

УДК 532.517.2:536.24

Исследование ламинарных течений химически активной газопылевой среды в круглой трубе*

Е.Е. Пескова¹, В.Н. Снытников²

¹*Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск*

²*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

E-mails: e.e.peskova@math.mrsu.ru; snyt@catalysis.ru

С помощью численных экспериментов детально изучены ламинарные течения газопылевой среды с химическими реакциями в осесимметричной трубе. Исследование проведено для неокислительных реакций каталитического синтеза углеводородов из метана. Горячие стенки трубы прогревают двухфазный поток метана и каталитических наночастиц. Нагрев этого потока обеспечивает эндотермическую конверсию метана в углеводороды и водород. Показано, что наличие каталитических наночастиц в трубе, активирующих гетерогенно-гомогенные реакции, приводит к значительному отклонению течения двухфазной среды от течения Пуазейля однокомпонентного газа в силу изменения объема среды и ее вязкости. Исследовано изменение теплового режима по длине трубы при изменении теплопроводности реакционной среды. Проведены расчеты для различных значений температуры стенок, концентраций частиц, скорости ламинарного потока и прочих параметров. Найдено, что на скорость среды, распределение газовых компонент по объему и на выходе из трубы наиболее сильно влияют энергия активации метана на поверхности каталитических наночастиц, диаметр частиц и их концентрация.

Ключевые слова: математическое моделирование, дозвуковые потоки, двухфазная среда, химические реакции, тепловой поток.

Введение

Изучение физико-химических процессов в ламинарном потоке в трубах различного сечения составляет одну из ключевых задач гидрогазодинамики [1, 2]. Решения этих задач лежат в основе использования жидкостей и газов в современной науке и технике. Общеизвестно решение задачи о течении вязкой несжимаемой жидкости в прямой трубе круглого сечения. Этим решением является параболический профиль скорости Пуазейля. Уравнения гидродинамики для такого течения позволяют найти аналитическую зависимость между расходом жидкости и разностью давлений на концах трубы, диаметром трубы и вязкостью среды [1]. Под действием сил вязкого трения профиль скорости

* Работа Снытникова В.Н. выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках госзадания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0033).

Пуазейля устанавливается в трубе по мере удаления потока от входного сечения, если начальная скорость течения постоянна [3]. Для течений Пуазейля в круглой трубе с заданной температурой стенок были исследованы процессы теплоотдачи между твердой стенкой и жидкостью [4] и найдены аналитические выражения для распределения температуры по сечению трубы [1, 2]. Результаты по теплообмену для стационарного ламинарного течения в прямоугольном канале приведены в работе [5].

На практике исследуемые потоки часто представлены в виде многокомпонентных смесей веществ с различной молекулярной массой. В этих случаях необходимо детально исследовать массообмен, который возникает по причине конвекции и диффузии. Большой интерес представляют течения с химическими реакциями, с изменением компонентного состава смеси и с его перераспределением, которое может менять теплопроводность реакционной среды [4]. Течения химически активных сред часто сопровождаются выделением или поглощением энергии, что значительно влияет на характер течения и накладывает новые условия на количественное исследование процессов тепломассопереноса. Для задач химических технологий процессы химической газодинамики подробно рассматривались во многих работах, в частности в книге Франк – Каменецкого [6], включая их количественное описание в условиях значительного тепловыделения для задач теории горения. Дальнейшее усложнение задач ламинарных дозвуковых течений многокомпонентной среды потребовало для своего решения привлечения методов численного моделирования.

Построение математических моделей и численных схем для решения задач дозвуковых ламинарных потоков обсуждалось в работах [7, 8]. 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. Вычислительные алгоритмы для исследования дозвуковых многокомпонентных потоков с химическими экзотермическими реакциями и результаты численного моделирования окислительных процессов в среде с узкими зонами горения были представлены в публикациях [9]–[12]. В работе [13] был разработан численный алгоритм для дозвуковых течений многокомпонентных смесей в условиях больших диффузионных длин у радикалов, высокого энергопоглощения и значительного изменения объема в ходе химических реакций. Компактная кинетическая схема радикальных цепных реакций в метан-этановых смесях, пригодная для использования в газодинамических расчетах, была предложена авторами [14]. Там же было показано, что оценки релаксации начальных распределений скорости на входе в трубу к параболическому профилю, основанные на аналитических решениях [3], могут также применяться и к химически активным смесям газов с эндотермическими реакциями. В указанных работах процессы тепло- и массопереноса исследовались для однофазных сред, при этом гетерогенной составляющей, как правило, служит каталитически инертная стенка области. В работе [15] были созданы математическая модель и численный алгоритм для двухфазных газопылевых сред, в которых реакции запускались на каталитически активных наночастицах с дальнейшим их выходом в газовую фазу посредством активных радикалов.

В работе [16] была показана возможность низкотемпературного разложения метана на наночастицах в одномерной постановке задачи с применением кинетической схемы гетерогенно-гомогенных реакций конверсии метана. В этой математической модели принималось, что диаметр частиц не превышает длину свободного пробега

молекул газа, а расстояние между частицами на порядки превышает их диаметры. Для такой двухфазной среды можно пренебречь гравитационным осаждением частиц [17], а также эффектами, связанными с отскочившими от твердых стенок частицами [18]. Тем самым наночастицы рассматриваются как еще одна компонента газа. Они имеют свою температуру, которая не связана с поступательной динамикой частиц. Времена скоростной и тепловой релаксаций при этих условиях много меньше характерного времени движения газопылевой смеси на расчетной длине [15]. Это позволяет пренебречь разницей между скоростями газовых и пылевых частиц, которая составляет менее тысячной доли процента. Однако на внутреннюю температуру частиц влияют экзо- и эндотермические химические реакции на их поверхности. Скорость этих реакций зависит от температуры самих частиц, что вызывает необходимость рассмотрения многотемпературной модели газопылевой среды. В исследовании [16] также приводились примеры существования одно- и двухтемпературных режимов в подобных средах.

Цель настоящей работы заключается в изучении ламинарного двухфазного потока метана и каталитических наночастиц в прямой обогреваемой трубе круглого сечения в условиях изменения объема и числа компонент среды с появлением радикалов, непредельных углеводородов и водорода в гетерогенно-гомогенных химических реакциях. Большой интерес представляет изменение режима теплообмена на поверхности круглой прямой трубы при протекании эндотермической конверсии метана с изменением коэффициента теплопроводности среды из-за увеличения доли водорода в смеси.

Математическая модель

Для исследования двухфазных газопылевых сред используется система уравнений Навье–Стокса в приближении малых чисел Маха [9], расширенная на систему уравнений вязкой газопылевой двухфазной среды с учетом химических реакций [15]:

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

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

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

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\rho_g h_g + \sum_i \rho_i h_i \right) + \nabla \cdot \left(\left(\rho_g h_g + \sum_i \rho_i h_i \right) \vec{v} \right) = -\nabla \cdot \vec{q} - \sum_i 4\pi s_i^2 n_i \sigma (T_i^4 - T_g^4), \quad (4)$$

$$S \equiv \nabla \cdot \vec{v} = \frac{1}{\rho_g C_p T_g} \left(-\sum_{i=1}^N \rho_i \frac{C_p (T_g - T_i)}{\zeta_i} \right) +$$

$$+ \frac{1}{\rho_g C_p T_g} \left(\nabla \cdot \lambda \nabla T_g + \sum_m \rho_g D_{m,\text{mix}} \nabla Y_m \nabla h_m \right) + \frac{1}{\rho_g} \sum_m \frac{M_w}{M_{wm}} (\nabla \cdot \rho_g D_{m,\text{mix}} \nabla Y_m). \quad (5)$$

Система уравнений включает уравнения переноса массы компонент газовой смеси (1) и пылевых частиц (2), уравнение для импульса (3), уравнение для энтальпии газа и частиц (4). Условие на дивергенцию вектора скорости (5) и уравнение переноса импульса (3) определяют динамическую составляющую давления $\pi = p_g - p_0$, где p_g — давление газа,

p_0 — давление, постоянное в области $|\pi| \ll p_0$. В уравнениях ρ_g — плотность газовой смеси, Y_m — массовая доля компоненты газа, M — количество компонент в газовой смеси, \bar{j}_m — вектор диффузионного потока, R_m — скорость образования или расхода m -ной компоненты смеси, \bar{v} — скорость потока газа и частиц, ρ_i — плотность частицы, N — количество фракций частиц, $\rho = \rho_g + \sum_{i=1}^N \rho_i$ — суммарная плотность газа и частиц, $\bar{\tau}$ — тензор вязких напряжений, h_g — энтальпия газа, h_i — энтальпия каждой фракции частиц, \bar{q} — вектор потока тепла, n_i — концентрация частиц пылевой фракции, T_g — температура газа, T_i — температура частиц пылевой фракции, s_i — радиус частицы, σ — постоянная Стефана – Больцмана, $\bar{\zeta} = \frac{zm_i C_{DV} (\gamma - 1) T_g}{a \pi s_i^2 p_g c_t (\gamma + 1)}$ — время тепловой релаксации частицы в среде, m_i — масса частицы, C_{DV} — теплоемкость вещества частиц при постоянном объеме, γ — показатель адиабаты газовой смеси, a — коэффициент accommodations, c_t — средняя тепловая скорость молекул газа.

Для термодинамической части давления p_0 можно записать уравнение состояния газовой смеси:

$$p_0 = \rho_g R T_g \sum_m \frac{Y_m}{M_{wm}}, \quad (6)$$

здесь M_{wm} — молекулярная масса m -ой компоненты смеси. Модель также необходимо дополнить выражениями для вектора диффузионного потока, вектора потока тепла для смеси, тензора вязких напряжений:

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

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

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

Коэффициенты диффузии $D_{m,\text{mix}}$, теплопроводности λ , вязкости μ являются функциями, зависящими нелинейно от температуры и концентраций компонент смеси.

Скорость образования или расхода компоненты смеси определяется суммированием по всем реакциям:

$$R_m = M_{wm} \sum_{n=1}^N v_{nm} w_n, \quad (10)$$

здесь v_{nm} — стехиометрические коэффициенты m -ой компоненты в стадии реакции k , w_k — скорость k -ой стадии. Для конверсии метана двухтемпературная кинетическая схема радикальных цепных реакций включает 40 элементарных стадий и 15 компонент газовой смеси [16].

Энтальпия газовой смеси и энтальпия частиц твердой фазы определяются из выражений:

$$h_g(T_g, Y_m) = \sum_m Y_m h_m(T_g), \quad h_m(T_g) = \int_{T_{\text{ref}}}^{T_g} C_{pm}(T_g) dT_g + h_m^0, \quad (11)$$

$$h_i(T_i) = C_{DV}T_i, \quad (12)$$

здесь h_0 — энтальпия образования каждой компоненты газа, $T_{\text{ref}} = 293,15$ К, $C_{pm}(T_g)$ — удельная теплоемкость каждой компоненты смеси при постоянном давлении.

Для определения температуры частиц используется выражение [19]

$$\frac{dT_i}{dt} = \frac{1}{m_i C_{DV}} \left(-4\pi s_i^2 \sigma (T_i^4 - T_g^4) - a\pi \frac{s_i^2}{2} p_g c_t \frac{\gamma+1}{\gamma-1} \left(\frac{T_i}{T_g} - 1 \right) - Q \cdot R \right), \quad (13)$$

здесь Q — тепловой эффект реакции, R — число превращений в единицу времени.

Система уравнений (1)–(5) дополняется начальными и граничными условиями. В качестве начальных условий принимаются концентрации газовых компонент Y_m^0 , концентрации частиц n_i^0 , температура газа T_g^0 , температура частиц T_i^0 , давление p^0 , скорость потока \bar{v}^0 . В качестве граничных условий рассматриваются условия втекания потока $(Y_m^{\text{in}}, n_i^{\text{in}}, T_g^{\text{in}}, T_i^{\text{in}}, p^{\text{in}}, \bar{v}^{\text{in}})$, условия вытекания (p^{out}) и условия прилипания ($T_g^{\text{bound}}, \bar{v} = 0$).

В расчетах осесимметричного течения газопылевой среды в цилиндрической системе координат применяются двумерные сетки прямоугольников. Вычислительный алгоритм построен с использованием метода расщепления по физическим процессам. Он подробно описывался в работе [13]. В рамках одного шага интегрирования по времени последовательно выполняются следующие этапы:

- расчет энтальпии твердых частиц и температуры (уравнения (12), (13));
- решение системы уравнений химической кинетики;
- расчет системы уравнений (1)–(4) и нахождение газодинамических параметров и концентраций веществ;
- нахождение из суммарной энтальпии газа частиц энтальпии и температуры газа;
- нахождение динамической составляющей давления и коррекция вектора скорости.

Газопылевое течение в трубе с химическими реакциями

Рассмотрим результаты расчетов дозвукового течения двухфазной среды метана и наночастиц пыли в прямой трубе круглого сечения. Обогреваемые стенки трубы обеспечивают энергией эндотермическую конверсию метана. Химические процессы в нагретой среде рассчитываются по кинетической схеме связанных между собой гетерогенных и гомогенных реакций, которая была создана для диапазона температур 900–1400 К [16]. Схема включает в себя стадии, протекающие в газовой фазе и на твердых поверхностях. Одна из брутто-реакций, отвечающих за увеличение объема среды, может быть записана как $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2$. На поверхности каталитических наночастиц имеет место реакция $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$ с вылетом радикалов в газовую фазу. Энергия активации этой реакции является параметром задачи. Она определяется веществом частиц, природой и числом активных центров на их поверхности. Численные коэффициенты в кинетической схеме определяют жесткую систему обыкновенных дифференциальных уравнений.

Длина расчетной области определена как 0,3 м, диаметр равен 0,02 м, количество расчетных ячеек — 3000, давление — 1 атмосфера, начальная температура газа и частиц — 1073 К. Начальный состав газа — 100 % CH_4 , температура стенок трубы — 1123 К. Зададим

расход газа и частиц на входе через левый торец равным 60 л/ч, значение температуры — 300 К; здесь состав газа — 100 % CH_4 , концентрация частиц — 10^{19} м^{-3} , радиус частиц — $s_i = 5 \cdot 10^{-9} \text{ м}$, их плотность — $3,95 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$, так что масса частицы $m_i = 2,07 \cdot 10^{-21} \text{ кг}$. Энергия активации метана на частицах задается равной 140 кДж/моль, коэффициент accommodation — 0,0015. На правом торце трубы задается условие вытекания потока.

Поскольку коэффициент температуропроводности метана при заданных условиях $\approx 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$, то за 1 секунду газ в поперечном сечении прогреется на расстояние $\approx 0,01 \text{ м}$ от стенок трубы. Среднее время прохождения молекулы газа по трубе длиной 0,3 м с заданным расходом $\approx 1,5 \text{ с}$. Следовательно, в трубе с радиусом 0,01 м газовая смесь будет полностью прогрета за счет энергии, подаваемой со стенок.

На рис. 1 представлены распределения наночастиц, скорости, температуры и массовых долей компонент смеси для установившегося течения. Слева в трубу втекают холодный газ и частицы. Концентрация частиц (рис. 1a) отвечает изменению скорости газа по длине трубы с ускорением и замедлением потока (рис. 1b). На расстоянии свыше двух калибров трубы тепловой поток от стенок (рис. 1c) прогревает среду и запускаются химические реакции на наночастицах и в газовой фазе, вследствие чего наблюдается значительное ускорение потока (рис. 1b). Оставаясь параболическим в радиальном направлении по длине трубы, поток испытывает торможение с уменьшением скорости примерно в два раза к выходу из трубы. Такое падение скорости объясняется существенным увеличением силы трения между стенками и более плотной, чем газовая, газопылевой средой. Этим рассматриваемое течение в трубе отличается от течения Пуазейля, для которого скорость не меняется по длине трубы. Температура газопылевой смеси (рис. 1c) на расстоянии примерно двух калибров трубы становится близкой к температуре стенок, а ее градиент по радиусу обеспечивает необходимый поток энергии для эндотермической конверсии метана. Повышенная температура смеси в пристеночной области дает увеличенное содержание водородного радикала (рис. 1d), количество которого продолжает нарастать по длине трубы. В целом в трубе интенсивно протекают гетерогенно-гомогенные реакции, что видно по распределению атома водорода (рис. 1d). По длине трубы наблюдается значительное перераспределение компонентного состава (рис. 1e, 1f) с выравниванием по радиусу массовых долей к выходу трубы. Для заданных параметров расчета конверсия метана на выходе составляет примерно 52 %, массовая доля этилена — 27 %.

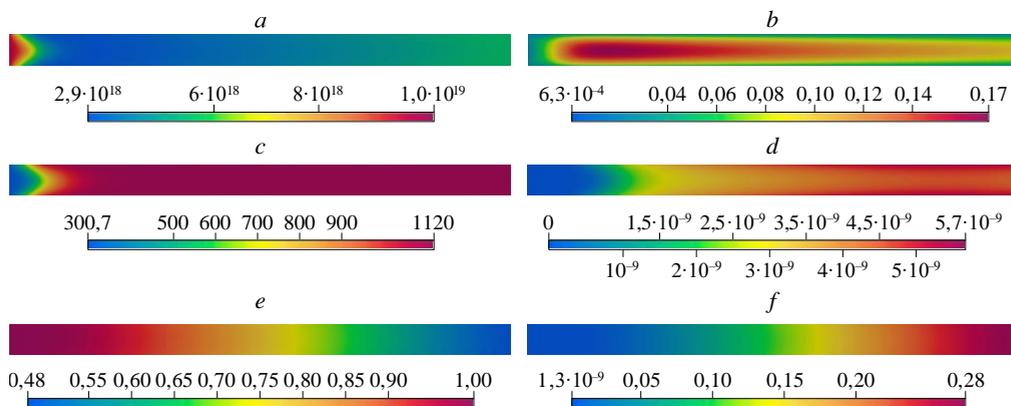


Рис. 1. Распределение основных параметров течения в продольном срезе трубы.

Распределение наночастиц [м^{-3}] (a), скорости [м/с] (b), температуры [K] (c), атома водорода (d), метана (e), этилена (f).

Теплоотдача от стенки трубы к химически активной среде

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

$$\text{Nu}(z) = \frac{2R}{(T_w - \langle T \rangle)} \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R}, \quad (14)$$

здесь R — радиус трубы, T_w — температура стенки, $\langle T \rangle$ — среднemasовая (усредненная по поперечному сечению трубы) температура потока газа в сечении с координатой z , направленной вдоль оси трубы.

Сначала проводился расчет в отсутствие каталитических наночастиц. Для таких условий конверсия метана при выбранных температурах и временах практически отсутствует и в трубе наблюдается пузелейевское течение однокомпонентного газа. В выполненном расчете среднее по трубе значение числа Нуссельта оказалось равным 3,7. Известное значение этого числа для воздуха при небольших перепадах температур на участке стабилизированного течения по сечению трубы составляет $\text{Nu} = 3,66$. Отличие полученного значения от ранее указанного связано со значительным перепадом температуры в начале трубы и зависимостью теплофизических характеристик метана от температуры.

На рис. 2а приведено значение числа Нуссельта вдоль стенки трубы в присутствии каталитических частиц в смеси и химических реакций на их поверхности. На начальном участке трубы, в месте втекания потока, резкий скачок числа Нуссельта связан с граничными условиями [4]. Далее на участке от 0 до 0,02 м оно падает до значения 3,66. В указанной области температура стенки линейно растет с 300 до 1123 К. На этом начальном участке трубы превращением метана в химических реакциях можно пренебречь. Затем происходит небольшой скачок, который связан с заданием постоянной температуры стенки в 1123 К. На расстоянии от 0,02 до 0,08 м наблюдается рост числа Нуссельта до значения $\text{Nu} = 6,4$, который обусловлен прогревом газопылевой смеси от стенок, запуском химических реакций и значительным энергопоглощением. Число Рейнольдса при этом равно 22,34 с расходом 60 л/час. Далее, в области от двух калибров трубы до выхода, течение устанавливается и число Нуссельта принимает постоянное значение $\text{Nu} = 6,33$, отличное от $\text{Nu} = 3,7$, полученного в отсутствие частиц и химических реакций. Это связано с тем, что в присутствии каталитических частиц

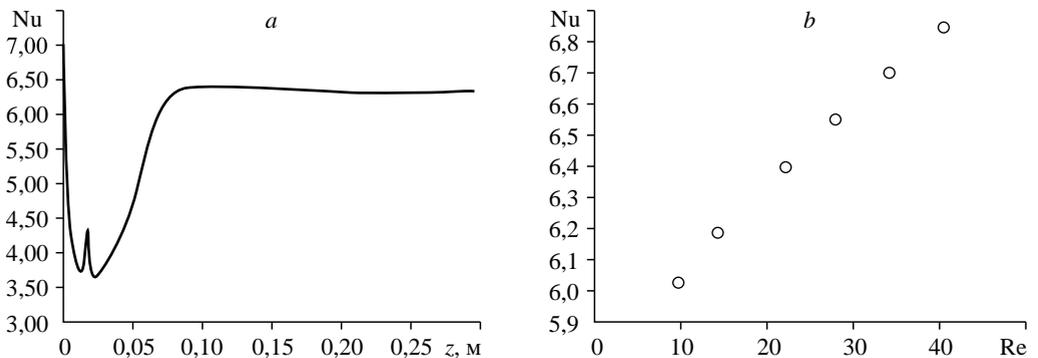


Рис. 2. Изменение числа Нуссельта вдоль стенки трубы при $\text{Re} = 22,34$ (а) и зависимость числа Нуссельта от числа Рейнольдса (б).

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 авторами в расчетах посредством изменения расхода газопылевой смеси (20, 40, 60, 80, 100 и 120 л/ч). На рис. 2*b* представлен график зависимости числа Нуссельта от числа Рейнольдса в области установления течения. При увеличении расхода смеси растет теплоотдача от стенок в двухфазную среду. Это тепло направлено на энергоемкую химическую конверсию поступающего метана с каталитическими наночастицами, и его достаточно для обеспечения химических реакций с их кинетическими особенностями по времени. Необходимо также отметить рост коэффициента теплопроводности при увеличении доли водорода в смеси. Поэтому при увеличении числа Рейнольдса наблюдается рост теплообмена между стенками трубы и газопылевым потоком, объем которого увеличивается. Этим исследуемое течение отличается от ламинарного течения в круглых трубах при небольших перепадах температур и в отсутствие химических реакций.

Влияние различных параметров на газопылевое течение

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

Влияние энергии каталитической активации метана в пределах 100 – 170 кДж/моль на его конверсию отображено на рис. 3*a*. Повышение активности наночастиц (что соответствует снижению энергии активации при создании более совершенных катализаторов)

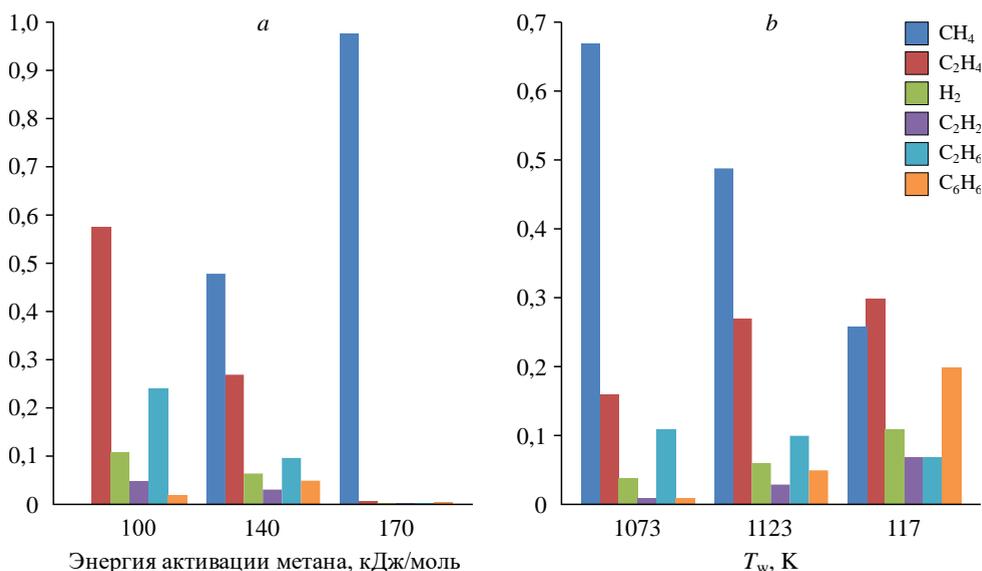


Рис. 3. Распределение массовых долей на выходе трубы.

a — расчет с энергией активации метана на каталитических частицах 100, 140 и 170 кДж;

b — расчет с температурой стенок 1073, 1123, 1173 К.

приводит к резкому росту конверсии метана. Так, при энергии активации 100 кДж/моль конверсия метана составила почти 100 %. Низкая активность катализатора (энергия активации — 170 кДж/моль) приводит к критически низкой конверсии — менее 3 %. Это требует дополнительного вложения энергии в систему для запуска разложения метана. По литературным данным [16], энергия активации метана на активных центрах Fe на оксидах SiO_2 и Al_2O_3 может быть близка к 140 кДж/моль, ее возьмем за основу в расчетах. Конверсия метана свыше 50 % для этой энергии активации позволяет получать в лабораторном реакторе с ламинарными потоками этилен, этан и водород в качестве основных продуктов при умеренном содержании ароматических и других углеводородов.

Результаты расчетов при снижении и увеличении температуры стенки трубы представлены на рис. 3*b*. Увеличение температуры стенки на 50 К с сохранением значений остальных параметров сопровождается увеличением температуры газовой смеси и, соответственно, более высокой, 74 %-ой конверсией метана в другие компоненты смеси. Основными продуктами является этилен и ароматические углеводороды. Образующийся этан при этой температуре газофазно дегидрируется в этилен и другие соединения. В случае понижения температуры стенки трубы до 1073 К на выходе из трубы наблюдается резкое снижение конверсии метана с увеличением доли этилена и неизрасходовавшегося этана. Таким образом, расчеты показывают высокую чувствительность химического процесса к температурным изменениям в диапазоне от 1073 до 1173 К. В этом относительно узком температурном диапазоне гетерогенно-гомогенный процесс с радикальными цепными реакциями может дать высокую, свыше 70 %, конверсию метана одновременно с высокими выходами этилена и водорода.

Диаграммы на рис. 4 построены для результатов расчета при разных размерах (рис. 4*a*) и концентрациях (рис. 4*b*) каталитических наночастиц в смеси. Изменение этих параметров существенно влияет на гетерогенную часть химического процесса прежде всего через изменение удельной каталитической поверхности $\pi d^2 n_i$, которая примерно

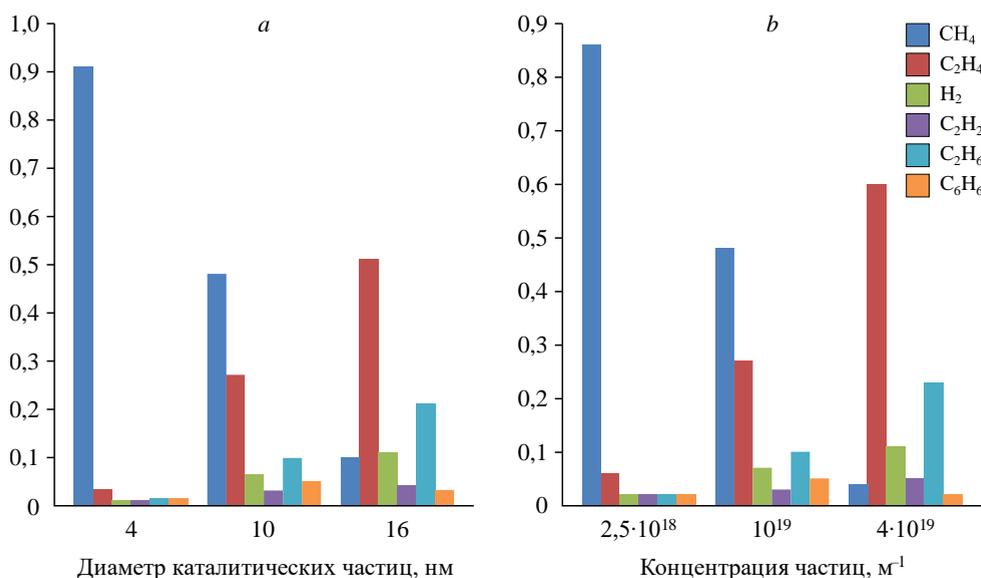


Рис. 4. Распределение массовых долей на выходе трубы.
a — расчет с диаметром каталитических частиц 4, 10 и 16 нм;
b — расчет с концентрацией частиц $2,5 \cdot 10^{18}$, 10^{19} и $4 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$.

равна 100 см^2 в кубическом сантиметре реакционного потока, и перераспределение компонентного состава наночастиц. При снижении диаметра наночастиц с 10 до 4 нм с общим уменьшением каталитической поверхности в 6,25 раз величина конверсии метана почти линейно падает от 52 % и составляет 9 %. При диаметре наночастиц 16 нм, что увеличивает каталитическую поверхность в 2,56 раза по сравнению с диаметром 10 нм, конверсия увеличивается почти до 99 %. Подобные высокие конверсии, по-видимому, выходят за рамки обоснованности использованной кинетической схемы радикальных цепных реакций, так как в ней не учитываются реакции продуктов на каталитической поверхности. Ее 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 (см. рис. 4*b*). Режимы с высокой концентрацией или крупными частицами требуют отдельного изучения, поскольку в таких режимах на различных 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, 60, 120 л/ч) представлены на рис. 5*a*. Наиболее высокая конверсия метана (около 81 %) с преимущественным образованием этилена, водорода и этана наблюдается в случае низкого расхода метана. При этом относительно большое содержание этилена и этана в результате проведения реакции указывает на оптимальную область проведения гетерогенно-гомогенной конверсии метана с умеренно высокой температурой смеси. При расходе 60 л/ч конверсия метана достигает 52 %, при 120 л/ч — 28 %. Понижение расхода ведет к увеличению конверсии метана за счет длительности пребывания реакционной смеси в трубе. Однако в случае низких расходов общая производительность получения целевых продуктов уменьшается.

Распределения массовых долей различных газов в смеси для разных диаметров трубы на ее выходе представлены на рис. 5*b*. Для проведения расчетов были выбраны трубы диаметром 20, 30 и 40 мм при прочих равных условиях: длина трубы и скорость

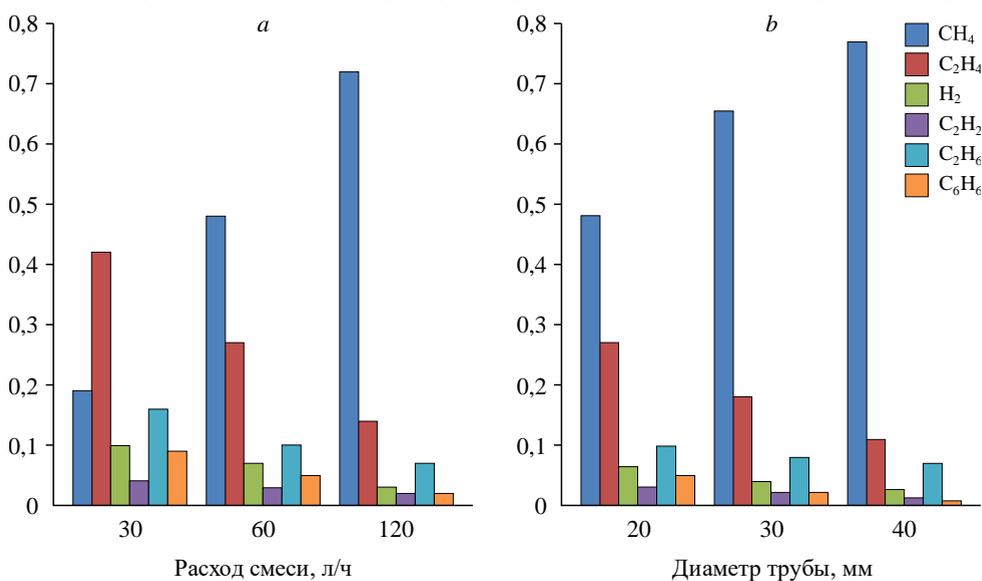


Рис. 5. Распределение массовых долей на выходе трубы.

a — расчет с расходом смеси 30, 60 и 120 л/ч;
b — расчет с диаметром трубы 20, 30 и 40 мм.

потока неизменны, сохранение удельного расхода достигается путем его пересчета пропорционально квадрату радиуса трубы. Максимальная конверсия метана получена в трубе диаметра 20 мм. Выше было показано, что в трубе этого диаметра тепловой поток со стенок трубы может обеспечить необходимую энергию для эндотермического процесса конверсии метана. Как следует из представленных графиков, в трубах круглого сечения с большим диаметром конверсия метана ограничивается теплообменом со стенкой трубы. Это ограничение производительности для каталитической конверсии можно снять увеличением длины реакционного объема или дополнительной генерацией радикалов при создании неравновесных условий лазерным излучением в газе [14].

Заключение

Проведено численное исследование ламинарного двухфазного потока метана и каталитических наночастиц в прямой обогреваемой трубе круглого сечения в условиях протекания гетерогенно-гомогенных химических реакций. Детально исследован режим, при котором газ и частицы прогреваются по всему объему от стенки трубы. Наличие гетерогенно-гомогенных реакций приводит к высоким (свыше 50 %) конверсиям метана и к появлению водорода, этилена и других углеводородов в химическом составе газа. Тем самым реакционная среда меняет свою вязкость и теплопроводность. Течение двухфазной среды значительно отклоняется от течения Пуазейля однокомпонентного газа в силу изменения объема и вязкости. Энергоемкая химическая конверсия метана определяет повышение числа Нуссельта до 6,4 в сравнении с течением однокомпонентного газа с коэффициентом теплоотдачи 3,7 без химических превращений. Исследование тепловых режимов по длине трубы в диапазоне чисел Рейнольдса $9,7 \div 40,6$ показало рост теплообмена между стенками трубы и газопылевым потоком с числами Нуссельта $6,03 \div 6,85$.

Численные расчеты с изменением параметров температуры стенок, энергии активации метана на частицах, концентрации и размера частиц, расхода смеси и диаметра трубы позволили выявить диапазоны их значений, в которых физически обоснованы получаемые решения для рассматриваемой модели двухфазной реакционной среды с конверсией метана. Установлено, что энергия активации ниже 140 кДж/моль обеспечивает высокую конверсию метана на каталитических наночастицах. Совершенствование катализаторов может вестись в направлении достижения еще меньших энергий активации метана. Существенное влияние на гетерогенную часть химического процесса оказывают размер и концентрация наночастиц, что достигается через изменение удельной каталитической поверхности. Получена конверсия метана 52 % при диаметре частиц 10 нм и концентрации 10^{19} м^{-3} . Изменение температуры стенок в диапазоне от 1073 до 1173 К показало высокую чувствительность гетерогенно-гомогенного химического процесса к температуре среды с ростом конверсии метана с 33 до 74 % и высокими выходами этилена и водорода. С понижением расхода и увеличением времени нахождения в трубе происходит рост конверсии метана. Качественно похожие результаты показывают расчеты с уменьшением диаметра трубы. Однако общая производительность по целевым продуктам в случае низких расходов и узких труб понижается. Этот эффект не столь важен для лабораторных исследовательских реакторов с ламинарными течениями реагентов, но выбор производительности потребует своей оптимизации для такого простого управления химическим процессом, как изменение скорости подачи реакционной смеси или размеров труб в случае опытно-демонстрационных реакторов.

Список литературы

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 736 с.
2. Кутепов А.М., Полянин А.Д., Запryanов З.Д., Вязьмин А.В., Казенин Д.А. Химическая гидродинамика. Справочное пособие. М.: Квантум, 1996. 336 с.
3. Котляр Я.М. Методы математической физики и задачи гидроаэродинамики: учеб. пособие для ВТУЗов. М.: Высшая школа, 1991. 208 с.
4. Кутателадзе С.С. Основы теории теплообмена. М.: Атомиздат, 1979. 416 с.
5. Валуева Е.П., Пурдин М.С. Теплообмен при ламинарном течении в прямоугольных каналах // Теплофизика и аэромеханика. 2016. Т. 23, № 6. С. 893–904.
6. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967. 491 с.
7. Лапин Ю.В., Стрелец М.Х. Внутренние течения газовых смесей. М.: Наука, 1989. 368 с.
8. Патанкар С. Численные методы решения задач тепломассообмена и динамики жидкости. М.: Энергоатомиздат, 1984. 152 с.
9. Day M.-S., Bell J.B. Numerical simulation of laminar reacting flows with complex chemistry // Combustion Theory and Modelling. 2000. Vol. 4, No. 4. P. 535–556.
10. Борисов В.Е., Якуш С.Е. Применение адаптивных иерархических сеток для расчета течений реагирующих газов // Физ.-хим. кинетика в газовой динамике. 2015. Т. 16, № 2. С. 1–13.
11. Motheau E., Abraham J. A high-order numerical algorithm for DNS of low-Mach-number reactive flows with detailed chemistry and quasi-spectral accuracy // J. Computational Physics. 2016. Vol. 313. P. 430–454.
12. Борисов В.Е., Якуш С.Е., Сысоева Е.Я. Численное моделирование распространения ячеистых пламен в узком зазоре между пластинами // Мат. моделирование. 2022. Т. 34, № 3. С. 3–25.
13. 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.
14. Лашина Е.А., Пескова Е.Е., Снытников В.Н. Математическое моделирование нестационарной температурной конверсии метан-этановых смесей в широком диапазоне температур // Химия в интересах устойчивого развития. 2023. № 3. С. 288–296.
15. 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. Vol. 15, Iss. 5. P. 877–893.
16. 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.
17. Архипов В.А., Усанина А.С. Гравитационное осаждение высококонцентрированной системы твердых сферических частиц // Теплофизика и аэромеханика. 2017. Т. 24, № 5. С. 739–750.
18. Еникеев И.Х. Математическое моделирование газопылевых течений в сепараторах соплового типа // Теплофизика и аэромеханика. 2020. Т. 27, № 1. С. 99–108.
19. Гуренцов Е.В., Еремин А.В., Фальченко М.Г. Моделирование процессов теплообмена лазерно-нагретых наночастиц с окружающей газовой средой // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2011. Т. 11. С. 1–8.

*Статья поступила в редакцию 6 марта 2024 г.,
после доработки — 8 июля 2024 г.,
принята к публикации 8 ноября 2024 г.*