

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ПИРОЛИЗА ЭТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ENO СХЕМ

И.М. Губайдуллин^{1,2}, Е.Е. Пескова³, О.А. Стадниченко⁴

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа

² Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа

³ Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, г. Саранск

⁴ 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 ρ – плотность газа ($\text{кг}/\text{м}^3$), \vec{v} – скорость газа ($\text{м}/\text{с}$), p – давление (Па), ρE – полная энергия в единице объема ($\text{Дж}/\text{м}^3$), $h_j = \int_{T_{ref}}^T c_{pj} dT$ – энтальпия ($\text{Дж}/\text{кг}$), c_{pj} – удельная теплоемкость вещества j ($\text{Дж}/(\text{К} \cdot \text{кг})$), $S_h = -\sum_j \frac{h_j}{M_{wj}} R_j$ – нагрев (охлаждение) в результате химической реакции и внешних воздействий ($\text{Дж}/(\text{с} \cdot \text{м}^3)$), Y_i – локальная массовая доля вещества i , $R_i = M_{wi} \sum_{r=1}^N \hat{R}_{ir}$ – объемная скорость образования вещества i ($\text{кг}/(\text{с} \cdot \text{м}^3)$), \hat{R}_{ir} – молярный коэффициент Аррениуса образования / расхода вещества i в ходе реакции r ($1/(\text{с} \cdot \text{м}^3)$), M_{wi} – молекулярная масса вещества i (кг), R – универсальная газовая постоянная ($\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$), T – температура (К).

В уравнениях 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 ω 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:

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

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 Δ_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 Δ_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).

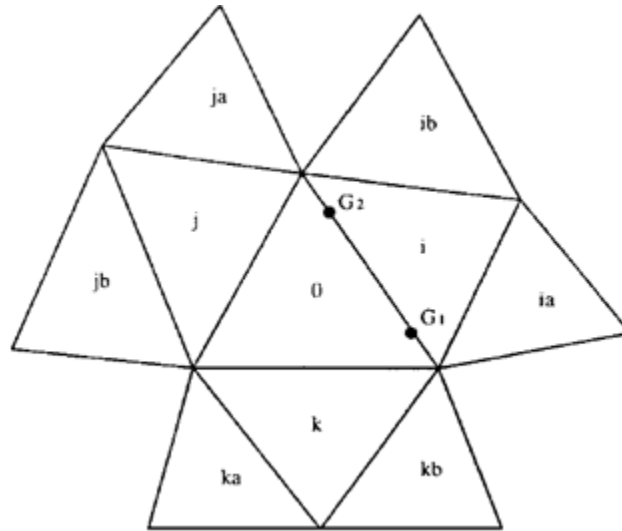


Рис. 1. Шаблон для построение ENO схемы

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 ν_{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, Ω_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
σ_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.