

## ПРИКЛАДНАЯ МАТЕМАТИКА И МЕХАНИКА

DOI 10.15507/2079-6900.25.202303.159-173

Оригинальная статья

ISSN 2079-6900 (Print)

ISSN 2587-7496 (Online)

УДК 519.63

**Численное исследование конверсии метановых смесей под воздействием лазерного излучения****Е. Е. Пескова<sup>1, 2</sup>, В. Н. Снытников<sup>1</sup>**<sup>1</sup> *Институт Катализа СО РАН (г. Новосибирск, Российская Федерация)*<sup>2</sup> *ФГБОУ ВО «МГУ им. Н. П. Огарёва» (г. Саранск, Российская Федерация)*

**Аннотация.** В настоящей работе проведено исследование лазерной конверсии метановых смесей при различных условиях проведения вычислительного эксперимента. Подобные течения характеризуются резкими локальными изменениями газодинамических характеристик и концентраций компонент смеси. Их динамика и взаимные превращения описываются жесткой системой из уравнений Навье-Стокса и химической кинетики, что накладывает серьезные ограничения на выбор вычислительного алгоритма. Вычислительные эксперименты проводились с использованием ранее разработанного 2D-кода для моделирования дозвуковых осесимметричных течений многокомпонентной среды, дополненным модулем для учета лазерного излучения и модулем решения уравнений химической кинетики конверсии метана. Верификация результатов осуществлялась посредством расчетов конверсии метана под воздействием внешнего обогрева стенок. Сопоставление концентраций веществ на выходе из трубы с непосредственным решением системы дифференциальных уравнений химической кинетики при различных температурах проведения реакции показало хорошее соответствие результатов. Проведены вычислительные эксперименты по воздействию лазерного излучения на течение химически активной поглощающей среды. Показано, что вводимое в смесь лазерное излучение, поглощаемое этиленом, изменяет характер течения и значительно увеличивает температуру газовой смеси. Повышение температуры способствует увеличению выхода целевых продуктов (этилена, ацетилена, водорода) на меньшей длине реактора, в то время как в отсутствие излучения максимальные концентрации продуктов появляются на выходе из реактора. Исследовано влияние исходного состава газовой смеси на конверсию метана, сделан вывод, что наличие этилена значительно увеличивает образование целевых продуктов при умеренных температурах стенок реактора в присутствии лазерного излучения.

**Ключевые слова:** компьютерное моделирование, уравнения Навье-Стокса, осесимметричные течения, химическая кинетика, лазерная конверсия метана

**Для цитирования:** Пескова Е.Е., Снытников В.Н. Численное исследование конверсии метановых смесей под воздействием лазерного излучения // Журнал Средневолжского математического общества. 2023. Т. 25, № 3. С. 159–173. DOI: <https://doi.org/10.15507/2079-6900.25.202303.159-173>



*Об авторах:*

**Пескова Елизавета Евгеньевна**, доцент кафедры прикладной математики, дифференциальных уравнений и теоретической механики, ФГБОУ ВО «МГУ им. Н. П. Огарёва» (430005, Россия, г. Саранск, ул. Большевикская, д. 68/1), старший научный сотрудник, Институт Катализа СО РАН (630090, Россия, г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, д. 5), кандидат физико-математических наук, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2618-1674>, e.e.peskova@math.mrsu.ru

**Снытников Валерий Николаевич**, ведущий научный сотрудник, Институт Катализа СО РАН (630090, Россия, г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, д. 5), кандидат физико-математических наук, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2655-1532>, snyt@catalysis.ru

*Original article*

MSC2020 35Q92

## Numerical Study of Methane Mixtures' Conversion Under the Influence of Laser Radiation

E. E. Peskova<sup>1,2</sup>, V. N. Snytnikov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Boreskov Institute of Catalysis SB RAS (Novosibirsk, Russian Federation)*

<sup>2</sup> *National Research Mordovia State University (Saransk, Russian Federation)*

**Abstract.** The article presents a study of methane mixtures' laser conversion under various conditions of the computational experiment. Such flows are characterized by sharp local changes in the gas dynamic characteristics and the mixture components' concentrations. Their dynamics and mutual transformations are described by a stiff system of Navier-Stokes equations and chemical kinetics, which imposes serious restrictions on the choice of a computational algorithm. Numerical experiments were carried out using previously developed 2D code for modeling subsonic axisymmetric flows of a multicomponent medium, supplemented by modules that take into account laser radiation and solve equations of methane conversion's chemical kinetics. Verification of the results was made by calculating the conversion of methane under the influence of walls' external heating. Comparison of the substances' concentrations at the pipe outlet with the direct solution of the chemical kinetics system at different reaction temperatures showed a good agreement of the results. Computational experiments on the laser radiation's effect on the flow of a chemically active absorbing medium have been completed. It is shown that the laser radiation introduced into the mixture and absorbed by ethylene, changes the flow pattern and significantly increases the temperature of the gas mixture. An increase in temperature contributes to an increase in the yield of target products (ethylene, acetylene, hydrogen) at the reactor shorter length, while in the absence of radiation, the maximum concentrations of products appear at the reactor's outlet. The effect of the initial composition of the gas mixture on the methane's conversion is investigated, and it is concluded that the presence of ethylene significantly increases the formation of target products at moderate reactor walls' temperatures in the presence of laser radiation.

**Keywords:** computer modeling, Navier-Stokes equations, axisymmetric flows, chemical kinetics, methane laser conversion

**For citation:** E. E. Peskova, V. N. Snytnikov. Numerical Study of Methane Mixtures' Conversion Under the Influence of Laser Radiation. *Zhurnal Srednevolzhskogo matematicheskogo obshchestva*. 25:3(2023), 159–173. DOI: <https://doi.org/10.15507/2079-6900.25.202303.159-173>

*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 430005, Russia), Senior Researcher, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS (5 Lavrentiev Ave., Novosibirsk 630090, Russia), Ph.D. (Phys.-Math.), ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2618-1674>, [e.e.peskova@math.mrsu.ru](mailto:e.e.peskova@math.mrsu.ru)

**Valeriy N. Snytnikov**, Leading Researcher, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS (5 Lavrentiev Av., Novosibirsk 630090, Russia), Ph.D. (Phys.-Math.), ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2655-1532>, [snyt@catalysis.ru](mailto:snyt@catalysis.ru)

## 1. Введение

В настоящее время перед отечественной промышленностью и наукой стоит задача эффективной переработки углеводородов с целью получения таких ценных продуктов химической промышленности, как водород, этилен и ацетилен. Перспективным и малоисследованным направлением в этой области является конверсия углеводородного сырья при воздействии на него лазерного излучения [1–3]. Поглощаемое смесью излучение повышает температуру газовой смеси с образованием радикалов, которые активно диффундируют и способствуют значительному увеличению выхода целевых продуктов. Нужно отметить, что температуру газовой смеси можно увеличить и посредством нагрева стенок реактора, однако это накладывает высокие требования к качеству материала и размерам установок, что делает использование лазерного излучения актуальным направлением при разработке реакторов для конверсии углеводородов.

Доступность компьютерной техники и развитие численных методов сделало возможным проведение вычислительных экспериментов с созданными и верифицированными в экспериментах кинетическими схемами радикальных цепных реакций углеводородов [4–5]. На основе проведенных вычислительных экспериментов можно планировать дальнейшие действия по разработке и усовершенствованию труб пиролиза. Явления, возникающие при лазерной конверсии углеводородов, характеризуются резкими локальными изменениями температуры, плотности, скорости, диффузии, состава смеси. Указанные особенности значительно влияют на выбор вычислительного алгоритма и программы для исследования конверсии углеводородов. Существующие коммерческие и свободнораспространяемые коды [6–8] требуют трудоемкой предварительной адаптации к решению указанных задач или, как правило, не предоставляют возможность учета всех процессов лазерной конверсии углеводородов.

Для исследования процесса конверсии углеводородов ранее авторами был разработан, реализован и прошел валидацию вычислительный алгоритм решения многокомпонентных уравнений Навье-Стокса в двумерной геометрии течения среды [9–10]. Данный алгоритм был также реализован для осесимметричной геометрии расчетной области [11]. В настоящей работе проведена его адаптация для исследования конверсии метана под воздействием лазерного излучения, проведено сравнение полученных результатов по конверсии метана с результатами непосредственного решения системы уравнений химической кинетики. Выполнены многопараметрические расчеты лазерной конверсии метановых смесей при различных температурах стенок, мощности лазерного излучения и состава исходной смеси.

## 2. Математическая модель и численный алгоритм

Для описания дозвукового течения многокомпонентной газовой смеси используем систему уравнений Навье-Стокса в приближении малых чисел Маха [12–14]. В цилиндрической системе координат для осесимметричного течения уравнения записываются в следующем векторном виде:

$$\frac{\partial U}{\partial t} + \frac{\partial (F^{(1)}(U) - H^{(1)}(U))}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial (r (F^{(2)}(U) - H^{(2)}(U)))}{\partial r} = W. \quad (2.1)$$

$$U = \begin{pmatrix} \rho Y_m \\ \rho u_z \\ \rho u_r \\ \rho h \end{pmatrix}, \quad F^{(1)}(U) = \begin{pmatrix} \rho u_z Y_m \\ \rho u_z^2 + \pi \\ \rho u_z u_r \\ \rho h u_z \end{pmatrix}, \quad F^{(2)}(U) = \begin{pmatrix} \rho u_r Y_m \\ \rho u_z u_r \\ \rho u_r^2 + \pi \\ \rho h u_r \end{pmatrix},$$

$$H^{(1)}(U) = \begin{pmatrix} J_{mz} \\ \tau_{zz} \\ \tau_{zr} \\ q_z \end{pmatrix}, \quad H^{(2)}(U) = \begin{pmatrix} J_{mr} \\ \tau_{rz} \\ \tau_{rr} \\ q_r \end{pmatrix}, \quad W = \begin{pmatrix} R_m \\ 0 \\ 0 \\ \alpha \theta \end{pmatrix}.$$

Здесь  $m = 1, \dots, M$ ,  $M$  — количество компонент в газовой смеси;  $\rho$  — плотность смеси;  $Y_m$  — массовая доля  $m$ -ой компоненты смеси;  $u_z, u_r$  — проекции вектора скорости  $\vec{u}$  на оси  $z$  и  $r$ ;  $h$  — энтальпия смеси;  $\pi = p - p_0$  — динамическая составляющая давления;  $p$  — давление;  $p_0$  — термодинамическая составляющая давления, постоянная в области;  $R_m$  — скорость образования или расхода  $m$ -ой компоненты смеси;  $T$  — температура;  $\alpha$  — коэффициент поглощения;  $\theta$  — интенсивность излучения.

Для термодинамической составляющей давления и энтальпии смеси можно записать выражения:

$$p_0 = \rho R T \sum_m \frac{Y_m}{M_{wm}}, \quad (2.2)$$

$$h(T, Y_m) = \sum_m Y_m h_m(T). \quad (2.3)$$

$M_{wm}$  — молекулярная масса  $m$ -ой компоненты смеси;  $h_m(T)$  — энтальпия  $m$ -й компоненты смеси,  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Интенсивность излучения, которое распространяется вдоль оси реактора, находится из решения дифференциального уравнения вида [2]:

$$\frac{d\theta(z)}{dz} = -\alpha\theta(z), \quad \alpha = \frac{\alpha_0 Y_{C_2H_4} e^{-E_0/kT}}{1 + \theta(z)/I_0}, \quad (2.4)$$

$\alpha_0$  — сечение вдали от насыщения;  $I_0$  — интенсивность насыщения;  $E_0$  — энергия кванта.

Компоненты вектора диффузионного потока  $\vec{J}_m$  вычисляются по формулам

$$J_{mz} = \rho D_{m,mix} \frac{\partial Y_m}{\partial z}, \quad J_{mr} = \rho D_{m,mix} \frac{\partial Y_m}{\partial r},$$

где  $D_{m,mix}$  — средний по смеси коэффициент диффузии  $m$ -й компоненты.

Компоненты вектора теплового потока  $\vec{q}$  вычисляются по формулам

$$q_z = \lambda \frac{\partial T}{\partial z} + \sum_{m=1}^M h_m \rho D_{m,mix} \frac{\partial Y_m}{\partial z}, \quad q_r = \lambda \frac{\partial T}{\partial r} + \sum_{m=1}^M h_m \rho D_{m,mix} \frac{\partial Y_m}{\partial r},$$

где  $\lambda$  — теплопроводность смеси.

Компоненты тензора вязких напряжений  $\vec{\tau}$  представляются в виде

$$\tau_{zz} = \mu \left( 2 \frac{\partial u_z}{\partial z} - \frac{2}{3} \left( \frac{\partial u_z}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial r u_r}{\partial r} \right) \right), \quad \tau_{rr} = \mu \left( 2 \frac{\partial u_r}{\partial r} - \frac{2}{3} \left( \frac{\partial u_z}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial r u_r}{\partial r} \right) \right),$$

$$\tau_{zr} = \tau_{rz} = \mu \left( \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial v}{\partial z} \right).$$

где  $\mu$  — коэффициент динамической вязкости смеси.

Подробное описание и выражения для нахождения коэффициентов многокомпонентных смесей можно найти в работах [15].

Для представленной математической модели должно быть выполнено условие на дивергенцию вектора скорости [14]:

$$\nabla \cdot \vec{v} = \frac{1}{\rho C_p T} \left( \nabla \cdot \lambda \nabla T + \sum_m \rho D_{m,mix} \nabla Y_m \nabla h_m + \alpha \theta \right) + \frac{1}{\rho} \sum_m \frac{M_w}{M_{wm}} (\nabla \cdot \rho D_{m,mix} \nabla Y_m) +$$

$$+ \frac{1}{\rho} \sum_m \left( \frac{M_w}{M_{wm}} - \frac{h_m}{C_p T} \right) R_m, \quad (2.5)$$

где  $C_p(Y_m, T)$  — теплоемкость смеси при постоянном давлении;  $M_w$  — молекулярная масса смеси.

Систему уравнений (2.1) необходимо дополнить начальными и граничными условиями. Постановка этих условий определяется конкретной решаемой задачей. В наших исследованиях задаются условия втекания и вытекания газового потока, условия прилипания с температурой стенок, на оси симметрии задаются условия симметрии.

Для описанной математической модели ранее был построен вычислительный алгоритм с использованием схемы расщепления по физическим процессам, разработан код для задач с осесимметричной геометрией и проведен ряд вычислительных экспериментов [11]. В данной работе приведем кратко описание алгоритма.

1. Интегрируем уравнения химической кинетики с помощью подключаемого пакета RADAU5 [16], в котором реализован трехстадийный метод Рунге-Кутты с адаптивным шагом по времени. Находим промежуточные значения плотности смеси и концентраций компонент:

$$\frac{\rho \widetilde{Y}_m - (\rho Y_m)^n}{\Delta t} = (R_m)^n. \quad (2.6)$$

2. Интегрируем уравнения неразрывности с учетом процесса переноса и диффузии, находим плотность и концентрацию компонент на следующем шаге по времени:

$$\frac{(\rho Y_m)^{n+1} - \widetilde{\rho Y_m}}{\Delta t} = -\Lambda_1(\rho Y_m \vec{v})^n - \Lambda_2(\vec{J}_m)^n, \quad (2.7)$$

$$\rho^{n+1} = \sum_{m=1}^M (\rho Y_m)^{n+1}. \quad (2.8)$$

3. Интегрируем уравнение для интенсивности излучения, находим интенсивность на текущем шаге по времени:

$$\frac{\partial \theta^{n+1}}{\partial l} = -\Lambda_3(Y_m^n, T^n, \theta^{n+1}). \quad (2.9)$$

4. Интегрируем уравнение для энтальпии смеси, находим энтальпию на следующем шаге по времени:

$$\frac{(\rho h)^{n+1} - (\rho h)^n}{\Delta t} = -\Lambda_4(\rho h \vec{v})^n - \Lambda_5(\vec{q})^n - (\alpha \theta)^{n+1}. \quad (2.10)$$

5. С использованием найденных концентраций веществ  $Y_m$  и энтальпии смеси  $h$  методом Ньютона из выражения (2.3) находим температуру смеси  $T$ .

6. Интегрируем уравнение непрерывности без учета давления, находим предварительный вектор скорости

$$\frac{\vec{v}^* - \vec{v}^n}{\Delta t} = -\frac{1}{\rho^n} \Lambda_6(\rho \vec{v} \vec{v}) - \frac{1}{\rho^n} \Lambda_7(\vec{\tau}). \quad (2.11)$$

7. Находим динамическую составляющую давления из решения уравнения Пуассона и скорость на следующем шаге по времени:

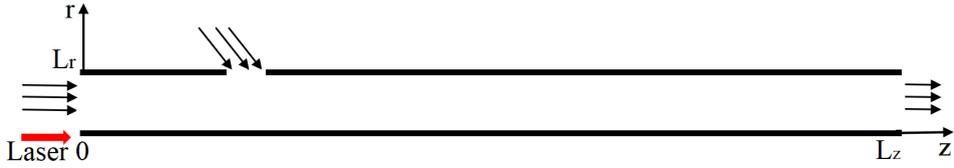
$$\nabla \cdot \frac{1}{\rho^n} \nabla \pi^{n+1} = \frac{\nabla \cdot \vec{v}^* - \nabla \cdot \vec{v}^{n+1}}{\Delta t}, \quad (2.12)$$

$$\frac{\vec{v}^{n+1} - \vec{v}^*}{\Delta t} = -\frac{1}{\rho^n} \nabla \pi^{n+1}. \quad (2.13)$$

В этой схеме операторы  $\Lambda_1, \dots, \Lambda_6$  являются пространственными производными в соответствующих уравнениях. В расчетах используем равномерную прямоугольную сетку.

### 3. Тестирование кода на задаче конверсии метана в цилиндрической трубе

Конверсия метана рассматривается в реакторе цилиндрической формы длиной 220 мм, диаметром 20 мм. Исходная смесь, температура которой 870.15 К, состоит из метана, который поступает в трубу слева и по всему периметру трубы на расстоянии 5 см с суммарным расходом 40 л/ч (Рис. 3.1). Давление на выходе справа 101325 Па,



**Рис. 3.1.** Расчетная область  
**Fig 3.1.** Computational domain

давление на входе газовой смеси рассчитывалось по расходу и давлению на выходе согласно уравнению Пуазейля. В начальный момент времени труба заполнена метаном.

Для описания схемы реакции пиролиза метана была принята 24-стадийная радикальная кинетическая схема (Таблица 3.1) [4]. Расчеты проводились для пяти разных температур стенок (1173 К, 1273 К, 1373 К, 1473 К, 1573 К) с фиксированными другими начальными условиями. Для аналогичных температур проводилось решение системы дифференциальных уравнений, составленных на основе схемы из Таблицы 3.1 с использованием пакета RADAU5 [16]. Массовые доли компонент смеси рассматривались на выходе из трубы (справа). Расчет системы дифференциальных уравнений проводился до времени, равного приблизительно времени прохождения частицы газа по трубе.

**Таблица 3.1.** Схема реакции  
**Table 3.1.** Reaction scheme

Reaction	$A_i, s^{-1}$ or $m^3 \times mol^{-1} \times s^{-1}$	$E_i, kJ \times mol^{-1}$
$C_2H_6 \rightarrow CH_3^\bullet + CH_3^\bullet$	2.4e16	366.0
$CH_3^\bullet + CH_3^\bullet \rightarrow C_2H_6$	14.04e7	5.9
$CH_3^\bullet + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5^\bullet$	3.26e6	50.24
$CH_4 + C_2H_5^\bullet \rightarrow CH_3^\bullet + C_2H_6$	1.5e3	52.55, $n = 4.14$
$C_2H_5^\bullet \rightarrow C_2H_4 + H^\bullet$	2.0e13	166.0
$C_2H_4 + H^\bullet \rightarrow C_2H_5^\bullet$	1.0e7	6.3
$H^\bullet + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_5^\bullet$	1.0e8	40.16
$H_2 + C_2H_5^\bullet \rightarrow H^\bullet + C_2H_6$	3.98e7	96.45
$CH_3^\bullet + C_2H_4 \rightarrow C_3H_7^\bullet$	3.3e5	32.26
$C_3H_7^\bullet \rightarrow CH_3^\bullet + C_2H_4$	3.0e14	139.0
$C_2H_5^\bullet + C_2H_5^\bullet \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6$	1.65e7	3.34
$C_3H_7^\bullet + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5^\bullet + C_3H_6$	2.65e4	27.6
$CH_3^\bullet + C_2H_4 \rightarrow CH_4 + C_2H_3^\bullet$	4.16e6	46.56
$CH_4 + C_2H_3^\bullet \rightarrow CH_3^\bullet + C_2H_4$	8.9e4	25.94
$CH_3^\bullet + C_2H_3^\bullet \rightarrow CH_4 + C_2H_2$	9.03e6	3.2
$C_2H_3^\bullet + H^\bullet \rightarrow C_2H_2 + H_2$	1.2e7	0.0
$CH_4 + H^\bullet \rightarrow CH_3^\bullet + H_2$	7.59e7	49.89
$CH_3^\bullet + H_2 \rightarrow CH_4 + H^\bullet$	3.3e6	51.05
$CH_3^\bullet + CH_3^\bullet \rightarrow C_2H_5^\bullet + H^\bullet$	8.0e8	111.0
$C_2H_5^\bullet + H^\bullet \rightarrow CH_3^\bullet + CH_3^\bullet$	1.08e8	3.64
$C_2H_4 + H^\bullet \rightarrow C_2H_3^\bullet + H_2$	5.42e8	62.36

Reaction	$A_i, s^{-1}$ or $m^3 \times mol^{-1} \times s^{-1}$	$E_i, kJ \times mol^{-1}$
$C_2H_3^\bullet + H_2 \rightarrow C_2H_4 + H^\bullet$	9.7e4	34.75
$CH_4 \rightarrow CH_3^\bullet + H^\bullet$	2.4e16	439.0
$CH_3^\bullet + H^\bullet \rightarrow CH_4$	1.9e8	1.15

В Таблице 3.2 представлены массовые доли основных компонент смеси для двух расчетов. Из таблицы 3.2 очевидно, что решения в обоих случаях согласуются, что говорит об адекватности используемого расчетного алгоритма [11] и установившемся течении во второй половине трубы.

**Таблица 3.2.** Сравнение газодинамических расчетов и решения системы уравнений химической кинетики при разных температурах стенок  
**Table 3.2.** Comparison of gas-dynamic calculations and solutions of a system of chemical kinetics equations at different wall temperatures

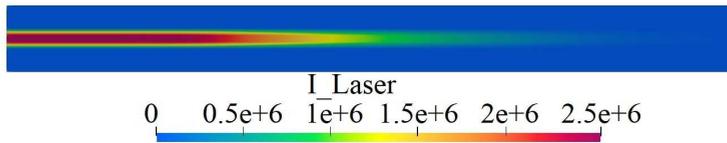
Температура, К	1173	1273	1373	1473	1573
$CH_4$ , %, текущий расчет	99.59	89.52	48.01	7.42	0.89
$CH_4$ , %, расчет RADAU5 [16]	99.57	89.50	48.07	7.44	0.89
$C_2H_4$ , %, текущий расчет	0.12	7.63	10.57	0.42	$5.93 \cdot 10^{-3}$
$C_2H_4$ , %, расчет RADAU5 [16]	0.12	7.64	10.62	0.43	$6.1 \cdot 10^{-3}$
$C_2H_2$ , %, текущий расчет	$1.26 \cdot 10^{-4}$	0.79	32.57	76.81	84.20
$C_2H_2$ , %, расчет RADAU5 [16]	$1.23 \cdot 10^{-4}$	0.73	31.92	74.68	80.41
$H_2$ , %, текущий расчет	0.03	1.26	8.42	15.29	14.88
$H_2$ , %, расчет RADAU5 [16]	0.03	1.32	8.96	17.41	18.67
$C_2H_6$ , %, текущий расчет	0.24	0.77	0.39	0.02	$5.68 \cdot 10^{-3}$
$C_2H_6$ , %, расчет RADAU5 [16]	0.25	0.78	0.39	0.018	$4.43 \cdot 10^{-3}$

#### 4. Конверсия метановых смесей под воздействием лазерного излучения

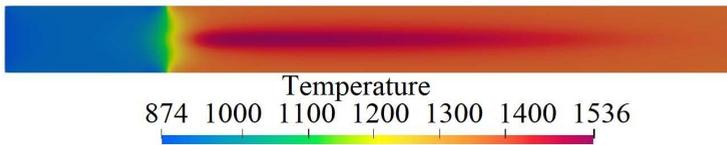
Мы рассматриваем постановку, когда лазерное излучение вводится через левый конец трубы (Рис. 3.1, 4.1), оно поглощается компонентами смеси (этиленом), и происходит значительное увеличение температуры в центральной области реактора (Рис. 4.2). Отсюда возникает интерес к исследованию газодинамического процесса и поведения компонент смеси в центральной части трубы с целью определения условий для максимальной конверсии исходного сырья.

Нами проведены расчеты с начальными условиями, описанными в предыдущем разделе, диаметром лазерного луча 4 мм и различной мощностью излучения (0 Вт, 8 Вт, 32 Вт, 64 Вт). Температура стенок задавалась 870 К у левого конца трубы и до входа газовой смеси по периметру, далее температура стенок задана 1373 К. Такое распределение температур выбрано для смещения зоны поглощения излучения и активных химических превращений в область смешения потоков.

На Рис. 4.3 приведено распределение температуры вдоль оси реактора для различ-

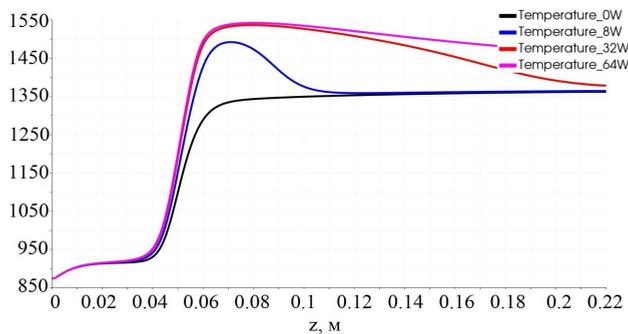


**Рис. 4.1.** Интенсивность лазерного излучения, Вт/м<sup>3</sup>  
**Fig 4.1.** Intensity of laser radiation, W/m<sup>3</sup>



**Рис. 4.2.** Температура, К  
**Fig 4.2.** Temperature, K

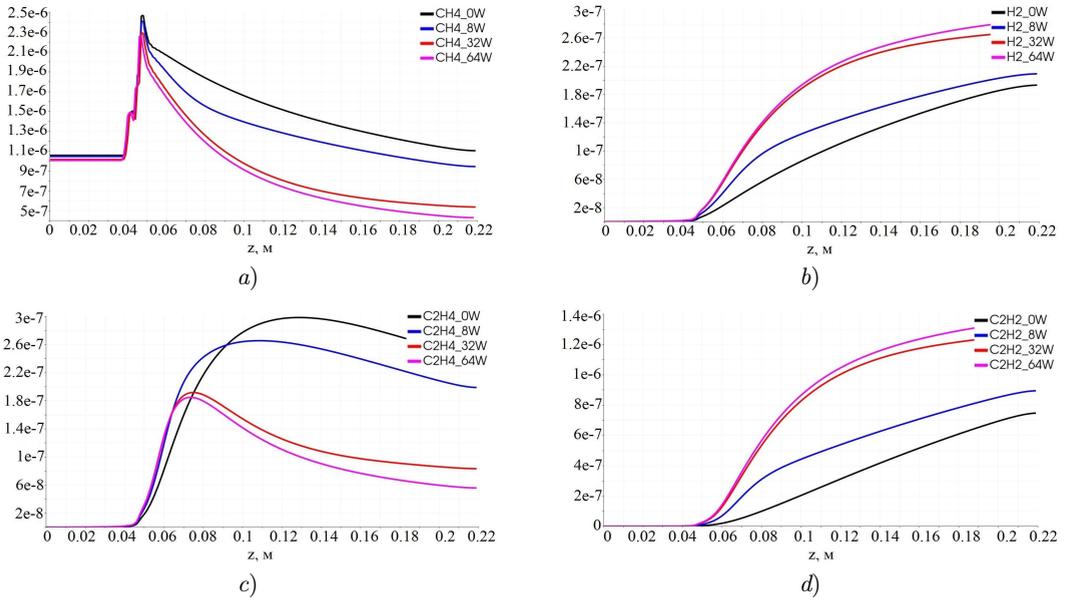
ной мощности лазерного излучения. Как следует из представленных графиков, уже при незначительной мощности излучения в 8 Вт происходит увеличение температуры на 150 К по сравнению с температурой в отсутствие излучения. При увеличении мощности до 64 Вт температура сохраняет свои максимальные значения на всей длине трубы.



**Рис. 4.3.** Распределение температуры смеси вдоль оси для разной мощности излучения, К  
**Fig 4.3.** Mixture temperature distribution along the axis for different radiation powers, K

На Рис. 4.4 представлены выходы основных компонент смеси вдоль оси реактора. С вводом лазерного излучения конверсия метана при значениях мощности выше 32 Вт увеличивается приблизительно в 1.5-2 раза уже в центральной части трубы. Последующее увеличение мощности (64 Вт) не оказывает сильного влияния на конверсию. Из рисунков видно, что в случае заданных начальных и граничных условий увеличение мощности способствует выработке водорода и ацетилена, максимальное их содержание наблюдается на выходе из трубы. На расстоянии двух калибров трубы, в зоне смешения и активного поглощения лазерного излучения, наблюдается максимальный выход

этилена. Уменьшение его выхода во второй половине трубы связано с повышением температуры в этой области, при которой происходит образование водорода и ацетилена.



**Рис. 4.4.** Распределение выхода (кг/сек) основных компонент смеси вдоль оси для разной мощности излучения: а)  $CH_4$ ; б)  $H_2$ ; в)  $C_2H_4$ ; д)  $C_2H_2$   
**Fig 4.4.** Yield of the main components of the mixture distribution (kg/s) along the axis for different radiation powers: а)  $CH_4$ ; б)  $H_2$ ; в)  $C_2H_4$ ; д)  $C_2H_2$

В экспериментальных исследованиях температура стенок, как правило, задается в пределах 1 100-1 200 К. Однако при указанной температуре и рассматриваемых временах нахождения смеси в реакторе метан не разлагается на продукты, и не образуется этилен, который поглощает лазерное излучение.

Для исследования лазерной конверсии метана в условиях реального эксперимента рассматривался реактор, описанный в разделе 3. с температурой стенок 1 173 К на расстоянии 5 см от левого торца, мощность излучения 64 Вт. Вычислительный эксперимент проводился для метан-этиленовой смеси с разным значением содержания этилена (0%, 1.5%, 2%, 2.5%). Результаты численного моделирования показывают, что с увеличением доли этилена температура смеси растет (Рис. 4.5) и конверсия метана увеличивается. На рисунке 4.6 представлены распределения основных компонент смеси вдоль оси реактора для разной концентрации этилена. В присутствии в исходной смеси этилена в количестве 1.5% не происходит значительного изменения температуры газа и конверсии исходной смеси по сравнению со смесью, состоящей из одного метана. При содержании этилена в смеси в количестве 2% на выходе наблюдается повышение температуры на 300 К (Рис. 4.5). При таких условиях реакции наблюдается увеличение на порядок выходов этилена и водорода по сравнению с расчетом, в котором исходная смесь состоит только из метана. Наибольшая конверсия метана наблюдается в присутствии в исходной смеси 2.5% этилена, который способствует повышению температуры газа уже в центральной области реактора до 1550 К. В интервале температур от 1 350 К до 1 500 К (на участке трубы от 0.08 м до 0.12 м) наблюдается преимущественное обра-

зование этилена с постепенным нарастанием концентрации водорода и ацетилена. При температуре газа выше 1 500 К происходит увеличение выхода ацетилена и водорода.

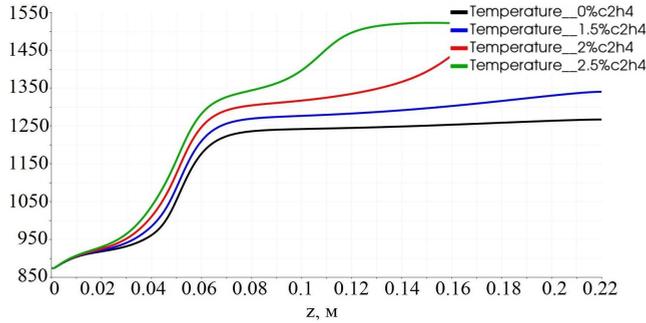


Рис. 4.5. Распределение температуры смеси вдоль оси для разного состава смеси, К

Fig 4.5. Mixture temperature distribution along the axis for different mixture composition, К

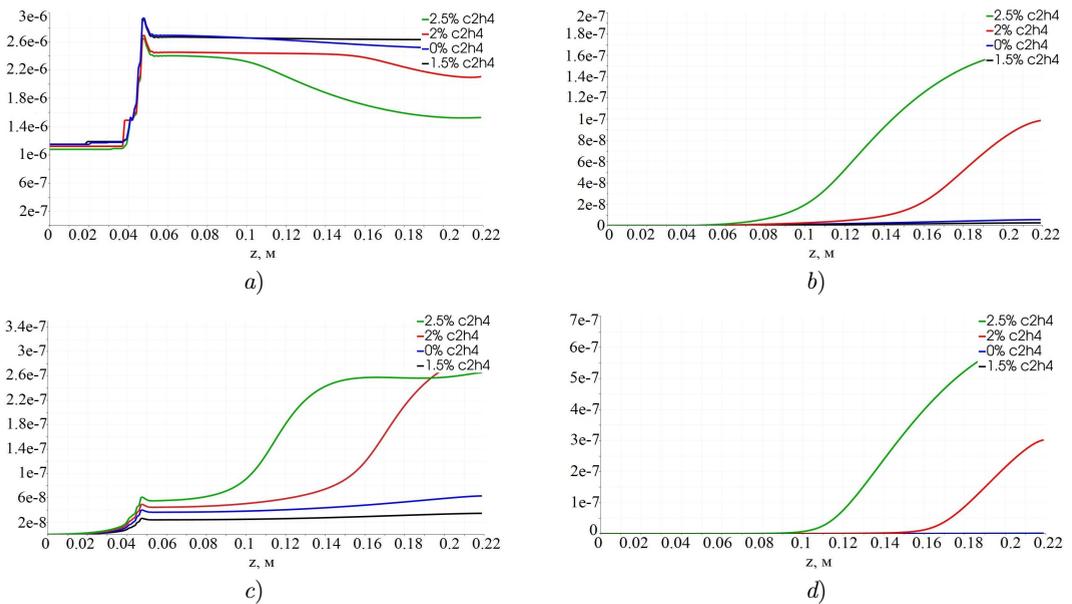


Рис. 4.6. Распределение выхода (кг/сек) основных компонент смеси вдоль оси для разного состава исходной смеси,  $W = 64$  Вт:

a)  $CH_4$ ; b)  $H_2$ ; c)  $C_2H_4$ ; d)  $C_2H_2$

Fig 4.6. Yield of the main components of the mixture distribution (kg/s) along the axis for different composition of the initial mixture,  $W = 64$  W:

a)  $CH_4$ ; b)  $H_2$ ; c)  $C_2H_4$ ; d)  $C_2H_2$

## 5. Выводы

Таким образом, нами проведено исследование лазерной конверсии метана при умеренных температурах среды. Исследование проводилось с использованием ранее разработанного кода для моделирования дозвуковых осесимметричных течений многокомпонентной среды, который был дополнен модулем учета лазерного излучения и модулем кинетической модели конверсии метана.

Для верификации кода проведены расчеты конверсии метана при различной температуре стенок без учета лазерного излучения. Полученные результаты показали соответствие с результатами расчета кинетической модели.

Изучено влияние мощности лазерного излучения на конверсию смеси, состоящей из метана, при высокой температуре стенок. Показано, что с увеличением мощности излучения происходит увеличение температуры смеси и конверсии метана. Этилен достигает максимальных значений в области смешения потоков. Конверсия метана, выход водорода и ацетилена достигают максимальных значений на выходе из трубы. Расчеты метан-этиленовой смеси при умеренных температурах стенок показали, что с уменьшением доли метана в смеси увеличивается выход целевых продуктов: этилена, водорода, ацетилена. Увеличение содержания этилена в исходной смеси приводит к активному формированию продуктов реакции в середине трубы, что показывает возможность получения продуктов на более коротких длинах труб. Таким образом, управляя размерами реактора, мощностью подаваемого излучения, температурой стенок, составом исходной смеси можно найти решение задачи максимальной конверсии метана для получения целевого продукта.

Полученные результаты указывают на возможность дальнейшего совершенствования процесса лазерного пиролиза метана на малотоннажных установках в целях получения таких ценных продуктов, как этилен, водород, ацетилен.

**Благодарности.** Исследование выполнено при поддержке РФФ (грант № 21-19-00429).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Masyuk N., Sherin A., Snytnikov V. N., Snytnikov V. N. Effect of Infrared Laser Radiation on Gas-Phase Pyrolysis of Ethane // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2018. Vol. 134. pp. 122–129. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.05.017>
2. Snytnikov V. N., Snytnikov V. N., Masyuk N. S., Markelova T. V. The Absorption of CO<sub>2</sub> Laser Radiation by Ethylene in Mixtures with Methane // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 2020. Vol. 253. pp.107–119. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2020.107119>
3. Стенд лазерного катализа / В. Н. Снытников [и др.] // Приборы и техника эксперимента. 2021. Т. 64, № 3. С. 474–482. DOI: <https://doi.org/10.31857/S003281622102021X>
4. Лашина Е. А., Пескова Е. Е., Снытников В. Н. Математическое моделирование нестационарной температурной конверсии метан-этановых смесей в широком диапазоне температур // Химия в интересах устойчивого развития. 2023. № 3. С. 288–296.

5. Lashina E. A., Peskova E. E., Snytnikov V. N. Mathematical modeling of the homogeneous-heterogeneous non-oxidative  $CH_4$  conversion: the role of gas-phase  $H$  or  $CH_3$  // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11144-023-02442-8>
6. Ansys Fluent: [Электронный ресурс]. URL: <https://www.ansys.com/products/fluids/ansys-fluent> (дата обращения: 15.07.2023).
7. FlowVision: [Электронный ресурс]. URL: <https://flowvisioncfd.com/en/> (дата обращения: 15.07.2023).
8. Open FOAM: [Электронный ресурс]. URL: <https://www.openfoam.com/> (дата обращения: 15.07.2023).
9. Gubaydullin I. M., Zhalnin R. V., Masyagin V. F., Peskova E. E., Tishkin V. F. Simulation of propane pyrolysis in a flow-through chemical reactor under constant external heating // Mathematical models and computer simulations. 2021. Vol. 13, No 3. pp. 437–444.
10. Моделирование течения многокомпонентного реагирующего газа с использованием алгоритмов высокого порядка точности / Р. В. Жалнин [и др.] // Вестник Удмуртского университета. Математика. Механика. Компьютерные науки. 2017. Т. 27, № 1. С. 608–617. DOI: <https://doi.org/10.20537/vm170410>
11. Peskova E. E. Numerical modeling of subsonic axisymmetric reacting gas flows // Journal of Physics: Conference Series. 2021. Vol. 2057. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2057/1/012071>
12. Majda A., Sethian J. The derivation and numerical solution of the equations for zero Mach number combustion // Combust. Sci. Tech. 1985. Vol. 42. pp. 185–205. DOI: <https://doi.org/10.1080/00102208508960376>
13. Rehm R. G., Baum H. R. The equation of motion for thermally driven, buoyant flows // J. Research NBS. 1978. Vol. 83, Issue 3. pp. 297–308.
14. Day M. S., Bell J. B. Numerical simulation of laminar reacting flows with complex chemistry // Combustion Theory and Modelling. 2000. Vol. 4, No 4. pp. 535–556. DOI: <https://doi.org/10.1088/1364-7830/4/4/309>
15. Stadnichenko O. A., Snytnikov V. N., Snytnikov V. N., Masyuk N. S. Mathematical modeling of ethane pyrolysis in a flow reactor with allowance for laser radiation effects // Chemical Engineering Research and Design. 2016. Vol. 109. pp. 405–413. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.008>
16. Hairer E., Wanner G. Solving Ordinary Differential Equations II. Stiff and Differential-Algebraic Problems. Berlin, Heidelberg: Springer, 1996. 614 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-05221-7>

*Поступила 28.05.2023; доработана после рецензирования 21.07.2023;  
принята к публикации 25.08.2023*

Авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## REFERENCES

1. N. Masyuk, A. Sherin, V. N. Snytnikov, Vl. N. Snytnikov, “Effect of infrared laser radiation on gas-phase pyrolysis of ethane”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **134** (2018), 122–129. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.05.017>
2. V. N. Snytnikov, V. N. Snytnikov, N. S. Masyuk, T. V. Markelova, “The absorption of CO<sub>2</sub> laser radiation by ethylene in mixtures with methane”, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **253** (2020), 107–119. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2020.107119>
3. V. N. Snytnikov, V. N. Snytnikov, N. S. Masyuk, T. V. Markelova, V. N. Parmon, “A laser catalysis apparatus”, *Instruments and Experimental Techniques*, **64**:3 (2021), 474–482 (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.31857/S003281622102021X>
4. E. A. Lashina, E. E. Peskova, V. N. Snytnikov, “Mathematical modelling of the dynamics of thermal conversion of methane-ethane mixtures in a wide temperature range”, *Khimiya v interesakh ustojchivogo razvitiya*, 2023, no. 3, 288–296 (In Russ.).
5. E. A. Lashina, E. E. Peskova, V. N. Snytnikov, “Mathematical modeling of the homogeneous-heterogeneous non-oxidative CH<sub>4</sub> conversion: the role of gas-phase H or CH<sub>3</sub>”, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11144-023-02442-8>
6. *Ansys Fluent*, <https://www.ansys.com/products/fluids/ansys-fluent>.
7. *FlowVision*, <https://flowvisioncfd.com/en/>.
8. Open FOAM, *Electronic resource*, <https://www.openfoam.com/>.
9. I. M. Gubaydullin, R. V. Zhalnin, V. F. Masyagin, E. E. Peskova, V. F. Tishkin, “Simulation of propane pyrolysis in a flow-through chemical reactor under constant external heating”, *Mathematical models and computer simulations*, **13**:3 (2021), 437–444.
10. R. V. Zhalnin, E. E. Peskova, O. A. Stadnichenko, V. F. Tishkin, “Modeling the flow of a multicomponent reactive gas using high accuracy algorithms”, *Vestnik Udmurtskogo universiteta. Matematika. Mekhanika. Kompiuternye nauki*, **27**:1 (2017), 608–617 (In Russ.). DOI: <https://doi.org/10.20537/vm170410>
11. E. E. Peskova, “Numerical modeling of subsonic axisymmetric reacting gas flows”, *Journal of Physics: Conference Series*, **2057** (2021). DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2057/1/012071>
12. A. Majda, J. Sethian, “The derivation and numerical solution of the equations for zero Mach number combustion”, *Combust. Sci. Tech.*, **42** (1985), 185–205. DOI: <https://doi.org/10.1080/00102208508960376>

13. R. G. Rehm, H. R. Baum, “The equation of motion for thermally driven, buoyant flows”, *J. Research NBS*, **83**:3 (1978), 297–308.
14. M. S. Day, J. B. Bell, “Numerical simulation of laminar reacting flows with complex chemistry”, *Combustion Theory and Modelling*, **4**:4 (2000), 535–556. DOI: <https://doi.org/10.1088/1364-7830/4/4/309>
15. O. A. Stadnichenko, V. N. Snytnikov, Vl. N. Snytnikov, N. S. Masyuk, “Mathematical modeling of ethane pyrolysis in a flow reactor with allowance for laser radiation effects”, *Chemical Engineering Research and Design*, **109** (2016), 405–413. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.008>
16. E. Hairer, G. Wanner, *Solving Ordinary Differential Equations II. Stiff and Differential-Algebraic Problems*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1996 DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-05221-7>, 614 p.

*Submitted 28.05.2023; Revised 21.07.2023; Accepted 25.08.2023*

*The authors have read and approved the final manuscript.*

*Conflict of interest:* The authors declare no conflict of interest.