

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

MATHEMATICAL MODELLING



УДК 532.517.2:536.24

Оригинальное теоретическое исследование

<https://doi.org/10.23947/2587-8999-2024-8-3-34-42>


Математическое моделирование воздействия ИК-лазерного излучения на встречный поток наночастиц с метаном

Е.Е. Пескова¹ , В.Н. Снытников² ¹ Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, г. Саранск, Российская Федерация² Институт катализа Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, Российская Федерация✉ e.e.peskova@math.mrsu.ru

Аннотация

Введение. Работа посвящена численному исследованию воздействия лазерного излучения на встречный двухфазный поток наночастиц с многокомпонентным газом из углеводородов. При таком воздействии увеличивается содержание водорода в продуктах и происходит связывание метана в углеводороды более сложного строения на поверхности каталитических наночастиц и в газовой фазе. Горячие стенки трубы являются источником основного прогрева реакционной двухфазной среды с каталитическими наночастицами.

Материалы и методы. В качестве основного метода используется математическое моделирование, включающее численное решение системы уравнений вязкой газопылевой двухфазной среды с учетом химических реакций и лазерного излучения. Модель позволяет одновременно учитывать двухфазную газопылевую среду, многокомпонентность и многотемпературность среды, обыкновенные дифференциальные уравнения (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.

Результаты исследования. Получены распределения параметров, характеризующих ламинарные дозвуковые течения газопылевой среды в осесимметричной трубе с химическими реакциями. Показано, что поглощение лазерного излучения этиленом во встречном потоке приводит к резкому увеличению конверсии метана и преимущественному выходу ароматических соединений.

Обсуждение и заключение. Численное моделирование динамики реакционных двухфазных сред представляет интерес для разработки теоретических основ переработки метана в ценные продукты. Полученные результаты естественным образом подтверждают вывод о необходимости совместного использования средств математического моделирования и лабораторных экспериментов для разработки новых ресурсосберегающих и экономически обоснованных технологий переработки природного газа.

Ключевые слова: математическое моделирование, дозвуковые потоки, двухфазная среда, лазерное излучение, химические реакции

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR–2024–0033).

Для цитирования. Пескова Е.Е., Снытников В.Н. Математическое моделирование воздействия ИК-лазерного излучения на встречный поток наночастиц с метаном. *Computational Mathematics and Information Technologies*. 2024;8(3):34–42. <https://doi.org/10.23947/2587-8999-2024-8-3-34-42>

Mathematical Modelling of the Impact of IR Laser Radiation on an Oncoming Flow of Nanoparticles with Methane

Elizaveta E. Peskova¹  , Valeriy N. Snytnikov² 

¹ National Research Mordovia State University, Saransk, Russian Federation

² Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation

 e.e.peskova@math.mrsu.ru

Abstract

Introduction. The study is devoted to the numerical investigation of laser radiation's effect on an oncoming two-phase flow of nanoparticles and multicomponent hydrocarbon gases. Under such exposure, the hydrogen content in the products increases, and methane is bound into more complex hydrocarbons on the surface of catalytic nanoparticles and in the gas phase. The hot walls of the tube serve as the primary source of heat for the reactive two-phase medium containing catalytic nanoparticles.

Materials and Methods. The main method used is mathematical modelling, which includes the numerical solution of a system of equations for a viscous gas-dust two-phase medium, taking into account chemical reactions and laser radiation. The model accounts for the two-phase gas-dust medium's multicomponent and multi-temperature nature, ordinary differential equations (ODEs) for the temperature of catalytic nanoparticles, ODEs of chemical kinetics, endothermic effects of radical chain reactions, diffusion of light methyl radicals CH₃ and hydrogen atoms H, which initiate methane conversion, as well as absorption of laser radiation by ethylene and particles.

Results. The distributions of parameters characterizing laminar subsonic flows of the gas-dust medium in an axisymmetric tube with chemical reactions have been obtained. It is shown that the absorption of laser radiation by ethylene in the oncoming flow leads to a sharp increase in methane conversion and a predominance of aromatic compounds in the product output.

Discussion and Conclusion. Numerical modelling of the dynamics of reactive two-phase media is of interest for the development of theoretical foundations for the processing of methane into valuable products. The results obtained confirm the need for joint use of mathematical modelling and laboratory experiments in the development of new resource-saving and economically viable technologies for natural gas processing.

Keywords: mathematical modelling, subsonic flows, two-phase medium, laser radiation, chemical reactions

Funding information. The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation as part of the state assignment for the Boreskov Institute of Catalysis SB RAS (project FWUR–2024–0033).

For citation. Peskova E.E., Snytnikov V.N. Mathematical modelling of the IR laser radiation's effect on the oncoming flow of nanoparticles with methane. *Computational Mathematics and Information Technologies*. 2024;8(3):34–42. <https://doi.org/10.23947/2587-8999-2024-8-3-34-42>

Введение. В лазерной термохимии рассматривается воздействие лазерного излучения на спутный двухфазный поток метана и каталитических наночастиц [1, 2]. В таком потоке при температурах свыше 1000 К метан превращается в этилен, ацетилен, водород, ароматические соединения [3, 4]. Химические реакции превращений углеводородов в газовой фазе и на каталитической поверхности наночастиц относятся к цепным с участием радикалов, что требует своего описания большим числом компонентов и стадий, включая конвективную и диффузионную динамику активных радикалов [5]. Эти химические реакции в целом определяют эндотермический процесс, который сдвигается в сторону больших выходов продуктов при дополнительном поглощении энергии. Подобное поглощение может обеспечить инфракрасное (ИК) излучение CO₂ лазера, направляемое вдоль по потоку в начальную зону химических превращений [2]. В то же время случай, когда лазерное излучение направляется на встречный поток в область высоких конверсий метана, представляет отдельный интерес. Рассмотрение этого случая является целью этой публикации.

Сложность многокомпонентных химических процессов вместе с тепло-массообменом требует математического моделирования дозвуковых течений реакционной двухфазной среды газа и твердых ультрадисперсных частиц. Для расчетов динамики подобных сред авторами разработаны собственный CFD код [2]. В этом коде в комплексе рассматриваются дозвуковая многокомпонентная газодинамика с изменением объема из-за химических реакций, динамика многокомпонентной пыли, гетерогенно-гомогенная кинетика радикальных цепных реакций для углеводородов, перенос и поглощение излучения. В качестве упрощения модели течение среды рассматривается в осесимметричной постановке в цилиндрическом 2D пространстве.

Материалы и методы

Математическая модель. ИК-лазерное излучение возбуждает колебательные степени свободы у молекул этилена, который появляется в химических газофазных реакциях и на поверхности каталитически активных нано-

частиц. Тепловая релаксация этилена, поглотившего лазерное излучение, ведет к нагреву всех компонентов газа. Теплообмен между газом и наночастицами, который идет в свободномолекулярном режиме при диаметрах наночастиц в первых десятках нанометров, стремится привести температуры частиц и газа к тепловому равновесию. Обогреваемые стенки трубы обеспечивают основную долю энергии, необходимой для высоко эндотермической конверсии метана.

Для изучения воздействия лазерного излучения на встречный поток метана и наночастиц используем математическую модель из системы уравнений вязкой газопылевой двухфазной среды с учетом химических реакций и лазерного излучения [1, 2], которая основана на системе уравнений Навье-Стокса в приближении малых чисел Маха [6, 7]. Эта 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. Модель 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.

Уравнения переноса массы компонент газовой смеси:

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

Уравнения переноса массы наночастиц:

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

Уравнение переноса импульса:

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

Уравнение для энтальпии газа и частиц:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\rho_g h_g + \sum_i \rho_i h_i \right) + \nabla \cdot \left(\left(\rho_g h_g + \sum_i \rho_i h_i \right) \vec{v} \right) = -\nabla \cdot \vec{q} - \sum_i 4\pi \kappa_i^2 n_i \sigma (T_i^4 - T_g^4) + \left(n_g \alpha + \sum_{i=1}^N n_i \alpha_i \right) F. \quad (4)$$

Условие на дивергенцию вектора скорости:

$$S \equiv \nabla \cdot \vec{v} = \frac{1}{\rho_g C_p T_g} \left(-\sum_{i=1}^N \rho_i \frac{C_p (T_g - T_i)}{\zeta_i} \right) + \frac{1}{\rho_g C_p T_g} \left(\nabla \cdot \lambda \nabla T_g + \sum_m \rho_g D_{m,mix} \nabla Y_m \nabla h_m \right) + \frac{1}{\rho_g} \sum_m \frac{M_w}{M_{wm}} \left(\nabla \cdot \rho_g D_{m,mix} \nabla Y_m \right). \quad (5)$$

Уравнение для интенсивности излучения:

$$\frac{dF}{dl} + \left(n_g \alpha + \sum_{i=1}^N n_i \alpha_i \right) F = 0. \quad (6)$$

Уравнения для температуры наночастиц:

$$\frac{dT_i}{dt} = \frac{1}{m_i C_{DV}} \left(\alpha_i F - 4\pi \kappa_i^2 \sigma (T_i^4 - T_g^4) - a\pi \frac{S_i^2}{2} p_g c_i \frac{\gamma+1}{\gamma-1} \left(\frac{T_i}{T_g} - 1 \right) - Q \cdot R \right). \quad (7)$$

Уравнения химической кинетики:

$$\frac{\partial \rho_g Y_m}{\partial t} = R_m, \quad m = \overline{1, M}. \quad (8)$$

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_i — плотность частицы; N — количество фракций частиц; $\rho = \rho_g + \sum_{i=1}^N \rho_i$ — суммарная плотность газа и частиц; $\pi = \rho_g - \rho_0$ — динамическая составляющая давления; p_g — давление; ρ_0 — давление, постоянное в области; $\vec{\tau}$ — тензор вязких напряжений; h_g — энтальпия газа; h_i — энтальпия каждой фрак-

ции частиц; $\vec{q}$ — вектор потока тепла; n_g — средняя концентрация молекул поглощающего газа в единице объема; n_i — концентрация частиц пылевой фракции; F — интенсивность излучения; α, α_i — коэффициенты поглощения; T_g — температура газа; T_i — температура частиц пылевой фракции; s_i — радиус частицы; σ — постоянная Стефана-Больцмана; C_p — теплоемкость смеси при постоянном давлении; $\zeta_i = \frac{2m_i C_{DV} (\gamma - 1) T_g}{a \pi s_i^2 p_g c_i (\gamma + 1)}$ — 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 аккомодации; c_i — средняя тепловая скорость молекул газа; M_w — средняя молекулярная масса смеси; M_{wm} — молекулярная масса m -ой компоненты смеси; l — координата распространения лазерного излучения; c_i — средняя тепловая скорость молекул газа; Q — тепловой эффект реакции; R — число превращений в единицу времени.

Информация о выражениях для нахождения вектора диффузионного потока, скорости образования или расхода компонент газа, тензора вязких напряжений, энтальпии каждой фракции частиц, вектора потока тепла, коэффициентов поглощения, времени тепловой релаксации, средней тепловой скорости молекул газа, теплового эффекта реакции представлены в работе [1].

Химические процессы в нагретой среде рассчитываются по кинетической схеме связанных между собой гетерогенных и гомогенных радикально-цепных реакций, включающей 40 элементарных стадий и 15 компонент газовой смеси. Схема была создана для диапазона температур от 900 К до 1400 К [8]. Диаметр пучка лазерного излучения, его мощность и длительность являются параметрами, которые задаются в начальных и граничных условиях. Далее предполагаем использование непрерывного излучения CO₂-лазера, хотя могут изучаться режимы одиночного импульса и импульсно-периодического излучения для CO₂-лазера.

Представленная система уравнений 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 $\vec{v}^0$. В качестве граничных условий рассматриваются условия втекания потока ($Y_m^{in}, n_i^{in}, T_g^{in}, T_i^{in}, p^{in}, \vec{v}^{in}$), условия вытекания p^{out} , условия прилипания ($T_g^{bound}, \vec{v} = 0$).

В рамках одного шага интегрирования по времени последовательно решаются уравнения химической кинетики (8) для учета вклада в компонентный состав химических реакций, уравнения для температуры частиц (7) и лазерного излучения (6); интегрируется система уравнений (1)–(4) без учета динамической составляющей давления и находятся значения плотности газовых компонент и наночастиц, суммарной энтальпии газа и частиц, предварительного вектора скорости. Из найденных значений выражаются температура газовой смеси, концентрации газовых компонент и наночастиц. На заключительном этапе решается уравнение Пуассона с использованием условия на дивергенцию вектора скорости (5) для нахождения динамической составляющей давления π и проводится коррекция вектора скорости.

Описанный вычислительный алгоритм был реализован на языке C++ с использованием технологии параллельных вычислений MPI. Самой трудоемкой операцией является этап расчета уравнений химической кинетики [9], поскольку приходится решать жесткую систему уравнений, включающую десятки компонент газовой смеси. Также трудоемким является этап решения уравнения Пуассона для динамической составляющей давления, где приходится решать СЛАУ, размерность которой зависит от расчетной сетки. Вычислительный алгоритм для отдельных уравнений был проверен на известных решениях. Вычислительный алгоритм был ранее протестирован в предельных случаях на аналитических решениях в модельных задачах течения Пуазейля, Куэтта и теплопроводности с химической реакцией (в плоском варианте), экспериментальных данных пиролиза этана. Сходимость численного метода проверена и подтверждена на последовательности сгущающихся сеток.

Результаты исследования

Входные и выходные потоки в расчетной области. Цилиндрическая форма расчетной области определена типичным видом реакторов в химических технологиях и хорошей изученностью течений по прямым трубам круглого сечения. Сечение пучка лазерного излучения в приближении геометрической оптики тоже часто представляет собой круг, радиус которого может меняться оптическими элементами. Соосное распространение лазерного пучка по круглой трубе легко осуществимо в лабораторных экспериментах. Для вычислительных экспериментов, целью которых является определение влияния лазерного излучения на встречный поток реагентов, такая конфигурация расчетной области вместе с излучением имеет свой интерес. Эта цель позволяет отказаться от расчета распределения потоков по азимутальному углу цилиндрической системы координат, что сводит задачу к двумерной постановке и существенно упрощает разработку вычислительного алгоритма. Основным ожидаемым результатом ввода лазерного излучения в реакционную среду является создание области повышенной температуры, которая является источником дополнительных радикалов вне этой области. Это существенно повысит реакционную способность системы на выходе потоков и позволит достичь более высоких значений конверсии метана при прочих равных условиях.

Расчетная область (рис. 1) представляет собой трубу цилиндрической формы общей длиной 600 мм и диаметром 20 мм. Область состоит из четырех зон от A до D . Зона A имеет пониженную температуру стенок и пред-

назначена для расчета ввода излучения. Она изолируется от основной реакционной зоны *C* кольцеобразным вводом *I* относительно холодного метана. В зоне *B* стенки подогревают метан до определенной температуры. Реакционная зона *C* составляет 330 мм и ограничена кольцеобразным вводом газопылевой смеси *3* и кольцеобразным выводом для продуктов реакции *2*. В зоне *D* формируется поток метана с наночастицами навстречу лазерному излучению. Такое расположение реакционной зоны необходимо для организации воздействия лазерного излучения на реагирующую смесь в области выхода продуктов реакции и предохранения от перегрева торцевых стенок трубы.

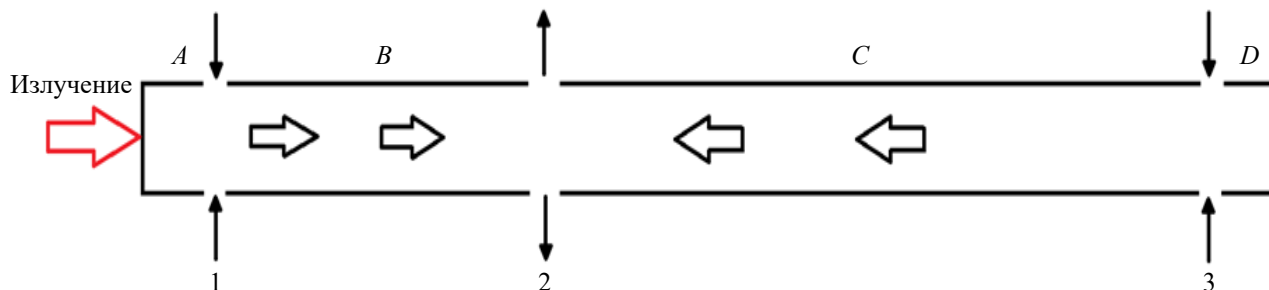


Рис. 1. Схема расчетной области с входными и выходными потоками

Начальные и граничные условия. В начальный момент времени область заполнена метаном температурой 973 К, давление 101,325 Па. На 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 B и C, температура которых 1173 К. Двигаясь по реакционной зоне, газ и частицы прогреваются от стенок к центру. Через вводы 1 подается относительно холодный метан с температурой 573 К. При температуре стенок 1173 К он остается инертным и движется встречным потоком к газопылевой смеси. Смешение потоков и вывод продуктов реакции происходит у выхода 2. Температура стенок в зонах A и D 573 К. Слева вдоль оси вводится излучение CO₂ лазера мощностью 30 Вт, диаметр луча 12 мм. Ширина кольцеобразных входов 1 и 3 — 5 мм, выхода 2 — 8 мм.

Описанная задача решается в цилиндрической системе координат для случая осесимметричного течения. В расчетах принимается 2D сетка прямоугольников, количество ячеек 6000, шаг по пространству $h = 10^{-3}$, по времени $\Delta t = 10^{-5}$.

Для выбранного размера и начальной концентрации наночастиц может происходить объединение частиц во фрактальные агломераты, но время этого процесса существенно превышает время нахождения наночастиц в зоне С. Кроме того, общая поверхность у фрактальных агломератов меняется слабо, так что сохраняется общая каталитическая поверхность, достаточная 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. Заполнение атомом водорода всей смеси по радиусу обеспечивает протекание радикальных цепных реакций с метаном и вторичных углеводородов. Смещение относительно холодного встречного потока метана в зоне кольцеобразного выхода 2 и поглощения лазерного излучения дает возможность охлаждения на выходе газопылевой смеси.

Течение без подвода лазерного излучения. Рассмотрим течение двухфазной газопылевой смеси с химическими реакциями в представленной на рис. 1 осесимметричной трубе без подвода лазерного излучения. Конверсия метана является эндотермическим процессом, энергия для запуска реакций поступает в систему за счет непрерывного нагрева стенок области.

Встречные потоки подаваемой газопылевой смеси через кольцеобразный вход 3 на боковой поверхности трубы эффективно смешиваются, разворачиваются и формируют ламинарный поток вдоль оси (справа налево). На расстоянии одного калибра трубы от входа 3 под воздействием нагрева стенок скорость принимает свои максимальные значения 11 см/с (рис. 2). 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 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. 2).

Максимальная концентрация частиц, в 2 раза большая концентрации на входе 3, наблюдается на выходе 2 (рис. 3). Температура смеси в реакционной зоне близка к температуре стенок (рис. 4), что иллюстрирует условие, при котором энергии, поступающей от стенок трубы, достаточно для прогрева всей области и проведения эндотермических химических реакций. Свою роль здесь также играет особая конструкция трубы — пониженные температуры

у торцевых стенок из-за газовой изоляции в этих областях обеспечивают защиту окон (для потенциальной подачи лазерного излучения) от нагревания.

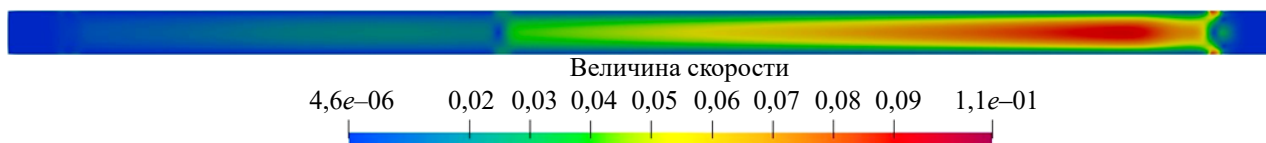


Рис. 2. Распределение скорости, м/с

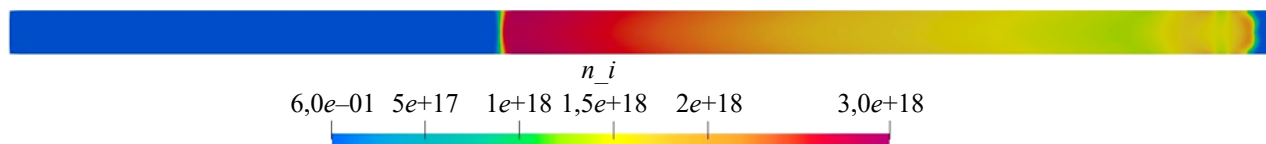


Рис. 3. Распределение наночастиц, м⁻³

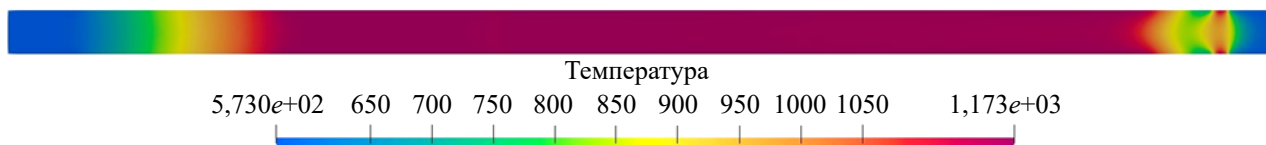


Рис. 4. Распределение температуры, К



Рис. 5. Распределение массовой доли метана

Химические реакции запускаются на расстоянии одного калибра трубы от входа 3 за счет нагрева стенок и протекают почти по всему объему реакционной зоны С с более активной конверсией метана (71 %) в области выхода 2. Максимальная конверсия метана наблюдается в этой области за счет накопления в ней наночастиц (рис. 3, 5), выступающих активными центрами химических реакций, и температуры смеси, приблизительно равной температуре стенок. По мере продвижения газопылевого потока происходит образование и накопление продуктов реакции с их максимальными концентрациями в области выходов 2. Из продуктов преимущественно образуются ароматические соединения — 31,5 %, этилен — 16,2 %, водород — 10,0 %. На выходе 2 конверсия метана составляет 65,0 %, поскольку происходит смешение реакционной смеси со встречным потоком метана (10 % поступает со входа 1, 90 % — со входа 3).

Воздействие лазерного излучения. Рассмотрим результаты расчета для химически активного двухфазного потока в присутствии лазерного излучения. Подвод луча мощности 30 Вт и диаметром 12 мм организован вдоль оси трубы через левый торец.

Лазерное излучение, поступающее в трубу слева, проходит через буферную зону, заполненную оптически прозрачным метаном, и поглощается в области вытекания потока наночастицами и этиленом (рис. 6).

Подвод энергии приводит к возникновению области повышенной температуры. Ее значения достигают 1364 К (рис. 7). Сдвиг повышенной температуры в буферную зону объясняется наличием диффузии поглощающего излучения этилена и водорода, теплопроводность которого в несколько раз превышает теплопроводность других компонент смеси. Несмотря на повышение температуры в этой области почти на 200 К по сравнению с расчетом без излучения скорость потока и, как следствие, концентрация частиц не меняют своих значений по объему трубы (рис. 8, 9). Поступающая энергия лазерного излучения с повышением температуры расходуется на эндотермические химические реакции.



Рис. 6. Распределение интенсивности излучения, Вт/м²

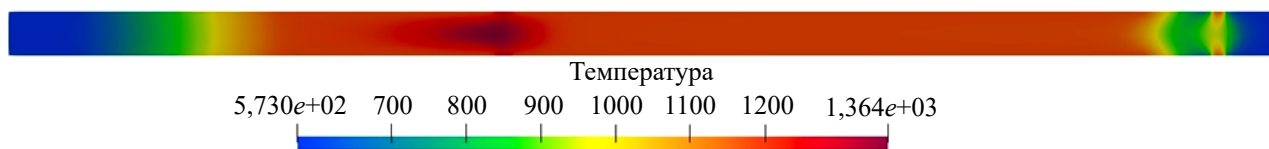


Рис. 7. Распределение температуры, К

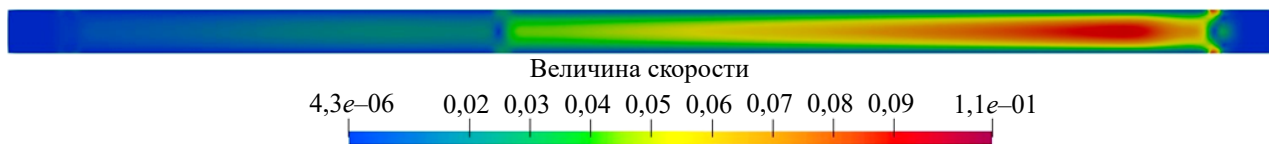
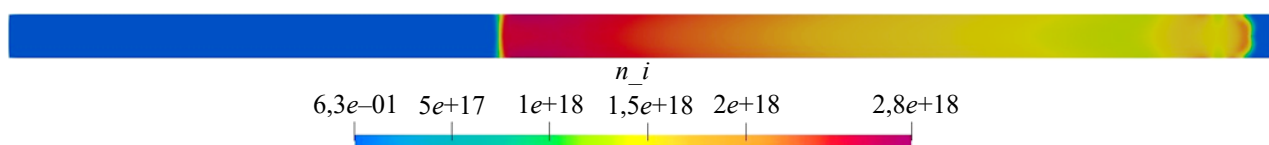


Рис. 8. Распределение скорости, м/с

Рис. 9. Распределение наночастиц, м⁻³

На рис. 10–12 приведены распределения основных компонент газовой смеси по трубе. По графикам видно, как и в случае отсутствия излучения, постепенное нарастание к выходу 2 продуктов реакции с конверсией метана 73 %. Однако, с подводом лазерного излучения происходит существенное перераспределение компонентного состава по трубе. Максимальные массовые доли водорода (рис. 11) и ароматических соединений (рис. 12) 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 % наблюдается в центральной части реактора, к выходу она падает до 6 %. Появление около 5 % водорода в левой «защитной» области трубы объясняется его диффузией.

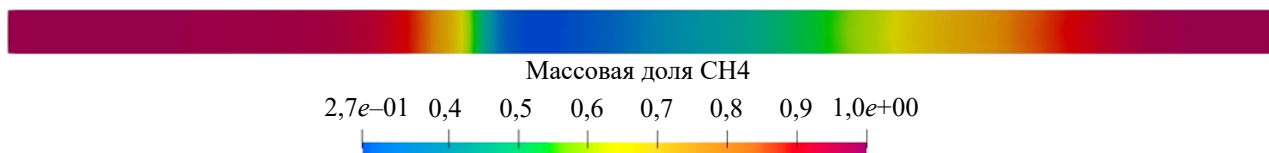


Рис. 10. Распределение массовой доли метана



Рис. 11. Распределение массовой доли водорода

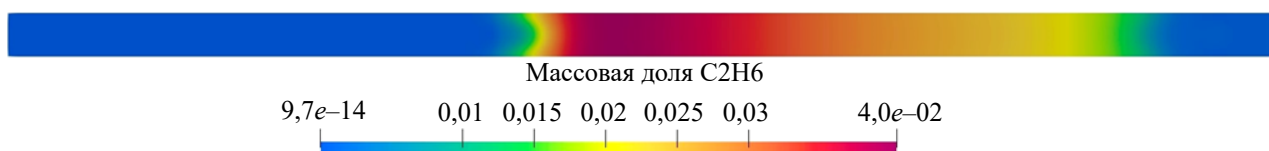


Рис. 12. Распределение массовой доли ароматических соединений

Поскольку на выходе из трубы происходит смешение встречных потоков метана, его наблюдаемая конверсия падает до 69,0 % со следующим распределением массовых долей целевых продуктов реакции: ароматические соединения — 44,0 %, этилен — 6,0 %, водород — 11,6 %.

Для исследования влияния параметров вычислительного эксперимента проведены расчеты для других значений температуры стенок реакционной зоны C от 1073 К до 1173 К при неизменных прочих начальных и граничных условиях. В присутствии лазерного излучения зависимость конверсии метана от температуры стенок носит линейный характер: с увеличением температуры смеси на 25 К добавочная конверсия метана составляет около 10 %, который

преимущественно преобразуется в ароматические соединения. Это связано с тем, что при достижении определенной температуры происходит сдвиг кинетики химических реакций в сторону образования этих соединений.

Обсуждение и заключение. Проведено математическое моделирование двухфазных химически активных газопылевых потоков с помощью программы собственной разработки. Программа предназначена для расчета в цилиндрических координатах осесимметрических дозвуковых течений с малым изменением давления. Численный алгоритм не накладывает ограничений на изменение скорости потока в расчетной области и на существенные изменения объема среды за счет химических реакций. Для изучения конверсии метана разработанная программа адаптирована для исследования течения в трубе со встречными потоками реагирующего газа и ИК-лазерного излучения. В серии вычислительных экспериментов в отсутствие излучения и с излучением 30 Вт изучено его воздействие на динамику химически активного встречного потока газопылевой смеси.

Как оказалось, ИК-лазерное излучение относительно небольшой мощности и интенсивности порядка 30 Вт/см², поглощаемое непосредственно в газе, оказывает сильное воздействие на встречный двухфазный поток наночастиц с многокомпонентным газом углеводородов. Это воздействие сводится к созданию области с более высокой температурой на выходе реакционной среды. Повышенные температуры и затраты тепловой мощности в присутствии излучения приводят к сдвигу продуктов конверсии метана в сторону увеличения выходов ароматических углеводородов. Повышение выходов ароматики достигается вложением лазерной энергии на самой последней стадии химического процесса. Закалка полученных продуктов осуществляется выводом реакционной смеси из-под лазерного излучения. Численное моделирование динамики реакционных двухфазных сред представляет интерес для разработки теоретических основ переработки метана в ценные продукты. Полученные результаты естественным образом подтверждают вывод о необходимости совместного использования средств математического моделирования и лабораторных экспериментов для разработки новых ресурсосберегающих и экономически обоснованных технологий переработки природного газа.

Список литературы / References

1. 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;15:877–893. <https://doi.org/10.1134/S2070048223050095>
2. Peskova E.E. Mathematical Modeling of Nonstationary Problems Related to Laser Thermochemistry of Methane in the Presence of Catalytic Nanoparticles. *Doklady Mathematics*. 2024;109(3):256–261. <https://doi.org/10.1134/S1064562424702107>
3. Пинаева Л.Г., Носков А.С., Пармон В.Н. Перспективы прямой каталитической переработки метана в востребованные химические продукты. Обзор. *Катализ в промышленности*. 2017;17(3):184–200. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2017-3-184-200>
4. Pinaeva L.G., Noskov A.S., Parmon V.N. Potentialities of the Direct Catalytic Processing of Methane into in-Demand Chemicals. Review. *Kataliz v promyshlennosti*. 2017;17(3):184–200. (In Russ.) <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2017-3-184-200>
5. Guo X., Fang G., Li G. et al. Direct, Nonoxidative Conversion of Methane to Ethylene, Aromatics, and Hydrogen. *Science*. 2014;344(6184):616–619. <https://doi.org/10.1126/science.1253150>
5. Франк-Каменецкий Д.А. *Диффузия и теплопередача в химической кинетике*. Москва: Наука; 1967. 491 с.
6. Frank-Kamenetskii D.A. *Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics*. Plenum Press, New York; 1969. (In Russ.)
7. Day M.S., Bell J.B. Numerical simulation of laminar reacting flows with complex chemistry. *Combustion Theory and Modelling*. 2000;4(4):535–556.
8. Borisov V.E., Yakush S.E., Sysoeva E.Y. Numerical Simulation of Cellular Flame Propagation in Narrow Gaps. *Mathematical Models and Computer Simulations*. 2022;14:755–770. <https://doi.org/10.1134/S2070048222050039>
9. 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;136:1775–1789. <https://doi.org/10.1007/s11144-023-02442-8>
10. Hairer E., Wanner G. *Solving Ordinary Differential Equations II. Stiff and Differential-Algebraic Problems*. Springer-Verlag, Berlin; 1996.

Об авторах:

Елизавета Евгеньевна Пескова, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры прикладной математики, дифференциальных уравнений и теоретической механики Национального исследовательского Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарёва (430005, Российская Федерация, г. Саранск, ул. Большевикская, 68), [ORCID](https://orcid.org/0000-0001-9151-1111), [MathNet](https://mathnet.ru), e.e.peskova@math.mrsu.ru

Валерий Николаевич Снытников, кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (630090, Российская Федерация, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5), [ORCID](#), [MathNet](#), snyt@catalysis.ru

Заявленный вклад авторов:

Е.Е. Пескова: разработка методов исследования, проведение численных расчетов, визуализация и анализ результатов.

В.Н. Снытников: постановка задачи, разработка методов исследования, анализ результатов.

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

About the Authors:

Elizaveta E. Peskova, Associate professor, Department of Applied Mathematics, Differential Equations and Theoretical Mechanics, National Research Mordovia State University (68/1, Bolshevistskaya St., Saransk, Russian Federation, 430005), [ORCID](#), [MathNet](#), e.e.peskova@math.mrsu.ru

Valeriy N. Snytnikov, Leading Researcher, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS (5, Lavrentiev Av., Novosibirsk, Russian Federation, 630090), [ORCID](#), [MathNet](#), snyt@catalysis.ru

Claimed Contributorship:

E.E. Peskova: development of research methods, numerical calculations, visualization and analysis of results.

V.N. Snytnikov: problem statement, development of research methods, analysis of results.

Conflict of Interest Statement: the authors declare no conflict of interest.

All authors have read and approved the final manuscript.

Поступила в редакцию / Received 05.08.2024

Поступила после рецензирования / Reviewed 19.08.2024

Принята к публикации / Accepted 26.08.2024