

# МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ПИРОЛИЗА ЭТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ENO СХЕМ

И.М. Губайдуллин<sup>1,2</sup>, Е.Е. Пескова<sup>3</sup>, О.А. Стадниченко<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа

<sup>2</sup> Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа

<sup>3</sup> Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, г. Саранск

<sup>4</sup> Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

В настоящей работе рассматривается алгоритм построения ENO схем на неструктурированной сетке для уравнений Навье-Стокса, дополненных уравнениями для химических веществ. Представлена схема второго порядка точности, основанная на линейной реконструкции функции в ячейках. Математическая модель верифицирована на примере анализа газодинамических параметров брутто-реакции пиролиза этана.

**Ключевые слова:** ENO схема, неструктурированная сетка, высокий порядок точности, пиролиз этана.

## Введение

Математическое моделирование газодинамических процессов с химическими реакциями является актуальной задачей, решение которой позволит отказаться от сложных, а иногда невозможных экспериментальных установок. Такие процессы носят сложный нелинейный характер и описываются системой уравнений Навье-Стокса, дополненной уравнениями Аррениуса. Для решения таких систем необходимо использовать численные методы высокого порядка точности, чтобы получить результаты, наиболее приближенные к реальным [1]. В большинстве случаев исследуемые процессы протекают в областях сложной формы, что обуславливает необходимость использования неструктурированных сеток.

В данной работе описан метод построения ENO схемы на треугольной сетке. Идея алгоритма заключается в восстановлении данных в ячейках с помощью кусочно-линейной функции, с сохранением TVD-свойств схемы. Данная схема позволяет с более высокой точностью рассчитывать газодинамические течения.

## Математическая модель

Математическая модель рассматриваемых процессов представляет собой законы сохранения массы, импульса, энергии, дополненные уравнениями для химических веществ [2])

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

Уравнение состояния смеси идеальных газов имеет вид:

$$p = \rho RT \sum_j (Y_j / M_{wj}) \quad (2)$$

Начальные условия задают состояние рассматриваемого объекта в начальный момент времени:  $\rho(x, t_0) = \rho_0$ ,  $\vec{v}(x, t_0) = (u(x, t_0), v(x, t_0), w(x, t_0))^T$ ,  $p(x, t_0) = p_0$ ,  $T(x, t_0) = T_0$ ,  $Y(x, t_0) = Y_0$ .

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

Здесь  $\rho$  – плотность газа ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ),  $\vec{v}$  – скорость газа ( $\text{м}/\text{с}$ ),  $p$  – давление ( $\text{Па}$ ),  $\rho E$  – 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  $i$  ( $\text{кг}$ ),  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ ),  $T$  – температура ( $\text{К}$ ).

В уравнениях энергии и для химических веществ величина  $\vec{J}_j$  – диффузионный поток ( $\text{кг}/(\text{с} \cdot \text{м}^2)$ ), который можно представить в виде [2]  $\vec{J}_j = -\rho D_{im} \nabla Y_j - D_{iT} \frac{\nabla T}{T}$ . Здесь  $D_{iT}$  – тепловой коэффициент диффузии ( $\text{кг}/(\text{с} \cdot \text{м})$ ),  $D_{im}$  – коэффициент массовой диффузии вещества  $i$  в вещество  $j$  ( $\text{м}^2/\text{с}$ ).

В [3] проведено моделирование потоков газа на примере пиролиза этана с использованием пакета ANSYS Fluent. В настоящей статье предложена разностная схема на основе существенно неосциллирующего алгоритма высокого порядка точности для моделирования газовых потоков.

### Разностная схема

Введем треугольную сетку  $\omega = \{P_i = (x_i, y_i), i = 1, 2, \dots, N\}$ , содержащую все внутренние и граничные точки расчетной области. На  $\omega$  построим триангуляцию  $\Delta(\omega) = \{\Delta_m = \Delta(P_{i_m}, P_{j_m}, P_{k_m}), P_{i_m}, P_{j_m}, P_{k_m} \in \omega, m = 1, \dots, M\}$ . Построим разностную схему, аппроксимирующую систему уравнений (1)-(2), используя интегро-интерполяционный метод:

$$\frac{d}{dt} U_i(t) + \frac{1}{|\Delta_i|} \int_{\partial \Delta_i} \vec{F} \cdot \vec{n} dl + \frac{1}{|\Delta_i|} \int_{\partial \Delta_i} \vec{H} \cdot \vec{n} dl + \iint_{\Delta_i} Q dx dy = 0 \quad (3)$$

Здесь  $U_i(t) = (\rho, \rho u, \rho v, \rho E, \rho Y_i)^T$ ,  $F = (F_1, F_2)^T$  – конвективные члены в системе (1),  $H = (H_1, H_2)^T$  – диффузионные члены в системе (1),  $Q$  – источник,  $\bar{n}$  – внешняя нормаль к грани ячейки  $\partial\Delta_i$ .

$$F_1 = \begin{pmatrix} \rho u \\ \rho u^2 + p \\ \rho uv \\ (\rho E + p)u \\ \rho u Y_i \end{pmatrix}, F_2 = \begin{pmatrix} \rho v \\ \rho uv \\ \rho v^2 + p \\ (\rho E + p)v \\ \rho v Y_i \end{pmatrix},$$

$$H_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \sum_j h_j J_{jx} \\ J_{ix} \end{pmatrix}; H_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \sum_j h_j J_{jy} \\ J_{iy} \end{pmatrix}, Q = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ S_h \\ R_i \end{pmatrix}.$$

Интеграл в (3) рассчитываем по квадратурной формуле Гаусса:

$$\int_{\partial\Delta_i} F \cdot n ds \approx \sum_{k=1}^3 |\partial\Delta_i| \sum_{j=1}^q \omega_j F(u^+(G_j^{(k)}, t), u^-(G_j^{(k)}, t)) \cdot n_k, \quad (4)$$

где  $F(u^+(G_j^{(k)}, t), u^-(G_j^{(k)}, t)) \cdot n_k$  – дискретные потоки, которые рассчитываются по схеме распада разрыва [4],  $u^+(G_j^{(k)}, t), u^-(G_j^{(k)}, t)$  – “левые” и ”правые” значения вектора  $U$  на границе ячейки, алгоритм нахождения которых описан в следующем параграфе.

### ENO алгоритм

Пусть дана триангуляция области  $\{\Delta_1, \Delta_2, \dots, \Delta_N\}$  и заданы средние значения некоторой функции  $u(x, y)$  для каждой ячейки сетки  $\Delta_i (i = 1, 2, \dots, N)$ :

$$\bar{u}_i = \frac{1}{|\Delta_i|} \int_{\Delta_i} u(x, y) dx dy \quad (5)$$

Для каждой ячейки  $\Delta_i (i = 1, 2, \dots, N)$  построим полином  $p(x, y)$  степени не больше  $k$ , который интерполирует функцию  $u(x, y)$  с порядком точности  $k+1$  такой, что

$$\frac{1}{|\Delta_i|} \int_{\Delta_i} p(x, y) dx dy = \bar{u}_i \quad (6)$$

Для построения полиномов  $p_i(x, y)$   $k$  – ой степени для ячейки  $\Delta_i$  будем рассматривать

$$K = \frac{(k+1)(k+2)}{2}$$

шаблоны  $S_i = \{\Delta_1, \dots, \Delta_K\}$ , где  $2$  – количество ячеек в каждом из шаблонов.

Чтобы построить схему второго порядка точности для нахождения газодинамических параметров в ячейке  $\Delta_0$  используем следующий шаблон:

$S = \{\Delta_0, \Delta_i, \Delta_{ia}, \Delta_{ib}, \Delta_j, \Delta_{ja}, \Delta_{jb}, \Delta_k, \Delta_{ka}, \Delta_{kb}\}$  (Рис. 1).

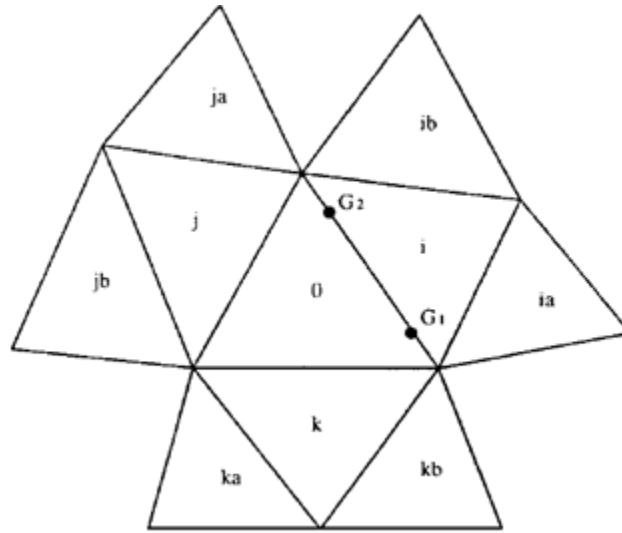


Рис. 1. Шаблон для построение ENO схемы

Выберем следующие шаблоны-кандидаты:  $S_1 = \{\Delta_0, \Delta_j, \Delta_k\}$ ,  $S_2 = \{\Delta_0, \Delta_i, \Delta_k\}$ ,  $S_3 = \{\Delta_0, \Delta_i, \Delta_j\}$ ,  $S_4 = \{\Delta_0, \Delta_i, \Delta_{ia}\}$ ,  $S_5 = \{\Delta_0, \Delta_i, \Delta_{ib}\}$ ,  $S_6 = \{\Delta_0, \Delta_j, \Delta_{ja}\}$ ,  $S_7 = \{\Delta_0, \Delta_j, \Delta_{jb}\}$ ,  $S_8 = \{\Delta_0, \Delta_k, \Delta_{ka}\}$ ,  $S_9 = \{\Delta_0, \Delta_k, \Delta_{kb}\}$ . Построим плоскости, проходящие через эти шаблоны. Например, для шаблона  $S_1 = \{\Delta_0, \Delta_j, \Delta_k\}$  плоскость строим следующим образом [5]:

$$u^{(0,j,k)}(x, y) = u_0 + u_x^{(j,k)}(x - x_0) + u_y^{(j,k)}(y - y_0), \quad (7)$$

где  $u_x, u_y$  находятся из решения системы:

$$\begin{vmatrix} x_j - x_0 & y_j - y_0 \\ x_k - x_0 & y_k - y_0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} u_x^{(j,k)} \\ u_y^{(j,k)} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} u_j - u_0 \\ u_k - u_0 \end{vmatrix}.$$

Имея несколько шаблонов-кандидатов выбор можно произвести описанным ниже способом. Пусть определен оператор  $F$ :

$$F[u^{(0,j,k)}, u^{(0,i,k)}, u^{(0,i,j)}, u^{(0,i,ia)}, u^{(0,i,ib)}, u^{(0,j,ja)}, u^{(0,j,jb)}, u^{(0,k,ka)}, u^{(0,k,kb)}] = u^{(0,j^*,k^*)}$$

Здесь  $u^{(0,j^*,k^*)}$  – функция, описывающая

плоскость, имеющую наименьший угол с плоскостью OXY. Это необходимо для того, чтобы схема обладала свойством невозрастания полной вариации (TVD-схема) [6,7].

## Модель химической реакции пиролиза этана

Для проверки адекватности построенной схемы планируется провести математическое моделирование брутто-реакции пиролиза этана. В таблице приведена схема реакции, предэкспоненциальный множитель  $A_i$  и энергия активации  $E_i$ :

Табл. 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:

Табл. 2. Кинетические уравнения

$A_1 \rightarrow A_2 + A_3$	$w_1 = k_1 X_1$
$2A_1 \rightarrow A_2 + 2A_4$	$w_2 = k_2 X_1^2$

где  $A_1 = [C_2H_6], A_2 = [C_2H_4], A_3 = [H_2], A_4 = [CH_4], X_i = \rho Y_i / M_{wi}$  – локальная мольная доля вещества  $i$ ,  $k_j$  – 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 [8]:

$$k_i = A_i e^{\left(-\frac{E_i}{RT}\right)}. \quad (8)$$

Объемную скорость образования вещества  $i$  определяем из соотношения:  $R_i = M_{wi} \sum_{r=1}^N \nu_{ir} w_r$ . Здесь  $\nu_{ir}$  – стехиометрические коэффициенты компонента  $i$  в реакции  $r$ .

Для такого механизма пиролиза этана нагрев или охлаждение в результате химических реакций рассчитывается следующим образом [2]:

Для каждого компонента смеси теплоемкость аппроксимировалась по температуре следующими зависимостями:

$$c_{pC_2H_6} = -0,0013T^2 + 4,8436T + 483,69,$$

$$c_{pC_2H_4} = 0,0015T^2 + 3,9641T + 505,22,$$

$$c_{pH_2} = 0,0016T^2 - 0,366T + 14274,97,$$

$$c_{pCH_4} = 3,3505T + 1230,9.$$

Тепловой коэффициент диффузии, коэффициент массовой диффузии вещества  $i$  в вещество  $j$  считаются по формулам [2]:

$$D_{iT} = -2,59 \times 10^{-7} T^{0,659} \left[ \frac{M_{wi}^{0,511} X_i}{\sum M_{wi}^{0,511} X_i} - Y_i \right] \left[ \frac{M_{wi}^{0,511} X_i}{\sum M_{wi}^{0,489} X_i} \right],$$

$$D_{im} = \frac{1 - X_i}{\sum_{j, j \neq i} X_j / D_{ij}},$$

где  $p_{abs}$  – абсолютное давление,  $\Omega_D$  – ин-

$$D_{ij} = 0,00188 \frac{\left[ T^3 \left( \frac{1}{M_{wi}} + \frac{1}{M_{wj}} \right) \right]^{0,5}}{p_{abs} \times 0,5(\sigma_i + \sigma_j) \times \Omega_D},$$

теграл диффузионных столкновений [2]:

$$\Omega_D = \frac{1,06036}{T_D^* 0,01561} + \frac{0,1930}{\exp(0,47635 T_D^*)} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996 T_D^*)} + \frac{1,76474}{\exp(3,89411 T_D^*)}, T_D^* = \frac{T}{\sqrt{\left( \frac{\varepsilon}{k_b} \right)_i \left( \frac{\varepsilon}{k_b} \right)_j}}, \left( \frac{\varepsilon}{k_b} \right)_j, \sigma_j - \text{параметры Леннарда-Джонса [2].}$$

Табл. 3. Параметры Леннарда-Джонса

Параметр	$C_2H_6$	$C_2H_4$	$H_2$	$CH_4$
$\sigma_j$	3,512	3,33	2,827	3,7327
$(\varepsilon / k_b)_j$	139,8	137,7	59,7	149,92

## Заключение

В работе построена математическая модель для решения задач газовой динамики с химическими процессами. Разработана существенно неосциллирующая схема повышенного порядка точности. Модель построена на примере анализа газодинамических параметров брутто-реакции пиролиза этана. Планируется вычислительный эксперимент.

## Литература

1. Жалнин, Р.В. О построении параллельного вычислительного алгоритма для прямого численного моделирования сложных газодинамических течений / Р.В. Жалнин // Журнал Средневолжского математического общества. – 2008. – Т. 10, № 1. – С. 137-146.
2. Стадниченко, О.А. Математическое моделирование потоков многокомпонентного газа с энергоемкими химическими процессами на примере пиролиза этана / О.А. Стадниченко, В.Н. Снытников, Вл.Н. Снытников // Вычислительные методы и программирование. – 2014. – Т. 15. – С. 658-668.
3. Nurislamova, L.F. Few-step kinetic model of gaseous autocatalytic ethane pyrolysis and its evaluation by means of uncertainty and sensitivity analysis / L.F. Nurislamova, I.M. Gubaidullin, A.V. Novichkova, O.P. Stoyanovskaya, O.A. Stadnichenko, V.N. Snytnikov // Chemical Product and Process Modeling. – 2014. – Т. 9, № 2. – С. 143-154.
4. Численное решение многомерных задач газовой динамики / С.К. Годунов, А.В. Забродин, М.Я. Иванов, А.Н. Крайко, Г.П. Прокопов. – М.: Наука, 1976. – 400 с.

5. Иванов, И.Э. Квазимонотонный метод повышенного порядка точности для расчета внутренних и струйных течений невязкого газа / И.Э. Иванов, И.А. Крюков // Математическое моделирование. – 1996. – Т. 8, № 6. – С. 47-55.
6. Вязников, К.В. Построение монотонных разностных схем повышенного порядка аппроксимации для систем уравнений гиперболического типа / К.В. Вязников, В.Ф. Тишкин, А.П. Фаворский // Математическое моделирование. – 1987. – Т. 1, № 5. – С. 95-120.
7. Harten, A. Uniformly high order essentially non-oscillatory schemes / A. Harten, B. Engquist, S. Osher, S. Chakravarthy // Journal of Computational Physics. – 1987. – V. 71. – P. 231-303.
8. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика / В. Штиллер. – Москва: Мир, 2000. – 176 с.