

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА МЕТАНА В УДАРНЫХ ВОЛНАХ

И. А. Бедарев, В. Н. Пармон*, А. В. Федоров, Н. Н. Федорова, В. М. Фомин

Институт теоретической и прикладной механики СО РАН, 630090 Новосибирск, fedorov@itam.nsc.ru

*Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск

Выполнено численное исследование гомогенного газофазного пиролиза метана в ударной трубе. Процесс пиролиза происходит под действием ударной волны, которая отражается от торца трубы. Рассмотрены невязкое одномерное и вязкое двумерное течения. Двумерные расчеты выполнены на основе нестационарных уравнений Навье — Стокса. В качестве кинетических моделей рассмотрена упрощенная брутто-схема Касселя, включающая 4 реакции и 5 химических компонентов превращения метана, и более детальная кинетическая схема, включающая 21 реакцию и 13 химических компонентов. Расчеты выполнены для числа Маха падающей ударной волны $M = 5,5$. Показано, что температура за отраженной ударной волной быстро падает из-за эндотермичности реакции пиролиза. Вследствие этого химические превращения в процессе пиролиза останавливаются при суммарной массовой концентрации этилена и ацетилена не выше 15 %. Для более глубокой конверсии метана в этилен и ацетилен требуется дополнительный подогрев газа.

Ключевые слова: пиролиз метана, ударные волны, математическое моделирование, неравновесная газодинамика.

ВВЕДЕНИЕ

Пиролиз метана в C_2 -углеводороды под действием ударно-волнового нагружения представляет большой интерес в связи с потенциальной возможностью его химико-технологических приложений [1]. Метан — основной компонент природного газа и в связи с постепенным истощением ресурсов дешевой нефти потенциально является основным сырьем химической промышленности недалекого будущего. При этом для химической промышленности наибольший интерес представляет не сам метан, а получающиеся из него более тяжелые C_2 -углеводороды типа этилена и ацетилена, являющиеся основными исходными компонентами для крупномасштабных синтезов. Поэтому одной из актуальных проблем современной химической технологии является поиск относительно дешевых и простых способов получения из метана углеводородов с большим числом атомов углерода в молекуле. В известных в настоящее время способах получения низших олефинов из метана используются, как правило, различные каталитические процессы, которые достаточно сложны и трудоемки. Поэтому представляется заманчивой прямой конверсия метана — пиролиз в низшие олефины, протекающая при высоких температурах

(1500 ÷ 2000 К). Однако для данного способа характерны высокая энергоемкость процесса и относительно невысокая селективность по отношению к целевому продукту, так как процесс пиролиза протекает глубже желаемого, вследствие чего образуется много сажи. При этом при производстве ацетилена путем прямого газофазного пиролиза типичное значение энергозатрат составляет около 50 МДж на килограмм продукта.

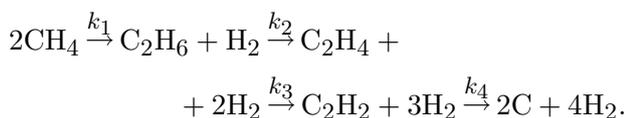
В настоящей работе для достижения кратковременного разогрева метана до высокой температуры предлагается использовать газодинамическое устройство — ударную трубу. При этом разогрев газа осуществляется за счет энергии отраженной от жесткой стенки ударной волны (УВ).

Для корректного описания газодинамических процессов, возникающих при распространении УВ в каналах технических устройств, заполненных химически реакционной средой, необходимо использовать математическую модель неравновесной газовой динамики, учитывающую неравновесные химические превращения. Кинетические схемы для описания высокотемпературного газофазного пиролиза метана хорошо известны. Упомянем, например, упрощенную брутто-схему Касселя [2]. В связи с широким распространением метода удар-

ных волн для исследования кинетических процессов появились и более детальные схемы пиролиза метана при высоких температурах [3–5]. Эти схемы учитывают образование энергоемких и высокорекционных промежуточных продуктов. Поэтому представляется обоснованным сопоставить расчетные данные, опирающиеся на различные схемы процесса пиролиза, как между собой, так и с экспериментальными данными по кинетике превращения метана в каналах под действием УВ. Это позволит верифицировать предлагаемую математическую модель с целью дальнейшего обоснованного использования для расчетов соответствующих технических устройств.

КИНЕТИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПИРОЛИЗА МЕТАНА

Для описания кинетики пиролиза метана используем упрощенную брутто-схему Касселя [2] и более детальную кинетическую схему, предложенную в работе [3]. Брутто-схема Касселя предполагает последовательный характер процесса пиролиза, в котором все реакции считаются необратимыми и не учитывается наличие реакционноспособных соединений типа свободных радикалов:



Далее для обозначения веществ будем использовать следующие индексы: 1 — CH_4 , метан; 2 — C_2H_6 , этан; 3 — C_2H_4 , этилен; 4 — C_2H_2 , ацетилен; 5 — H_2 , водород; 6 — C , углерод (газ).

Кинетические уравнения и константы скорости (см. [1]) для данной схемы имеют вид:

$$\begin{aligned} \frac{d\xi_1}{dt} &= -k_1\xi_1, \\ k_1 &= 4,5 \cdot 10^{13} \exp\left(\frac{-381\,000}{RT}\right) [\text{с}^{-1}]; \\ \frac{d\xi_2}{dt} &= \frac{k_1}{2} \frac{M_2}{M_1} \xi_1 - k_2\xi_2, \\ k_2 &= 9,0 \cdot 10^{13} \exp\left(\frac{-289\,000}{RT}\right) [\text{с}^{-1}], \\ \frac{d\xi_3}{dt} &= k_2 \frac{M_3}{M_2} \xi_2 - k_3\xi_3, \\ k_3 &= 2,57 \cdot 10^8 \exp\left(\frac{-167\,000}{RT}\right) [\text{с}^{-1}], \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\xi_4}{dt} &= k_3 \frac{M_4}{M_3} \xi_3 - k_4\xi_4, \\ k_4 &= 1,7 \cdot 10^6 \exp\left(\frac{-126\,000}{RT}\right) [\text{с}^{-1}]. \end{aligned}$$

Здесь ξ_α — относительная массовая концентрация компонента α ; k_r — константа скорости r -й химической реакции; M_α — молекулярная масса компонента α ; R — универсальная газовая постоянная, T — температура (единицы измерения RT — Дж/моль).

Стехиометрические инварианты системы:

$$\begin{aligned} \frac{1}{M_1}(\xi_1 - \xi_{10}) + \frac{2}{M_2}(\xi_2 - \xi_{20}) + \frac{2}{M_3}(\xi_3 - \xi_{30}) + \\ + \frac{2}{M_4}(\xi_4 - \xi_{40}) + \frac{1}{M_6}(\xi_6 - \xi_{60}) = 0, \\ \frac{2}{M_1}(\xi_1 - \xi_{10}) + \frac{3}{M_2}(\xi_2 - \xi_{20}) + \frac{2}{M_3}(\xi_2 - \xi_{20}) + \\ + \frac{1}{M_4}(\xi_4 - \xi_{40}) + \frac{1}{M_5}(\xi_5 - \xi_{50}) = 0, \end{aligned}$$

где ξ_{i0} — относительная массовая концентрация i -го компонента в начальном состоянии.

Позднее детальная кинетическая схема реакций пиролиза метана экспериментально выяснялась в [3] на основе метода ударных волн, который заключается в измерении спектроскопическим методом концентраций продуктов пиролиза за отраженной УВ. При этом в [3] изучен пиролиз метана, разбавленного аргоном. Рассмотрены, в частности, смеси, содержащие 2 и 5 % метана. Измерены концентрации CH_4 , C_2H_2 , C_2H_6 , C_2H_4 и некоторых радикалов при различных температурах за отраженной УВ. В результате проведенных исследований предложена кинетическая схема, которая учитывает 21 реакцию 13 компонентов, включающих высокорекционноспособные свободные радикалы. К сожалению, схема реакций [3] не учитывает возможность экспериментально наблюдаемого образования элементарного углерода при нагревании ацетилена. Константы скорости прямых реакций для этих превращений по схеме [3] приведены в таблице.

В общем виде стехиометрическое уравнение реакции записывается следующим образом:

$$\sum_{\alpha=1}^{\mu} \nu_{\alpha r} A_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{\mu} \nu'_{\alpha r} A'_\alpha.$$

Элементарные химические реакции и их константы скорости, использованные в [3] для описания распространения ударной волны в метане

Реакция	k_{fi} , $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ или с^{-1}
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$	$k_{f1} = 2,8 \cdot 10^7 \exp(-56\,940/RT)$
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	$k_{f2} = 1,0 \cdot 10^8 \exp(-133\,978/RT)$
$\text{CH}_4 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + \text{M}$	$k_{f3} = 4,7 \cdot 10^{11} \exp(-390\,210/RT)$
$\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	$k_{f4} = 7,2 \cdot 10^8 \exp(-63\,221/RT)$
$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	$k_{f5} = 7,0 \cdot 10^{14} \exp(-334\,944/RT)$
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	$k_{f6} = 1,3 \cdot 10^8 \exp(-39\,356/RT)$
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_4$	$k_{f7} = 5,0 \cdot 10^7 \exp(-81\,643/RT)$
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_4$	$k_{f8} = 1,5 \cdot 10^7 \exp(-41\,868/RT)$
$\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	$k_{f9} = 1,2 \cdot 10^{12} \exp(-146\,538/RT)$
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 + \text{M}$	$k_{f10} = 2,6 \cdot 10^{11} \exp(-332\,013/RT)$
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} + \text{M}$	$k_{f11} = 2,6 \cdot 10^{11} \exp(-404\,445/RT)$
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	$k_{f12} = 1,5 \cdot 10^8 \exp(-42\,705/RT)$
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_4$	$k_{f13} = 4,2 \cdot 10^5 \exp(-46\,474/RT)$
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} + \text{M}$	$k_{f14} = 3,0 \cdot 10^9 \exp(-133\,978/RT)$
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	$k_{f15} = 2,0 \cdot 10^7$
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H} + \text{M}$	$k_{f16} = 4,0 \cdot 10^{10} \exp(-447\,988/RT)$
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}_2$	$k_{f17} = 6,0 \cdot 10^7 \exp(-99\,227/RT)$
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_2 + \text{H}$	$k_{f18} = 3,5 \cdot 10^7$
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow p\text{-C}_3\text{H}_4 + \text{H}$	$k_{f19} = 6,2 \cdot 10^6 \exp(-71\,176/RT)$
$p\text{-C}_3\text{H}_4 \rightarrow a\text{-C}_3\text{H}_4$	$k_{f20} = 2,1 \cdot 10^{12} \exp(-251\,208/RT)$
$\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$	$k_{f21} = 6,4 \cdot 10^8 T^{-1}$

Здесь A_α — химические символы исходных реагирующих веществ, ν_α — стехиометрические коэффициенты, штрих относится к продуктам реакции, μ — число реагирующих компонентов, индексом r обозначен номер реакции. Если химический компонент A_α не является исходным продуктом (продуктом реакции), соответствующий стехиометрический коэффициент равен нулю.

Молярно-объемная скорость образования компонента α в r -й реакции выражается формулой

$$R_{\alpha r} = (\nu'_{\alpha r} - \nu_{\alpha r}) \left[k_{fr} \prod_{\alpha=1}^{\mu} W_{\alpha}^{\nu_{\alpha r}} - k_{br} \prod_{\alpha=1}^{\mu} W_{\alpha}^{\nu'_{\alpha r}} \right].$$

Тогда уравнения химической кинетики для молярно-объемных концентраций принимают вид

$$\frac{dW_{\alpha}}{dt} = \sum_{r=1}^l R_{\alpha r},$$

где $W_{\alpha} = \rho_{\alpha}/M_{\alpha}$ — молярно-объемная концентрация, $\text{моль}/\text{м}^3$; $\rho_{\alpha} = \xi_{\alpha}\rho$, M_{α} — парциальная плотность и молекулярная масса компонента α ; ξ_{α} — относительная массовая концентрация компонента α ; $\rho = \sum_{\alpha=1}^{\mu} \rho_{\alpha}$ — плотность смеси, l — число реакций.

Таким образом, для относительных массовых концентраций уравнения химической кинетики записываются в виде

$$\frac{d\xi_{\alpha}}{dt} = \frac{1}{\rho} M_{\alpha} \sum_{r=1}^l \rho^{m_r} (\nu'_{\alpha r} - \nu_{\alpha r}) \times$$

$$\times \left[k_{fr} \prod_{\beta=1}^{\mu} \left(\frac{\xi_{\beta}}{M_{\beta}} \right)^{\nu_{\beta r}} - k_{br} \prod_{\alpha=1}^{\mu} \left(\frac{\xi_{\beta}}{M_{\beta}} \right)^{\nu'_{\beta r}} \right]. \quad (2)$$

Здесь m_r — порядок r -й реакции, $\alpha = 1, \dots, \mu$,

$$k_{br} = \frac{k_{fr}}{K_{pr}} (RT)^{\Delta n_r} \quad (3)$$

— скорость обратной реакции, Δn_r — изменение числа реагирующих в r -й реакции молекул; $\Delta n_r = \sum_{\alpha=1}^{\mu} \nu'_{\alpha r} - \sum_{\alpha=1}^{\mu} \nu_{\alpha r}$, K_{pr} — константа равновесия, выраженная через парциальные давления компонентов,

$$K_{pr} = K^0 (p^0)^{\Delta n_r},$$

где p^0 — давление при стандартных условиях ($p^0 = 0,1013 \cdot 10^6$ Па), стандартная константа равновесия K^0 определяется из соотношения

$$\ln K^0 = \frac{1}{R} \left(\Delta_r \Phi^0 - \frac{\Delta_r H^f(0)}{T} \right),$$

$\Delta_r \Phi^0$ и $\Delta_r H^f(0)$ — соответственно изменение приведенной энергии Гиббса и энтальпии при $T^0 = 0$ в r -й реакции,

$$\Delta_r \Phi^0 = \sum_{\alpha=1}^{\mu} \nu'_{\alpha r} \Phi_{\alpha r}^0 - \sum_{\alpha=1}^{\mu} \nu_{\alpha r} \Phi_{\alpha r}^0,$$

$$\Delta_r H^f(0) = \sum_{\alpha=1}^{\mu} \nu'_{\alpha r} H_{\alpha r}^f(0) - \sum_{\alpha=1}^{\mu} \nu_{\alpha r} H_{\alpha r}^f(0),$$

$\Phi_{\alpha r}^0$ — приведенная энергия Гиббса компонента α , участвующего в r -й реакции, определяемая из эмпирической зависимости

$$\Phi_{\alpha}^0 = k_{1\alpha} + k_{2\alpha} \ln(x) + k_{3\alpha} x^{-2} + k_{4\alpha} x^{-1} + k_{5\alpha} x + k_{6\alpha} x^2 + k_{7\alpha} x^3,$$

$$x = T \cdot 10^{-4},$$

$H_{\alpha r}^f(0)$ — энтальпия образования компонента α при $T^0 = 0$, участвующего в r -й реакции. Значения коэффициентов $k_{1\alpha} - k_{7\alpha}$ и энтальпий образования веществ взяты из [6].

Задача Коши для системы обыкновенных дифференциальных уравнений (1), (2), к которой свелась проблема определения концентрации компонентов газовой смеси, образующейся под воздействием УВ на метан за счет резкого подъема температуры газа за УВ, решалась с помощью программного комплекса RADAU5.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТОВ ДЛЯ УСЛОВИЙ ЭКСПЕРИМЕНТОВ [3]

Проведены расчеты пиролиза метана в условиях экспериментов [3] при температурах $T = 1\,600 \div 2\,200$ К и давлениях $p = (2,5 \div 3,5) \times 10^5$ Па с использованием двух упомянутых кинетических схем. Сравнение данных, полученных по этим схемам, проводилось для смеси метана и аргона, в которой содержалось 2 % метана. Различные температуры пиролиза в эксперименте соответствуют температурам за ударными волнами разной интенсивности. Особенностью экспериментов является то, что для различных температур приведены различные времена «эффективного» теплоподвода. Время «эффективного» теплоподвода — это время нахождения смеси при высокой температуре за проходящей УВ. Температурам $2\,200 \div 1\,600$ К с шагом 100 К соответствовали времена теплоподвода 1 940, 1 780, 1 620, 1 460, 1 300, 1 140 и 1 000 мкс.

В расчете по условиям перед УВ ($p_1 = 0,14 \cdot 10^5$ Па, $T_1 = 300$ К) и температуре T_2 за УВ из соотношений на скачке вычислялись все остальные параметры, так как при расчете системы уравнений (2) требуется знать плотность ρ_2 за скачком. При расчете газодинамических параметров за замороженной УВ предполагалось (в силу малой концентрации метана), что УВ движется по чистому аргону. Тем самым влияние физических свойств метана и других веществ на газодинамические параметры не учитывалось.

На рис. 1 показаны экспериментальные и расчетные молярные концентрации метана в зависимости от температуры (на этом рисунке и рис. 2–5 $[\text{CH}_4]_0$ — молярная концентрация метана в начальном состоянии, до взаимодействия с УВ). Из рис. 1 видно, что расчет с использованием схемы [2] при высоких температурах, приводит к большим погрешностям, чем при использовании схемы [3]. Некоторое расхождение экспериментальных и расчетных данных с использованием кинетики [3], которая получена из этих же экспериментов, мы объясняем возможным расхождением в определении нами скоростей обратных реакций, которые не приведены [3].

Концентрация ацетилена, вычисленная с использованием кинетики [2] при температурах больше 2 000 К, гораздо меньше, чем в эксперименте (рис. 2). Кроме того, изменяется и характер поведения кривой: при $T = 1\,900$ К

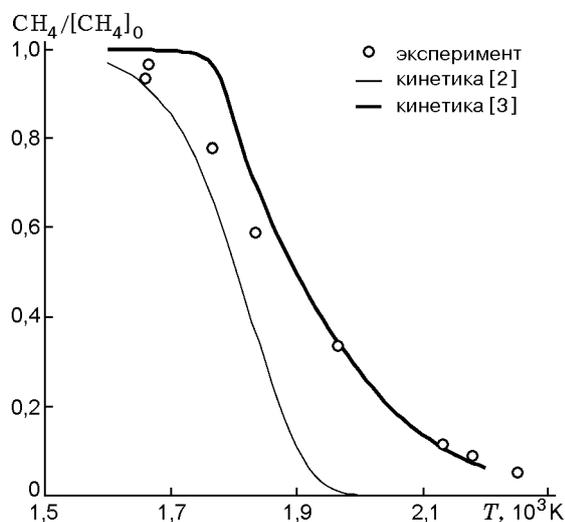


Рис. 1. Концентрация метана в зависимости от температуры:

на этом и следующих рисунках температурам 2200, 2100, 2000, 1900, 1800, 1700, 1600 К соответствуют времена теплоподвода 1940, 1780, 1620, 1460, 1300, 1140 и 1000 мкс

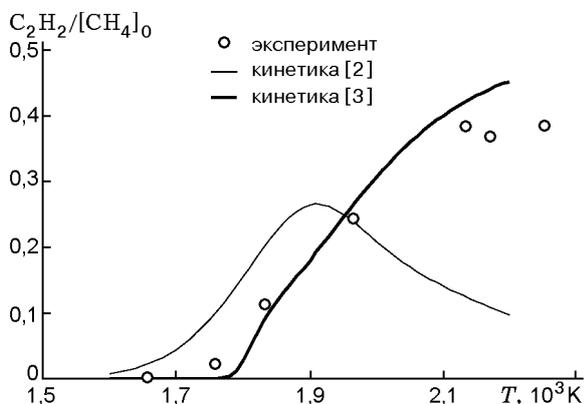


Рис. 2. Концентрация ацетилена в зависимости от температуры

концентрация ацетилена достигает максимума, затем происходит ее уменьшение. Это объясняется тем, что в брутто-схеме Касселя при высоких температурах начинает работать четвертая стадия, в которой ацетилен разлагается на водород и углерод. В кинетике же [3] возможность разложения ацетилена на углерод не учитывается.

На рис. 3 приведена концентрация этана. Здесь различия данных расчетов по схеме [2] и эксперимента еще более заметны. Концентрация этана для брутто-схемы Касселя сильно занижена во всем диапазоне температур.

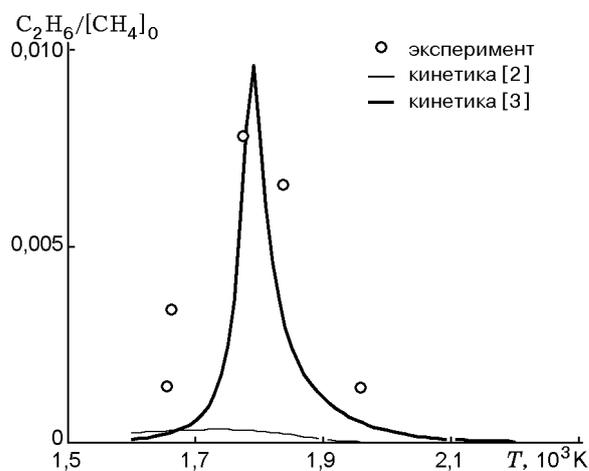


Рис. 3. Концентрация этана в зависимости от температуры

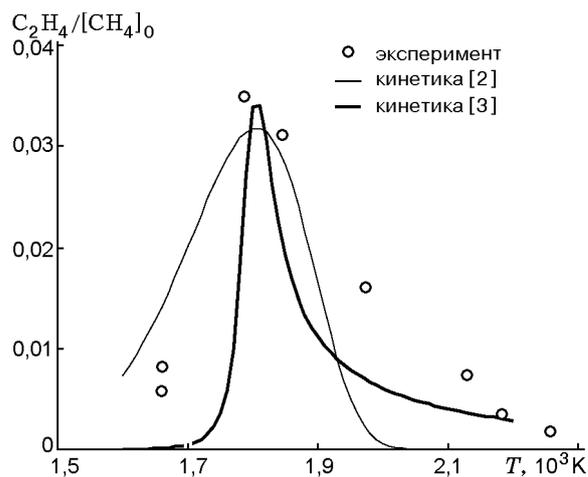


Рис. 4. Концентрация этилена в зависимости от температуры

На рис. 4 показана зависимость концентрации этилена от температуры. Здесь различие результатов расчетов по двум кинетическим схемам и экспериментов не столь существенно, как для других компонентов.

На рис. 5 показаны расчетные (с использованием кинетики [3]) и экспериментальные относительные концентрации радикалов p - C_3H_4 , a - C_3H_4 и C_4H_2 . Можно отметить удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных как в отношении поведения приведенных зависимостей, так и в положении и величине максимума концентрации. Однако в расчете для радикалов p - C_3H_4 и a - C_3H_4 наблюдается запаздывание начала роста их концен-

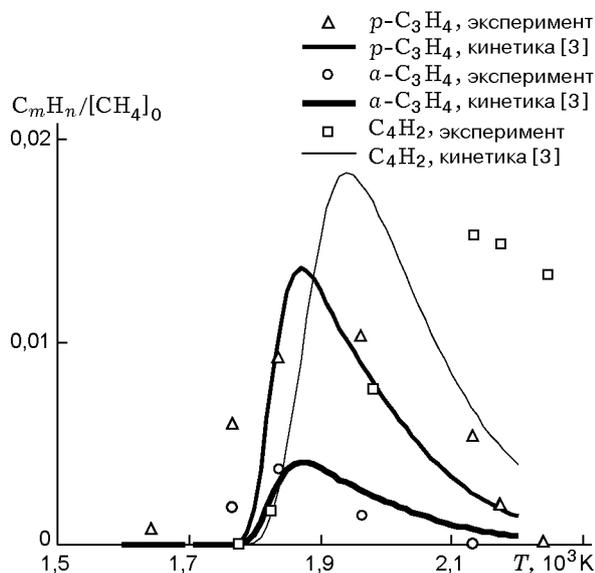


Рис. 5. Концентрация радикалов ($p\text{-C}_3\text{H}_4$, $a\text{-C}_3\text{H}_4$, C_4H_2) в зависимости от температуры

траций при увеличении температуры.

На основе проведенных расчетов и сравнений их с экспериментальными данными по зависимости концентраций компонентов от температуры можно сделать вывод о том, что использование кинетики [3] для моделирования пиролиза метана в УВ более предпочтительно, чем использование упрощенной кинетики [2].

РАСЧЕТ РАСПРОСТРАНЕНИЯ УВ В МЕТАНЕ, НАХОДЯЩЕМСЯ В ОДНОМЕРНОМ КАНАЛЕ ТЕХНИЧЕСКОГО УСТРОЙСТВА

Математическая модель неравновесной газовой динамики

Рассмотрим движение и превращение метана под действием УВ, распространяющейся вдоль канала и отражающейся от жесткой стенки. Процесс описывается одномерными нестационарными уравнениями Эйлера:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} &= 0, \\ \frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u^2 + p)}{\partial x} &= 0, \\ \frac{\partial(\rho E)}{\partial t} + \frac{\partial[(\rho E + p)u]}{\partial x} &= 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь $E = e + u^2/2$ — полная энергия; $e = c_v(T - T^0) + \sum_{\alpha=1}^{\mu} \xi_{\alpha} e_{\alpha}^f(0)$ — внутренняя энергия;

$$c_v = \sum_{\alpha=1}^{\mu} c_{v\alpha} \xi_{\alpha} \text{ — теплоемкость смеси при по}$$

стоянном объеме; $e_{\alpha}^f(0)$ — энергия образования компонента α при $T^0 = 0$; $e_{\alpha}^f(0) = H_{\alpha}^f(0)$. Предполагается как калорическая идеальность, т. е. $c_{v\alpha} = \text{const}$ (выбиралась $c_{v\alpha}$ при $T = 300$ и 1500 К), так и калорическая неидеальность, т. е. $c_{v\alpha} = c_{v\alpha}(T)$, так как для диапазона температур $300 \div 2500$ К теплоемкость метана, этана, этилена, ацетилен и радикалов меняется в несколько раз. Уравнение состояния смеси имеет вид

$$p = \rho R T \sum_{\alpha=1}^{\mu} \frac{\xi_{\alpha}}{M_{\alpha}}, \quad \gamma = \frac{\sum_{\alpha=1}^{\mu} c_{p\alpha} \xi_{\alpha}}{\sum_{\alpha=1}^{\mu} c_{v\alpha} \xi_{\alpha}}.$$

Система уравнений (4) дополняется уравнениями неравновесной кинетики химических превращений (1), (2) и после этого становится замкнутой относительно искомых параметров газа и концентраций компонентов смеси, получающейся после ударно-волнового воздействия.

Результаты расчетов

На основе (4) рассмотрим задачу о нагреве метана ударной волной, которая в проходящем режиме не обеспечивает достаточно высокой температуры для деструкции метана. Однако после отражения УВ от жесткой стенки температура метана вновь возрастает, так что возможен режим конверсии.

Итак, пусть в начальный момент времени по метану, находящемуся в одномерном канале, распространяется УВ с числом Маха ударной волны M_0 , по которому определяются параметры за УВ (состояние 1). УВ распространяется по газу слева направо и, отражаясь от стенки, движется в противоположном направлении. Некоторые данные относительно возникающей картины течения приведены ниже.

В частности, на рис. 6 даны распределения параметров газа в падающей и отраженной УВ, в которых происходят химические превращения по схеме Касселя [2] при $M_0 = 5,5$, $T_0 = 300$ К. Значения теплоемкости метана взяты при 300 К. Аналитический расчет без учета химической кинетики показывает, что

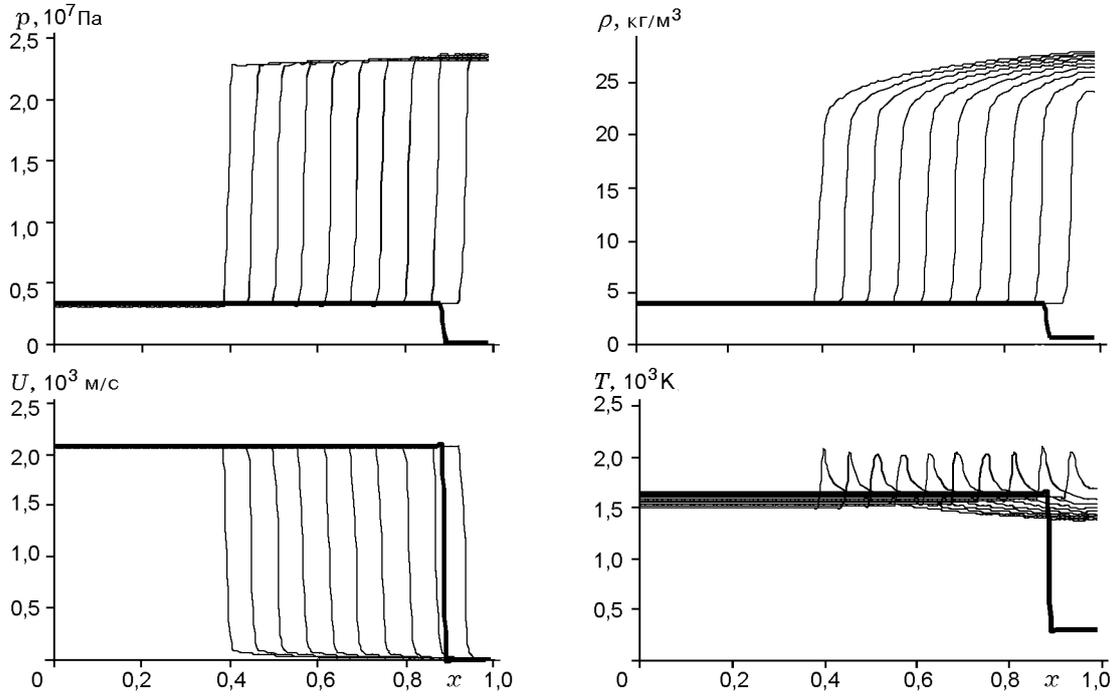


Рис. 6. Параметры газа при $M_0 = 5,5$ с учетом кинетической схемы химических превращений [2] в различные моменты времени: толстая линия — параметры ударной волны до отражения от стенки, тонкая — после отражения

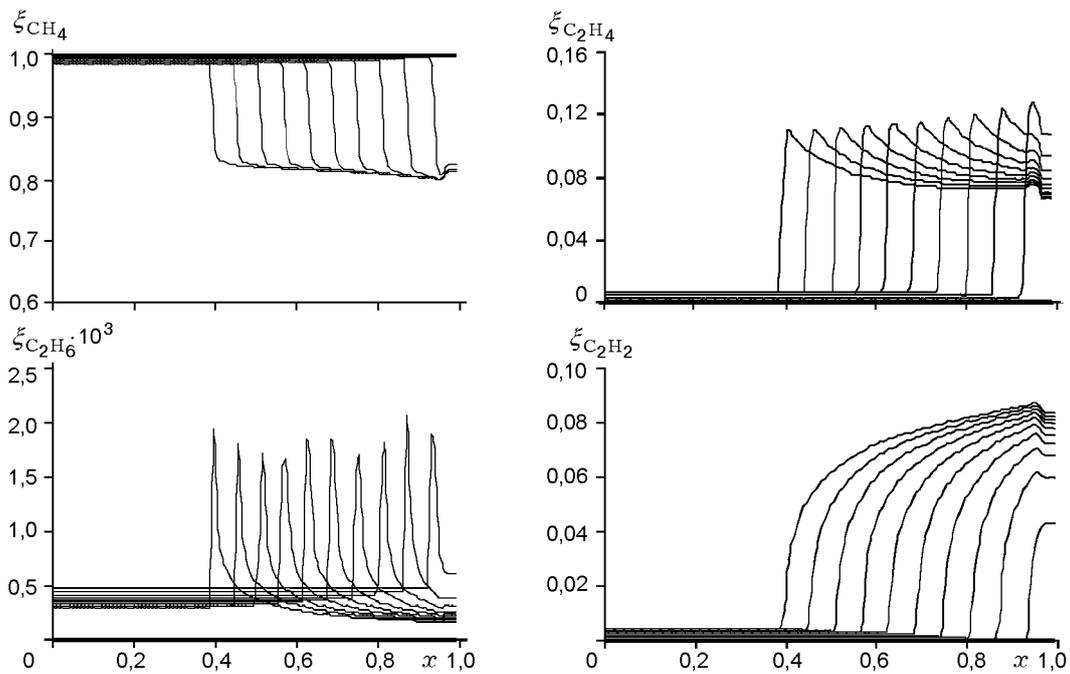


Рис. 7. Концентрации компонентов при $M_0 = 5,5$ с учетом кинетической схемы химических превращений [2] в различные моменты времени

температура за падающей УВ должна быть $T_1 \approx 1600$ К, за отраженной $T_2 \approx 3300$ К. На данном рисунке температура за падающей УВ совпадает с аналитическим значением, а за отраженной УВ в зоне реакции падает примерно до 1400 К из-за эндотермичности реакции пиролиза метана. Давление при этом изменяется не очень сильно, поэтому плотность смеси возрастает.

На рис. 7 показаны массовые концентрации CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 при $M_0 = 5,5$ с учетом кинетики Касселя. В результате реакции за отраженной УВ происходит конверсия ≈ 20 % метана. В продуктах реакции за отраженной УВ образуется примерно по 8 % ацетилена и этилена.

На рис. 8, 9 приведены результаты расчетов при $M_0 = 5,5$ с учетом химической кинетики [3]. Распределение газодинамических параметров на рис. 8 близко к полученному с использованием кинетики [2] (см. рис. 6). Однако распределения концентраций существенно отличаются для расчетов по двум кинетическим схемам. В расчете по схеме [3] происходит конверсия только ≈ 4 % метана. В продуктах реакции наблюдается 3 % этилена, 0,2 % этана и 0,04 % ацетилена. Таким образом, можно сделать вывод о том, что для получения большего количества ацетилена и этилена в продуктах реакции потребуется большее количество энергии.

Представляется интересным оценить влияние неоднородности течения метана в канале с учетом протекания реакций конверсии. Для этого была рассмотрена нижеследующая задача.

РАСЧЕТ РАСПРОСТРАНЕНИЯ УВ В СРЕДЕ МЕТАНА, НАХОДЯЩЕГОСЯ В ДВУМЕРНОМ КАНАЛЕ ТЕХНИЧЕСКОГО УСТРОЙСТВА

Для моделирования динамики смеси газов используем осредненные по Фавру полные уравнения Навье — Стокса, записанные в обобщенной криволинейной системе координат [7]. Решение системы дифференциальных уравнений определяется на основе неявной четырехшаговой конечно-разностной схемы типа универсального алгоритма с использованием расщепления по физическим процессам и пространственным переменным [8]. Для построения высокоразрешающей схемы для аппроксимации невязких потоков используется TVD-подход, основанный на методе расщепления

вектора потоков Ван Лира [9]. Для аппроксимации вязких потоков применяется схема с центральными разностями второго порядка точности. Детали и верификация численного алгоритма подробно описаны в [10].

Для расчета химических превращений использовалась для экономии времени упрощенная кинетическая схема [2], тем более что здесь целью является получение лишь качественных результатов.

Таким образом, система уравнений Навье — Стокса дополнялась уравнениями (1). Для решения жесткой системы обыкновенных дифференциальных уравнений (1) на каждом шаге по времени использовался программный комплекс RADAU5.

Постановка задачи отражения УВ от твердой стенки в осесимметричном случае аналогична одномерной задаче. Рассчитывалось течение с параметрами $M_0 = 5,5$, $T_0 = 300$ К, значения теплоемкостей c_{v_i} взяты при $T_0 = 300$ К. Таким образом параметры соответствуют одномерному течению, представленному на рис. 6, 7.

На рис. 10–12 показаны распределения скорости, концентрации ацетилена и температуры в потоке. Видно, что наличие пограничного слоя существенно изменяет газодинамическую структуру течения, что приводит к значительным изменениям в распределении концентраций по сечению канала.

Если сравнить значения основных газодинамических параметров до и после отражения от стенки, полученные в одномерной (см. рис. 6, 7) и двумерной постановках (см. рис. 10–12), то видно, что давление и скорость близки друг к другу. Концентрация ацетилена и температура в двумерной задаче за отраженной УВ достигают более высоких значений.

За проходящей УВ формируется пограничный слой. Отражаясь от стенки, УВ создает для пограничного слоя встречный градиент давления. Под его воздействием пограничный слой отрывается. В потоке появляется массивный вихрь с отрицательной скоростью (см. рис. 10). Отрыв потока приводит к существенному сужению рабочей части канала, в которой происходит превращение метана. При этом с увеличением расстояния от отраженной УВ до стенки канал перекрывается все сильнее. Таким образом, изменение газодинамической структуры течения оказывает влияние и на химический состав смеси по сечению тру-

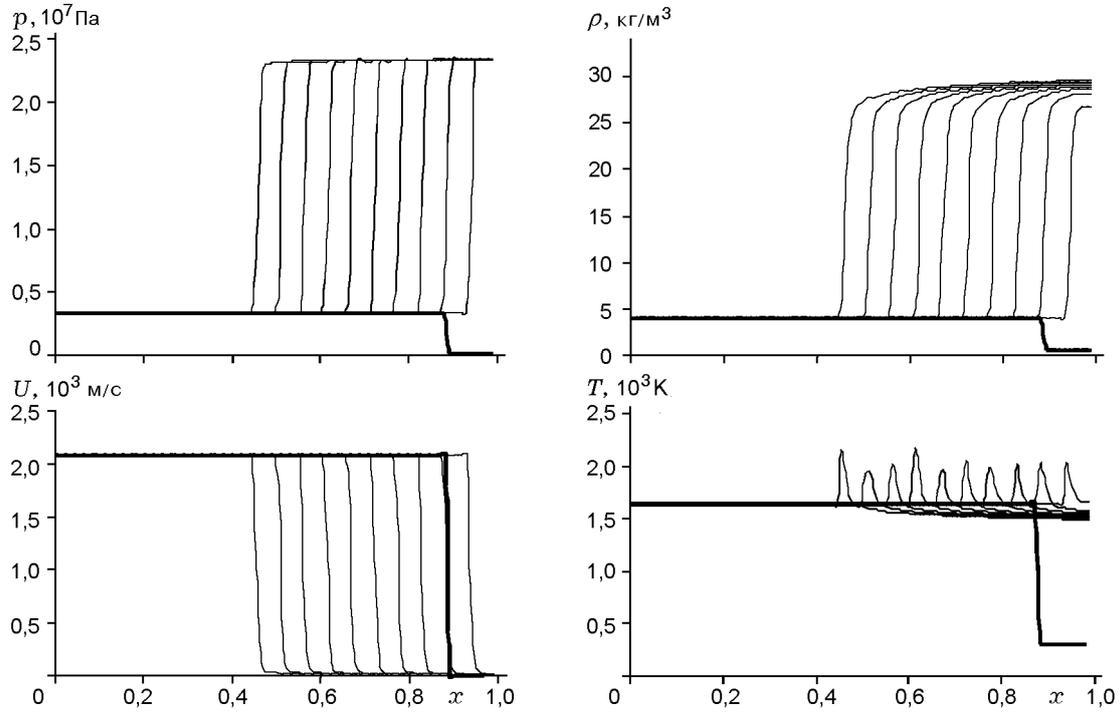


Рис. 8. Параметры газа при $M_0 = 5,5$ с учетом кинетической схемы химических превращений [3] в различные моменты времени

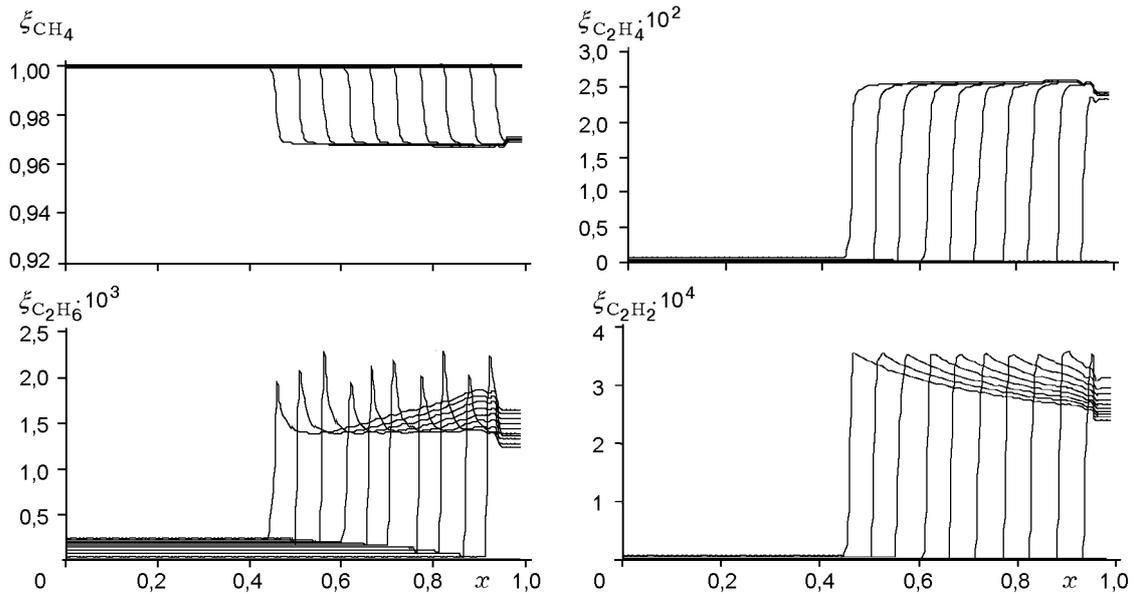


Рис. 9. Концентрации компонентов при $M_0 = 5,5$ с учетом кинетической схемы химических превращений [3] в различные моменты времени

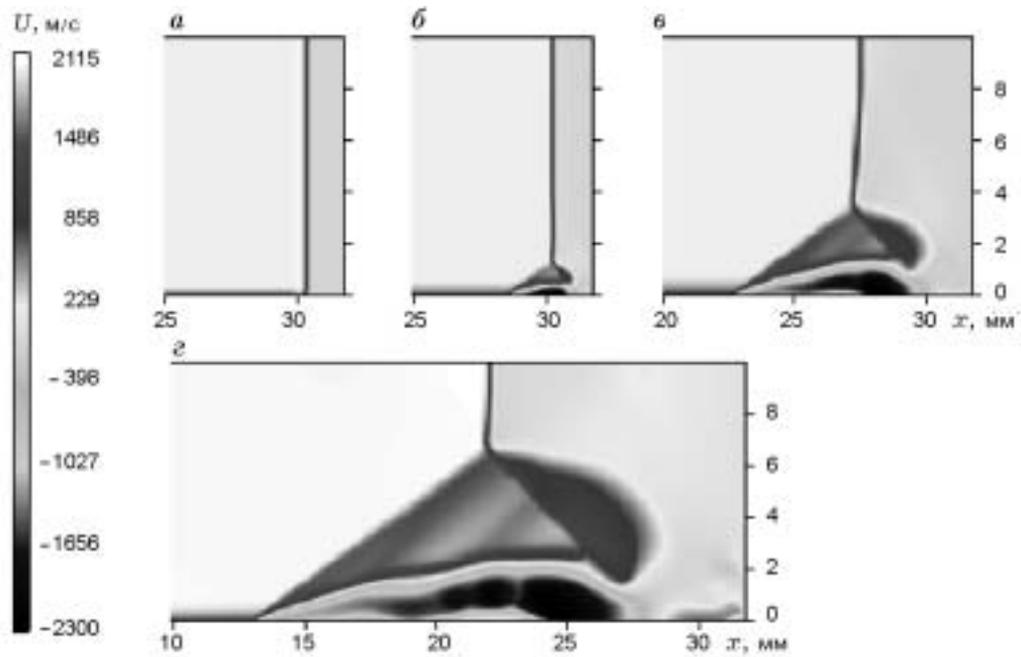


Рис. 10. Распределение продольной компоненты скорости:
a — положение ударной волны до отражения, *б-г* — после отражения от стенки

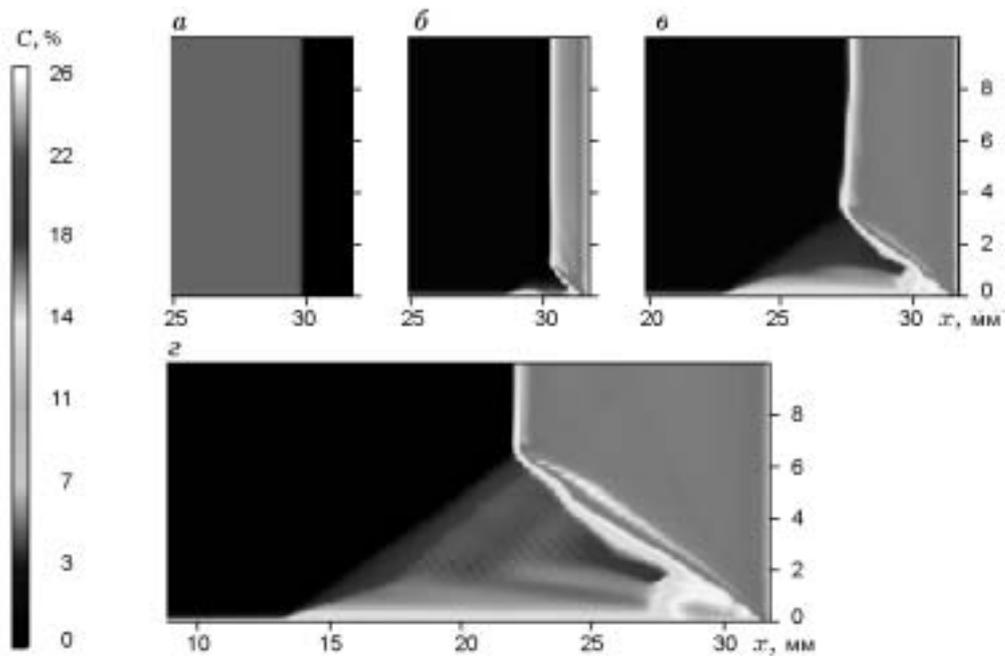


Рис. 11. Распределение относительной массовой концентрации ацетилена:
a — положение ударной волны до отражения, *б-г* — после отражения от стенки

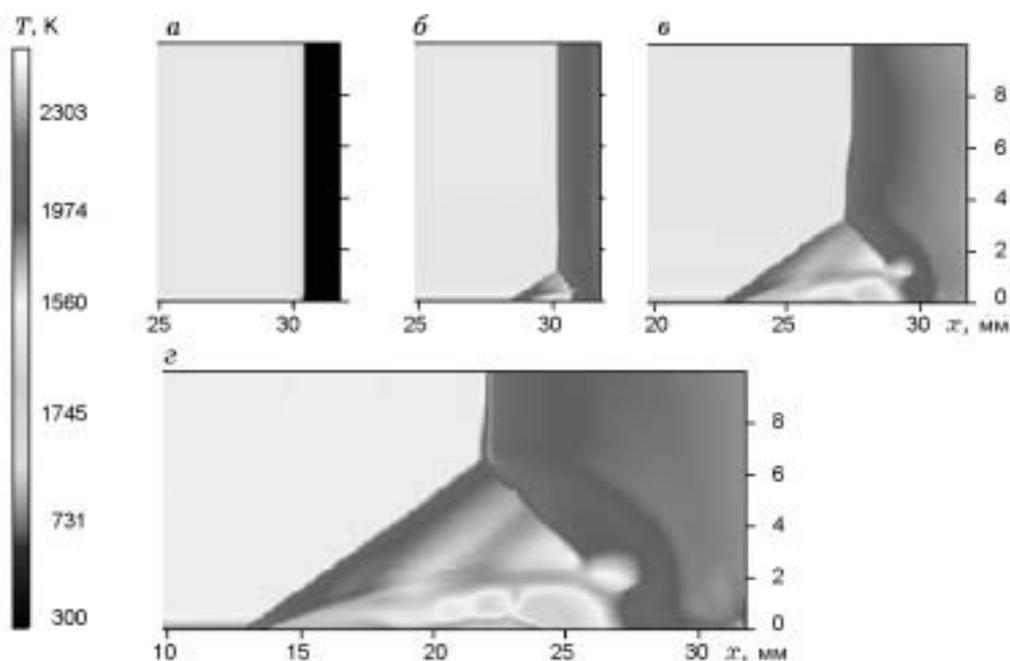


Рис. 12. Распределение температуры:

а — положение ударной волны до отражения, *б-г* — после отражения от стенки

бы. У стенок трубы и в области отрыва концентрация продуктов, в частности ацетилена (см. рис. 11), ниже, чем в центральной части трубы.

ВЫВОДЫ

Исследование пиролиза метана в отраженных ударных волнах в одномерном и двумерном нестационарных течениях показало возможность конверсии метана в умеренно сильных ударных волнах. Учет двумерности и вязкости в движении смеси оказывает существенное влияние на количественные и качественные характеристики газодинамической структуры течения и химического состава полученной смеси по сечению канала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буянов Р. А., Васильева Н. А., Пармон В. Н. и др. Эндотермический химический реактор с газодинамическим управлением. Новосибирск, 2001. (Препринт / РАН. Сиб. отдние. Ин-т теор. и прикл. механики; № 5-2001.)

2. Kassel L. S. // J. Amer. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 3949.
3. Hadaka Y., et al. High temperature pyrolysis of methane in shock waves // Intern. J. Chem. Kin. 1990. V. 22. P. 701–709.
4. Tabayashi K., Bauer S. H. The early stages of pyrolysis and oxidation of methane // Combust. Flame. 1979. V. 34. P. 63–83.
5. Hadaka Y., et al. Shock-tube and modeling of methane pyrolysis and oxidation // Combust. Flame. 1999. V. 118. P. 340–358.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник // Под ред. В. П. Глушко и др. М.: Наука, 1979.
7. Wilcox D. C. Turbulence modelling for CFD. La Canada, California: DCW Industries Inc., 1993.
8. Ковеня В. М., Яненко Н. Н. Метод расщепления в задачах газовой динамики. Новосибирск: Наука, 1981.
9. Van Leer B. Flux-vector splitting for the euler equations // Technical Report 82–30, ICASE. 1982.
10. Бедарев И. А., Федорова Н. Н. Исследование факторов, влияющих на качество предсказания турбулентных отрывных течений // Вычислит. технологии. 1999. Т. 4, № 1. С. 14–33.

Поступила в редакцию 2/Х 2003 г.