

ГУБАЙДУЛЛИН И. М., ПЕСКОВА Е. Е., ЯЗОВЦЕВА О. С.

**МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДИНАМИКИ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ГАЗА
НА ПРИМЕРЕ БРУТТО-РЕАКЦИИ ПИРОЛИЗА ЭТАНА**

Аннотация. В работе описана модель течений химически активного газа. Математическая модель построена на примере брутто-реакции пиролиза этана.

Ключевые слова: уравнения Навье-Стокса, уравнения Аррениуса, химическая кинетика, пиролиз этана.

GUBAIDULLIN I. M., PESKOVA E. E., YAZOVTSEVA O. S.

**MATHEMATICAL MODEL OF MULTICOMPONENT GAS DYNAMICS
BASED ON ETHANE PYROLYSIS BRUTTO-REACTION**

Abstract. The paper describes a mathematical model of gas flows with chemical reactions. The model is based on the ethane pyrolysis brutto-reaction.

Keywords: Navier-Stokes equations, Arrhenius equations, chemical kinetics, ethane pyrolysis.

Введение. Впервые численное моделирование трехмерной динамики газового потока пиролиза этана и пропана в программном пакете ANSYS Fluent с использованием компактной кинетической модели проведено в работах [1; 3]. Но результаты численных расчетов и экспериментальные исследования по конверсии пропана хорошо согласуются не при всех температурах проведения реакции. С целью адекватного описания процесса динамики химически активного газа при любых температурах нами начата разработка отечественного программного комплекса, который позволит изучить пиролиз легких углеводородов в условиях, труднореализуемых экспериментально. Такие процессы носят сложный нелинейный характер и описываются системой уравнений Навье-Стокса, дополненной уравнениями неразрывности для каждой компоненты газа.

В настоящей статье построена математическая модель для расчета газодинамических параметров брутто-реакции пиролиза этана.

1. Математическая модель. Математическая модель представляет собой уравнения неразрывности, сохранения импульса, сохранения энергии, дополненные уравнениями неразрывности для каждой компоненты газа [4; 5]:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) &= 0, \\
\frac{\partial(\rho \vec{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \otimes \vec{v}) + \nabla p &= 0, \\
\frac{\partial(\rho E)}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{v}(\rho E + p)) + \vec{q} &= S_h, \\
\frac{\partial(\rho Y_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{v} \rho Y_i) + \nabla \cdot \vec{J}_i &= R_i.
\end{aligned} \tag{1}$$

Уравнение состояния смеси идеальных газов имеет вид:

$$p = \rho R T \sum_j (Y_j / M_{wj}) \tag{2}$$

Начальные условия задают состояние рассматриваемого объекта в начальный момент времени:

$$\begin{aligned}
\rho(x, t_0) &= \rho_0, \quad \vec{v}(x, t_0) = (u(x, t_0), v(x, t_0), w(x, t_0))^T, \quad p(x, t_0) = p_0, \quad T(x, t_0) = T_0, \\
Y(x, t_0) &= Y_0.
\end{aligned}$$

Граничные условия задают состояние газа на границе рассматриваемой области. Это могут быть условия свободного вытекания или вытекания, непротекания.

Здесь ρ – плотность газа ($\text{кг}/\text{м}^3$), \vec{v} – скорость газа ($\text{м}/\text{с}$), p – давление (Па), ρE – полная энергия в единице объема ($\text{Дж}/\text{м}^3$), $h_j = \int_{T_{ref}}^T c_{pj} dT$ – энтальпия ($\text{Дж}/\text{кг}$), c_{pj} –

удельная теплоемкость вещества j ($\text{Дж}/(\text{К} \cdot \text{кг})$), $S_h = -\sum_j \frac{h_j}{M_{wj}} R_j$ – нагрев (охлаждение) в

результате химической реакции и внешних воздействий ($\text{Дж}/(\text{с} \cdot \text{м}^3)$), Y_i – локальная

массовая доля вещества i , $R_i = M_{wi} \sum_{r=1}^N \hat{R}_{ir}$ – объемная скорость образования вещества i

($\text{кг}/(\text{с} \cdot \text{м}^3)$), \hat{R}_{ir} – молярный коэффициент Аррениуса образования (расхода) вещества i в

ходе реакции r ($1/(\text{с} \cdot \text{м}^3)$), M_{wi} – молекулярная масса вещества i (кг), R – универсальная

газовая постоянная ($\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$), T – температура (К).

В уравнениях неразрывности для каждой компоненты газа величина \vec{J}_i – вектор плотности потока массы i -ой компоненты смеси. В задачах, где бародиффузией и термодиффузией можно пренебречь, он определяется следующим выражением [5, 6]:

$$\vec{J}_j = -\rho D_{im} \nabla Y_j. \tag{3}$$

Здесь D_{im} – коэффициент диффузии вещества i в вещество j ($\text{м}^2/\text{с}$), для нахождения которого широко используется следующая формула [2]:

$$D_{im} = \frac{\sum_{k=1}^N x_k M_{wk}}{(1/\sum_{k=1}^N Y_k/M_{wk}) \cdot \sum_{k=1, k \neq i}^N x_k/D_{ik}}. \quad (4)$$

Здесь X_k – мольная концентрация k -ой компоненты газа, D_{ik} – бинарный коэффициент диффузии для i -го и k -го компонента (m^2/c):

$$D_{ik} = (2.628 \times 10^{-7}) \frac{\left[T^3 \left(\frac{1}{M_{wi}} + \frac{1}{M_{wj}} \right) \right]^{0,5}}{p \times (0,5(\sigma_i + \sigma_j))^2 \times \Omega_D}$$

Ω_D – интеграл диффузионных столкновений [4]:

$$\Omega_D = \frac{1,06036}{T_D^* 0,1651} + \frac{0,1930}{\exp(0,47635 T_D^*)} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996 T_D^*)} + \frac{1,76474}{\exp(3,89411 T_D^*)},$$

$$T_D^* = \frac{T}{\sqrt{\left(\frac{\varepsilon}{k_b} \right)_i \left(\frac{\varepsilon}{k_b} \right)_j}}; \left(\frac{\varepsilon}{k_b} \right)_j - \text{параметры Леннарда-Джонса [5]}$$

Вектор плотности потока энергии \vec{q} для многокомпонентной смеси определяется выражением [5; 6]:

$$\vec{q} = -\chi \nabla T - \sum_i h_i \rho D_{im} \nabla Y_j. \quad (5)$$

Здесь χ – коэффициент теплопроводности смеси: $\chi = \sum_{i=1}^N X_i \chi_i$

Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры потока можно определить по формуле Сазерленда:

$$\chi_i = \chi_{0i} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \frac{T_0 + T_S}{T + T_S}, \quad (6)$$

где χ_{0i} – коэффициент теплопроводности при температуре T_0 , T_S – постоянная Сазерленда.

Для каждого компонента смеси энтальпия h_i рассчитывается по следующей формуле:

$$h_i = \int_{T_0}^T C_{pi}(T) dT + h_i^0. \quad (7)$$

Здесь h_i^0 – энтальпия образования i -ой компоненты при температуре T_0 , $C_{pi}(T)$ – удельная теплоемкость i -ой компоненты при постоянном давлении, для вычисления которых используется полиномиальная аппроксимация [4].

2. Разностная схема. Будем рассматривать двумерную постановку задачи. В векторной форме уравнения Навье-Стокса, дополненные уравнениями неразрывности для компонент, можно представить в виде:

$$\frac{\partial U}{\partial t} + \frac{\partial(F^{(1)}(U) - H^{(1)}(U))}{\partial x} + \frac{\partial(F^{(2)}(U) - H^{(2)}(U))}{\partial y} = Q. \quad (8)$$

Здесь $F(U) = (F^{(1)}(U), F^{(2)}(U))^T$ – конвективные члены в системе (1), $H(U) = (H^{(1)}(U), H^{(2)}(U))^T$ – диффузионные члены в системе (1), Q – источник.

$$U = \begin{pmatrix} \rho \\ \rho u \\ \rho v \\ \rho E \\ \rho Y_i \end{pmatrix}; F^{(1)}(U) = \begin{pmatrix} \rho u \\ \rho u^2 + p \\ \rho uv \\ (\rho E + p)u \\ \rho u Y_i \end{pmatrix}; F^{(2)}(U) = \begin{pmatrix} \rho v \\ \rho uv \\ \rho v^2 + p \\ (\rho E + p)v \\ \rho v Y_i \end{pmatrix};$$

$$H^{(1)}(U) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \chi \frac{\partial T}{\partial x} + \sum_j h_j \rho D_{mj} \frac{\partial Y_j}{\partial x} \\ \rho D_{mi} \frac{\partial Y_i}{\partial x} \end{pmatrix}; H^{(2)}(U) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \chi \frac{\partial T}{\partial y} + \sum_j h_j \rho D_{mj} \frac{\partial Y_j}{\partial y} \\ \rho D_{mi} \frac{\partial Y_i}{\partial y} \end{pmatrix}, Q = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ S_h \\ R_i \end{pmatrix}.$$

Для построения разностной схемы введем дискретную сетку, равномерную по каждому направлению. Для аппроксимации системы уравнений газовой динамики используем следующую разностную схему:

$$\frac{dU_{ij}}{dt} + \frac{F_{i+1/2j}^{(1)} - F_{i-1/2j}^{(1)}}{h_x} + \frac{F_{ij+1/2}^{(2)} - F_{ij-1/2}^{(2)}}{h_y} - \left(\frac{H_{i+1/2j}^{(1)} - H_{i-1/2j}^{(1)}}{h_x} + \frac{H_{ij+1/2}^{(2)} - H_{ij-1/2}^{(2)}}{h_y} \right) = Q_{ij}.$$

Здесь $F_{i+1/2j}^{(1)}, F_{ij+1/2}^{(2)}$ – дискретные потоки, значения которых находятся по схеме Лакса-Фридрикса:

$$F_{i+1/2}^{(m)} = \frac{1}{2} \left[(F^{(m)}(U_{i+1/2}^+) + (F^{(m)}(U_{i+1/2}^-)) - \alpha_m (U_{i+1/2}^+ - U_{i+1/2}^-) \right], m = 1, 2 \quad (9)$$

$$\alpha_1 = \max(|u_{ij}| + \sqrt{\frac{\mathcal{P}_{ij}}{\rho_{ij}}}; |u_{i+1,j}| + \sqrt{\frac{\mathcal{P}_{i+1,j}}{\rho_{i+1,j}}}),$$

$$\alpha_2 = \max(|u_{ij}| + \sqrt{\frac{\mathcal{P}_{ij}}{\rho_{ij}}}; |u_{i,j+1}| + \sqrt{\frac{\mathcal{P}_{i,j+1}}{\rho_{i,j+1}}}).$$
(10)

Здесь $U_{i+1/2j}^+$, $U_{ij+1/2}^+$ – “левые” и” правые” значения вектора U на грани между i и $i+1$ ячейками и j и $j+1$ ячейками соответственно. Алгоритм вычисления этих значений с высоким порядком точности предложен в [8].

3. Модель химической реакции пиролиза этана. Расчет газодинамических параметров будем проводить на примере брутто-реакции пиролиза этана. В таблице приведена схема реакции, предэкспоненциальный множитель A_i и энергия активации E_i для каждой стадии:

Таблица 1

Схема реакции

Стадия	$A_i, 1/c$	$E_i, Дж/(кг \cdot моль)$
$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$	1,08E+16	2,5E+08
$2C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + 2CH_4$	3,16E+16	2,7E+08

Последовательность химических превращений и соответствующие кинетические уравнения для реакции запишем следующим образом:

Таблица 2

Кинетические уравнения

$A_1 \rightarrow A_2 + A_3$	$w_1 = k_1 C_1$
$2A_1 \rightarrow A_2 + 2A_4$	$w_2 = k_2 C_1^2$

Здесь $A_1 = [C_2H_6]$, $A_2 = [C_2H_4]$, $A_3 = [H_2]$, $A_4 = [CH_4]$, $C_i = \rho Y_i / M_{wi}$, k_j – константа скорости j -ой прямой стадии, размерности: $k_1 = [1/c]$, $k_2 = [л/(моль \cdot c)]$.

Зависимость константы скорости стадии от температуры выражается из уравнения Аррениуса [9]:

$$k_i = A_i e^{\left(-\frac{E_i}{RT}\right)}.$$
(11)

Объемную скорость образования вещества i определяем из соотношения:

$$R_i = M_{wi} \sum_{r=1}^N \nu_{ir} w_r. \text{ Здесь } \nu_{ir} - \text{ стехиометрические коэффициенты компонента } i \text{ в реакции } r$$

Для такого механизма пиролиза этана нагрев или охлаждение в результате химических реакций рассчитывается следующим образом [4]:

$$S_h = -\left(\frac{h_{C_2H_6}^0}{M_{w,C_2H_6}} R_{C_2H_6} + \frac{h_{C_2H_4}^0}{M_{w,C_2H_4}} R_{C_2H_4} + \frac{h_{H_2}^0}{M_{w,H_2}} R_{H_2} + \frac{h_{CH_4}^0}{M_{w,CH_4}} R_{CH_4} \right).$$

Заключение. В работе построена математическая модель для решения задач газовой динамики с учетом химических реакций. Модель предназначена для описания двумерной динамики реагирующего газа с учетом теплообменных и диффузионных процессов, а также химических реакций пиролиза этана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nurislamova L. F., Gubaidullin I. M., Novichkova A. V., Stoyanovskaya O. P, Stadnichenko O. A., Snytnikov V. N. 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, No. 2. – P. 143–154.
2. Нурисламова Л. Ф. Разработка компактной кинетической модели пиролиза пропана методами анализа чувствительности: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Уфа: Башкирский государственный университет, 2015. – 22 с.
3. Губайдуллин И. М., Маничев В. Б., Нурисламова Л. Ф. Редуктивный подход при моделировании сложных задач химической кинетики // Журнал Средневолжского математического общества. – 2012. – Т. 14, № 4. – С. 26–33.
4. Стадниченко О. А., Снытников В. Н., Снытников В. Н. Математическое моделирование потоков многокомпонентного газа с энергоемкими химическими процессами на примере пиролиза этана // Вычислительные методы и программирование. – 2014. – Т. 15. – С. 658–668.
5. Саразов А. В., Зеленский Д. К., Корчажкин Д. А., Никитин В. Ф. Математическое моделирование потоков многокомпонентного газа с энергоемкими химическими процессами на примере пиролиза этана // Тезисы докладов XIV Международной конференции "Супервычисления и математическое моделирование". – Саров, 2012. – С. 513–520.
6. Борисов В. Е. и др. Программный комплекс TCS 3D: математическая модель // Препринты ИПМ им. М. В. Келдыша. – 2015. – № 6. – С. 1–20.

7. Poling B. E., Prausnitz J. M., O'Connell J. P. The properties of gases and liquids. – New York: McGraw-Hill, 2001. – 768 p.
8. Жалнин Р. В. О построении параллельного вычислительного алгоритма для прямого численного моделирования сложных газодинамических течений // Журнал Средневолжского математического общества. – 2008. – Т. 10, № 1. – С. 137–146.
9. Штиллер В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика. – М.: Мир, 2000. – 176 с.