

[共同研究成果]

熱分解反応場における温度の変動が化学反応速度に及ぼす影響の解明

松川 嘉也：東北大学大学院工学研究科
青木 秀之：東北大学大学院工学研究科

本研究では、化学反応を考慮した熱・物質移動を伴う流体計算(CFD)を実施し、壁からの対流伝熱に伴う温度の変動が化学反応速度に及ぼす影響を検討した。

1. はじめに

熱分解反応は、さまざまな化学工業プロセスにおいて、目的の反応あるいは不本意な副反応として起こっている。プロセスを最適化するために、CFD と化学反応を連成させた解析が多く行われている。化学工業プロセスの多くは乱流場であり、産業界では乱流を表現するモデルとして計算コストの兼ね合いから Reynolds-averaged Navier-Stokes (RANS)や Large Eddy Simulation (LES)による解析が多く行われている。RANS から得られる温度場は時空間的に平均化されたものであり、LES から得られる温度場はフィルター操作が施された速度場によるものである。化学反応速度は Arrhenius の式に代表されるように、温度の上昇に伴い指数関数的に増加するため、温度に変動がある場合に平均温度を絶対反応速度の算出に用いてしまうと実際の化学反応速度とかい離する可能性がある。前々報[1]では、RANS によりどの程度のかい離があるのかを検討した。また、熱分解において平均温度に対する 1%程度の変動であれば、影響が小さいことを明らかにした。本報では、壁面からの伝熱を伴う LES シミュレーションを行い、RANS より高い精度で温度の変動の大きさを見積もった。前報[2]では LES シミュレーションにおいて加熱壁近傍の温度の変動が比較的大きいことが明らかになった。本研究では LES シミュレーションから得られた温度が熱分解反応速度に及ぼす影響を検討した。

2. シミュレーションに用いるソフトウェア構成の検討

本研究では FORTRAN で記述された in-house コードにより流体計算を実施した。ライブラリとして、表 1 に示す行列計算ライブラリを用いた。Open MPI は AOBA-B にインストールされているものを用いた。OpenBLAS および ScaLAPACK について、本研究を開始した 2020 年 11 月当初において、GCC 環境用のライブラリが提供されていなかったか、著者の力不足により使用できなかったため、GCC 環境においてはソースコードからコンパイルしたライブラリを用いた。それ以外のライブラリはソースコードからコンパイルしたものを用いた。

表 1 シミュレーションに用いたライブラリ

	ライブラリ名	バージョン
Message Passing Interface	Open MPI	4.0
線形代数演算	OpenBLAS	0.3.10
並列行列計算	ScaLAPACK	2.1.0
疎行列直接解法	MUMPS	5.3.5
メッシュ分割	ParMETIS	4.0.3
疎行列反復解法ソルバー	AMGS 並列版[3]	1.10
	AGMG [4-6]	3.3.5

3. 解析手法・解析対象

熱移動を考慮した Large Eddy Simulation (LES) によって非定常乱流場の急拡大流れを解析することを実施した。解析対象を図 1 に示す。支配方程式にはフィルター操作を施した非圧縮性 Navier-Stokes 方程式を用いた。有限体積法に基づき離散化した。運動量に関する対流項および拡散項の離散化スキームには二次中心差分法を用いた。時間項の離散化スキームには 3 次の Adams-Bashforth 法を用いた。圧力と速度のカップリングには SMAC 法[7]を適用し、圧力補正值に関する行列方程式の解法には AMG5 [3]を用いた。収束判定条件には流入質量流量で規格化した離散化した連続の式の誤差の絶対値の総和を用い、 10^{-6} 以下となった時点で収束解が得られたものとした。

乱流による温度の変動について、LES のグリッドスケールで解像したもののみを考慮した場合とエンタルピーの分散の輸送方程式を解いた場合および温度の分散の輸送方程式を解いた場合の 3 ケースを比較した。

エンタルピーの分散の輸送方程式

$$\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho} \tilde{h}^2) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\bar{\rho} \tilde{u}_j \tilde{h}^2) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left\{ \left(\frac{\mu}{\sigma_h} + \frac{\mu_t}{\sigma_{ht}} \right) \frac{\partial \tilde{h}^2}{\partial x_j} \right\} + 2 \frac{\mu_t}{\sigma_{ht}} \left(\frac{\partial \tilde{h}}{\partial x_j} \right)^2 - c_h \bar{\rho} \tilde{h}^2 \omega \quad (1)$$

温度の分散の輸送方程式

$$\frac{\partial}{\partial t}(\bar{\rho} \tilde{T}^2) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\bar{\rho} \tilde{u}_j \tilde{T}^2) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left\{ \left(\frac{\mu}{\sigma_h} + \frac{\mu_t}{\sigma_{ht}} \right) \frac{\partial \tilde{T}^2}{\partial x_j} \right\} + 2 \frac{\mu_t}{\sigma_{ht}} \left(\frac{\partial \tilde{T}}{\partial x_j} \right)^2 - c_h \bar{\rho} \tilde{T}^2 \omega + \frac{2}{\bar{C}_p} \bar{T}'' \sum_i S_i h_{fi} \quad (2)$$

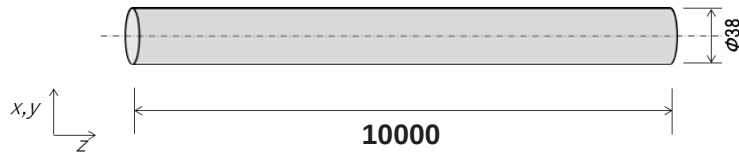


図 1 LES の解析対象

管の内壁面温度を 1173 K とした。原料を *n*-heptane として熱分解を行った。詳細化学反応機構には KM2 [8]を用いた。

4. 結果と考察

図 2 に時間平均した転化率の管長方向分布を示す。サブグリッドスケールの温度変動を考慮した場合もしない場合もほとんど原料濃度は変化しなかった(図 2(a))。これは、本検討では、管径方向の温度勾配が小さかったため、サブグリッドスケールの温度変動が非常に小さかったためである。図 2(b)–(d)のとおりに、主要生成物の濃度についてもサブグリッドスケールの温度変動の影響が極めて小さいことがわかる。ここでプロピレンおよびアセチレンは出口付近では、管長方向の距離に対する濃度の変化が小さくなっており、平衡に近い状態である。この出口付近において、サブグリッドスケールの温度変動の影響がより小さくなったことから、平衡状態に近い化学種の濃度はサブグリッドスケールの温度変動の影響をほとんど受けないことが分かった。原料および生成物のいずれも、前報[2]のように急激な温度変化が起こるような加熱条件では異なる結果になる可能性があることに注意が必要である。

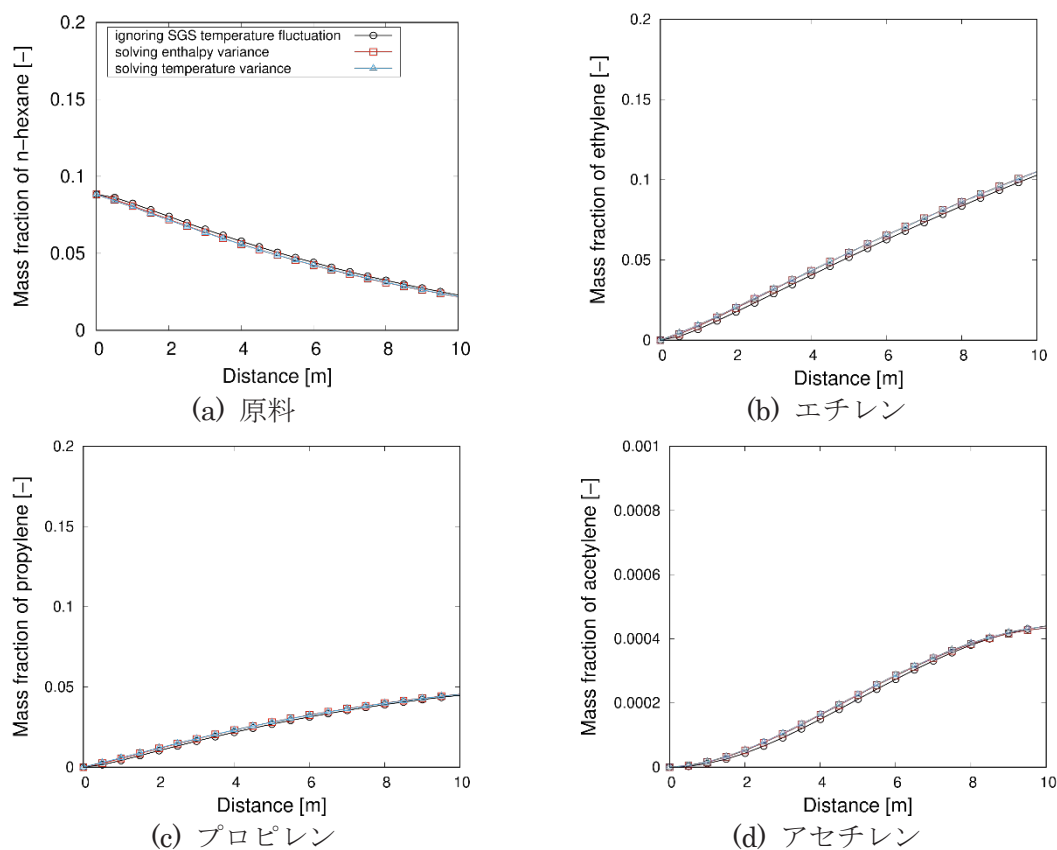


図 2 管長方向の時間平均濃度

5. 結論

本研究の LES シミュレーションでは、LES においてサブグリッドスケールの温度の変動が熱分解挙動に与える影響が小さいことが明らかになった。

謝辞

本研究は、東北大学サイバーサイエンスセンターのスーパーコンピュータを利用することで実現することができた。また、研究にあたっては同センター関係各位に有益なご指導とご協力をいただいた。ここに謝意を示す。

参考文献

- [1] 松川嘉也, 松下洋介, 青木秀之, 熱分解反応シミュレーションにおける温度の変動, SENAC 56 (2023) 6-12.
- [2] 松川嘉也, 青木秀之, 温度の変動の大きさを明らかにするための LES シミュレーション, SENAC 57 (2024) 3-7.
- [3] A. Fujii, T. Tanaka, H. P. C. Laboratory, AMGS library, 2010.
- [4] Y. Notay, An aggregation-based algebraic multigrid method, Electronic Transactions on Numerical Analysis 37 (2010) 123-146.
- [5] A. Napov, Y. Notay, An Algebraic Multigrid Method with Guaranteed Convergence Rate, SIAM Journal on Scientific Computing 34 (2012) A1079-A1109.
- [6] Y. Notay, Aggregation-Based Algebraic Multigrid for Convection-Diffusion Equations, SIAM Journal on Scientific Computing 34 (2012) A2288-A2316.
- [7] A.A. Amsden, F.H. Harlow, A simplified MAC technique for incompressible fluid flow calculations, J. Comput. Phys. 6 (1970) 322-325.
- [8] Y. Wang, A. Raj, S.H. Chung, A PAH growth mechanism and synergistic effect on PAH formation in counterflow diffusion flames, Combust. Flame 160 (2013) 1667-1676.