднего диаметра

лучения конверсия метана составляет 23%. При мощности 30 Вт конверсия становится равной 31%, при мощности 60 Вт – 38% с ростом массовых долей этилена, водорода и значительным повышением доли ароматических соединений (рис. 11,б).

В работе был исследован теплообмен в трубе, в которую вводится лазерное излучение мощностью 30 Вт. На рис. 12,а представлено распределение числа Нуссельта вдоль оси трубы.



а) Распределение числа Нуссельта по оси трубы

б) Температура в области начала поглощения излучения (0.15 м, 0.17 м–снизу вверх)

Рис. 12: Мощность излучения 30 Вт

Лазерное излучение, вводимое через левый торец, полностью поглощается на отрезке [0.1 м, 0.23 м] 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. 11,а) и происходит интенсификация химических реакций (рис. 11,б) с эффективным пиролизом синтезированного этана. Тепловой поток направлен от стенки трубы к оси трубы. Число Нуссельта по всей длине трубы имеет положительное значение. При координатах 0.15 м и 0.23 м поток тепла со стенок

возрастает взрывным образом (рис. 12,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. 12,б). 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.

Исследованы расходы тепловой мощности 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 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 14.75 Вт мощности, которая пошла на увеличение конверсии метана до 31% вместо 23%. В результате расчетов получено, что затраты тепловой мощности со стороны стенок на конверсию превышают аналогичные для лазерного излучения на 178% (в 3 раза) больше. Тем самым, излучение высокой интенсивности энергетически более эффективно, чем тепловая мощность со стороны стенок.

Также были рассмотрены варианты с увеличением и уменьшением мощности лазерного излучения. 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. С ростом мощности лазерного излучения наблюдается эффект снижения теплового потока со стороны стенок трубы. 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. Тем самым, около 50% лазерной мощности расходуется на реорганизацию тепловых потоков внутри трубы. На рис. 13 приведены общие удельные (на грамм превращенного метана) расходы энергии в зависимости от мощности лазерного излучения. 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. 13 дополнительная ИК-лазерная мощность снижает удельную энергию до 8.18 кДж/г.

В параграфе 5.5 приведены результаты расчетов газопылевого течения без лазерного излучения с частицами разного диаметра. Получено, что на конверсию метана в первую очередь оказывает влияние общая каталитическая поверхность наночастиц. Размер наночастиц меняет количественное распределение продуктов реакции.

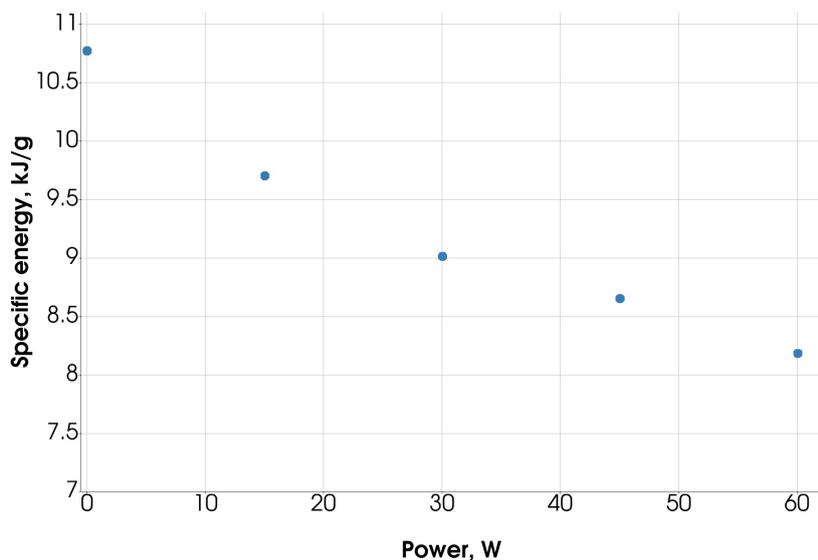


Рис. 13: Расход удельной энергии на конверсию метана в зависимости от мощности лазерного излучения

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

Геометрия реактора (рис. 14) основана на имеющейся в ИК им. Г.К. Борескова лабораторной установке³³. 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 предохранения от перегрева торцевых стенок с окнами.

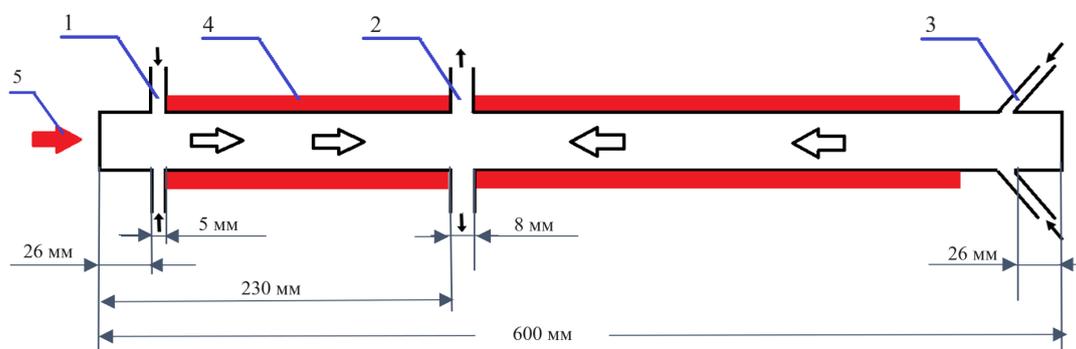


Рис. 14: Схема реактора

Рассматривались следующие условия проведения вычислительного эксперимента. В начальный момент времени реактор заполнен метаном температурой 973 К, давление

³³Снытников 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

101325 Па. На кольцеобразных 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⁻³). Энергия в реакционную зону вводится через стенки **4**, их температура 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.

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, 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.

Встречные потоки подаваемой газопылевой смеси по периметру трубы через вход **3** эффективно смешиваются и формируют ламинарный поток вдоль реактора (справа на лево). На расстоянии одного калибра трубы от входа **3** под воздействием нагрева стенок скорость принимает свои максимальные значения 11 см/с (рис. 15). 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. 15).

Максимальная концентрация частиц, в 2 раза большая концентрации на входе **3**, наблюдается на выходе **2** (рис. 16). Температура смеси в реакционной зоне близка к температуре стенок (рис. 17), что иллюстрирует условие, при котором энергии, поступающей от стенок трубы, достаточно для прогрева всей области и проведения эндотермических химических реакций. Подвод энергии посредством лазерного излучения приводит к возникновению области повышенной температуры у выхода **2**. Значения температуры достигают 1364 К (рис. 17). Лазерное излучение, поступающее в трубу слева, проходит через

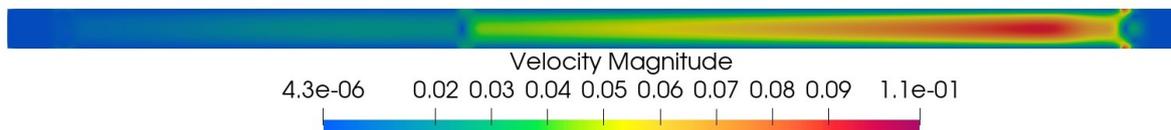


Рис. 15: Распределение скорости, м/с

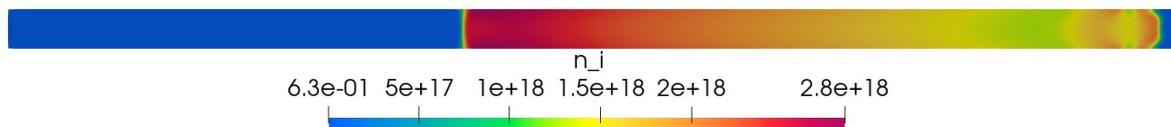
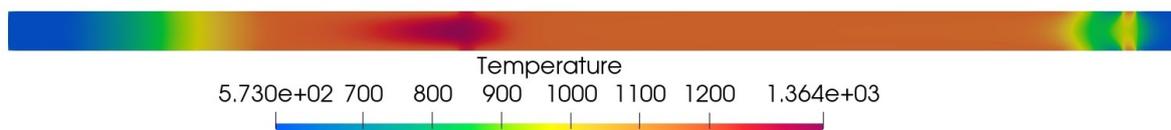
Рис. 16: Распределение наночастиц, м^{-3} 

Рис. 17: Распределение температуры, К

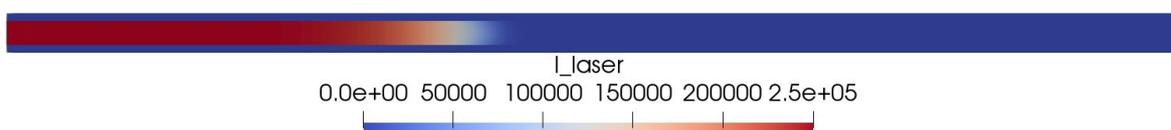
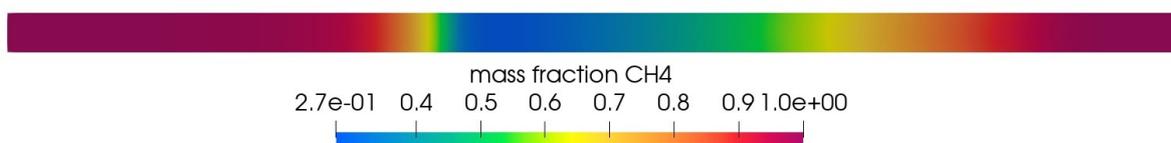
Рис. 18: Распределение интенсивности излучения, $\text{Вт}/\text{м}^2$ 

Рис. 19: Распределение массовой доли метана

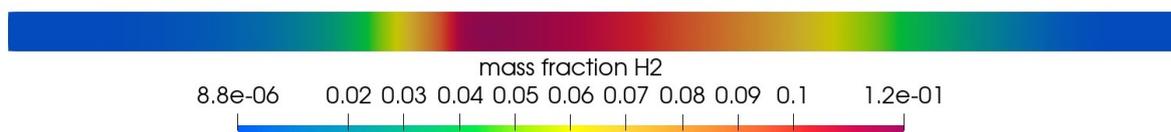


Рис. 20: Распределение массовой доли водорода

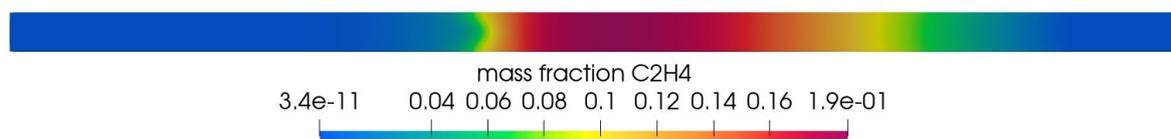


Рис. 21: Распределение массовой доли этилена

буферную зону, заполненную оптически прозрачным метаном, и поглощается в области вытекания потока наночастицами и этиленом (рис. 18).

Химические реакции запускаются на расстоянии одного калибра трубы от входа **3** за счет нагрева стенок и протекают почти по всему объему реакционной зоны с более активной конверсией метана (73%) в области выхода **2**. Максимальная конверсия метана (рис. 19) наблюдается в этой области за счет накопления в ней наночастиц, выступающих активными центрами химических реакций, и высокой температуры смеси. На рис. 19 – 21

приведены распределения основных компонент газовой смеси по трубе. Максимальные массовые доли водорода (рис. 20), ацетилена и ароматических соединений наблюдаются в области выхода **2**, именно эти продукты образуются при температуре выше 1300 К, обеспеченной вводом лазерного излучения. Массовая доля этана в этой области стремительно снижается, поскольку при таких температурах происходит его пиролиз. Максимальная доля этилена 19% (рис. 21) 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%.

По результатам вычислительных экспериментов данной работы в Институте катализа им. Г.К. Борескова был разработан эскизный проект лабораторного реактора неокислительной конверсии метана^{34,35,36}.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Математическая модель потока газопылевой среды для лазерной каталитической конверсии метана. Система уравнений описывает существенно дозвуковые течения ($M \ll 1$) 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; диффузию легких метильных радикалов CH_3 и атомов водорода H , которые инициируют конверсию метана; 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

³⁴Грант РФФ № 21-19-00429 (2021–2023гг) «Лазерная конверсия природного газа с целевым синтезом водорода и ценных углеводородов» (рук. Снытников В.Н.)

³⁵Снытников 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.

³⁶Снытников 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

решениями. По результатам вычислительных экспериментов получен второй порядок точности построенного алгоритма. Проведено моделирование процесса пиролиза этана в проточном химическом 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 физико-химических процессов.

4. Результаты моделирования газофазной конверсии метана в поле лазерного излучения:

- для получения конверсии метана около 50% температура стенок должна быть не ниже 1370 К;
- 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 получить конверсию метана 30-45% при температуре стенок 1100-1200 К.

5. 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^{-3} , 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 $6.03 \div 6.85$ при изменении чисел Рейнольдса $9.7 \div 40.6$.

6. Результаты моделирования лазерной конверсии метана в присутствии каталитических наночастиц в трубе круглого сечения. Определено, что

- воздействие CO_2 лазерного излучения может увеличить каталитическую конверсию метана в 1.5 раза;
- при мощности CO_2 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 ацетилен 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.

7. Разработана цифровая модель экспериментального лабораторного реактора с конверсией метана выше 65%, ориентированная на получение ароматических соединений, водорода, ацетилена, а также небольшие выходы этилена.

Настоящее диссертационное исследование посредством новых разработанных математических моделей и вычислительных алгоритмов вносит существенный вклад в решение проблемы математического моделирования процессов лазерной термохимии. Дальнейшее внедрение и развитие созданных математических моделей, вычислительных алгоритмов, комплексов программ и результатов вычислительных экспериментов для задач лазерной термохимии двухфазной среды газ-твердые каталитические частицы позволит разработать качественно новые технологии переработки природного газа в водород и ценные углеводороды.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК

1. Пескова Е.Е. Математическое моделирование нестационарных задач лазерной термохимии метана в присутствии каталитических наночастиц // Доклады Российской академии наук. Математика, информатика, процессы управления. 2024. Т. 517, № 1. С. 79–84 [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] (Scopus, WoS)
2. 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 (Scopus, WoS)
3. Peskova E.E., Snytnikov V.N. Computer simulation of laser radiation influence at internal flows of reactive hydrocarbons // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2024. DOI: 10.1134/S0040579524600876 (Scopus, WoS)
4. Пескова Е.Е., Язовцева О.С. Исследование применения явно-итерационной схемы к моделированию дозвуковых реагирующих газовых потоков // Журнал вычислительной математики и математической физики. 2024. Т. 64. № 2. С. 350–363 [Peskova E.E., Yazovtseva O.S. Application of the Explicitly Iterative Scheme to Simulating Subsonic Reacting

Gas Flows // Computational Mathematics and Mathematical Physics. 2024. V. 64, № 2. P. 326–339] (Scopus, WoS)

5. 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.

6. 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.

7. 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. Т. 31, № 3. С. 278–286. (WoS)

8. Lashina E.A., Peskova E.E., Snytnikov V.N. Mathematical modeling of the homogeneous-heterogeneous non-oxidative CH₄ conversion: the role of gas-phase H or CH₃ // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2023. Vol. 136. P. 1775–1789. (Scopus)

9. Снытников В.Н., Пескова Е.Е., Стояновская О.П. Модель двухтемпературной среды газ-твердые наночастицы с лазерным пиролизом метана // Математическое моделирование. 2023. Т. 35, № 4. С. 24–50 [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] (Scopus)

10. Губайдуллин И.М., Жалнин Р.В., Масягин В.Ф., Пескова Е.Е., Тишкин В.Ф. Численное моделирование пиролиза пропана в проточном химическом реакторе под воздействием постоянного внешнего нагрева // Математическое моделирование. 2020. Т. 32. № 9. С. 119–130 [Gubaydullin I.M., Zhalnin R.V., Masyagin V.F., Peskova E.E., Tishkin V.F. Simulation of Propane Pyrolysis in a Flow-Through Chemical Reactor under Constant External Heating // Mathematical Models and Computer Simulations. 2021. 13. P. 437–444] (Scopus)

11. 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. (WoS)

12. 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.

13. 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. (Scopus, WoS)

Публикации, индексируемые в международных базах данных

14. Peskova E.E. Numerical modeling of subsonic axisymmetric reacting gas flows // Journal of Physics: Conference Series. 2021. V. 2057, Iss. 1. 12071. P. 1–6. (Scopus)

15. 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. (Scopus)

16. 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. V. 1914, P. 112–121. (Scopus)

Свидетельства о регистрации программы для ЭВМ

17. 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.

18. 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.