

УДК 66.045.1

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНА И ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ УГЛЕРОДНЫХ ЧАСТИЦ

© 2020 г. И. В. Кудинов<sup>1</sup>, А. А. Пименов<sup>1</sup>, Г. В. Михеева<sup>1</sup>, \*

<sup>1</sup>Самарский государственный технический университет, Самара, 443100 Россия

\*E-mail: galinn21@list.ru

Поступила в редакцию 03.07.2020 г.

После доработки 05.07.2020 г.

Принята к публикации 10.07.2020 г.

Выполнена разработка и верификация математических моделей разложения метана при его пиролизе, включающих нестационарные уравнения диффузии с учетом и без учета конвективной составляющей процесса разложения. Получены их точные аналитические решения, которые были использованы при исследовании математической модели образования твердых углеродных частиц, возникающих при прогреве метана до температуры пиролиза. В ходе исследований скорости и интенсивности образования твердых углеродных частиц показано, что частицы наименьших размеров получаются при более высоких температурах разложения и за более короткое время.

*Ключевые слова:* термическое разложение метана, нестационарное уравнение диффузии, точное аналитическое решение, образование твердых углеродных частиц

DOI: 10.31857/S002824212006012X

Разложение метана посредством пиролиза используется для получения водорода и наночастиц углерода (нанотрубки, фуллерены, карбин и др.). Преимущество этого способа заключается в том, что процесс пиролиза в данном случае не сопровождается выбросом в атмосферу углекислого газа [1–5]. Наиболее перспективным методом пиролиза является нагрев метана путем его пропускания через слой расплавленного металла (олово, свинец, алюминий и др.). В зависимости от эффективности применяемых катализаторов, температура пиролиза может превышать 1000°C. Исследование математических моделей процессов разложения метана и образования твердых углеродных частиц представляет научный и практический интерес ввиду их использования как при проектировании установок для пиролиза, так и при выполнении экспериментальных исследований.

### МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНА

Реакция термического разложения метана описывается уравнением [6, 7]:

$$\frac{dC(t)}{dt} = -C(t)k \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (1)$$

где  $C$  – объемная концентрация метана, кг/м<sup>3</sup>;  $t$  – время, с;  $k$  – константа скорости реакции, 1/с;  $E$  –

энергия активации, Дж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К);  $T$  – температура, К.

Разделяя переменные в уравнении (1) и интегрируя, находим:

$$\ln C(t) = -k \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)t + C_1, \quad (2)$$

где  $C_1$  – константа интегрирования.

Соотношение (2) можно представить в виде

$$\begin{aligned} C(t) &= \exp\left[-k \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)t + C_1\right] = \\ &= C_2 \exp\left[-k \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)t\right], \end{aligned} \quad (3)$$

где  $C_2 = \exp C_1$  определяется из начального условия  $C(0) = 1$ . Подставляя (3) в данное начальное условие, находим  $C_2 = 1$ . Соотношение (3) с учетом найденного значения постоянной интегрирования принимает вид:

$$C(t) = \exp\left[-k \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)t\right]. \quad (4)$$

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНА С УЧЕТОМ СКОРОСТИ ЕГО ТЕЧЕНИЯ

В уравнении (1) учитывается лишь временное разложение метана без учета скорости его течения по пространственной переменной. Учет скорости приводит к следующему диффузионному уравнению:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} + W \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} = -kC(x,t), \quad (5)$$

где  $x$  – координата, м;  $W$  – скорость течения метана в направлении координаты  $x$ , м/с.

Решение уравнения (5) будем находить при краевых условиях

$$C(x,0) = 1; \quad (6)$$

$$C(0,t) = 1. \quad (7)$$

Следуя методу разделения переменных [8–10], решение задачи (5)–(7) принимается в виде:

$$C(x,t) = \varphi(t)\psi(x), \quad (8)$$

где  $\varphi(t)$  и  $\psi(x)$  – неизвестные функции (времени и пространственной переменной).

Подставляя (8) в (5), находим:

$$\frac{d\varphi(t)}{dt} + (k + v)\varphi(t) = 0; \quad (9)$$

$$W \frac{d\psi(x)}{dx} + v\psi(x) = 0, \quad (10)$$

где  $v$  – некоторая постоянная.

Интегрируя уравнения (9), (10), получаем:

$$\varphi(t) = C_1 \exp[-(k + v)t], \quad (11)$$

$$\psi(x) = C_2 \exp\left(\frac{vx}{W}\right), \quad (12)$$

где  $C_1, C_2$  – константы интегрирования.

Подставляя (11), (12) в (8), обозначив  $C_3 = C_1 C_2$ , находим:

$$C(x,t) = C_3 \exp\left[\frac{vx}{W} - (k + v)t\right]. \quad (13)$$

Соотношение (13) содержит две неизвестные постоянные  $C_3$  и  $v$ . Для их определения используем краевые условия (6), (7). Подставляя (13) в (6), (7), относительно  $C_3$  и  $v$  получаем систему двух трансцендентных уравнений, из решения которой находим:

$$C_3 = kx \left( \frac{t}{tW + x} \right), \quad (14)$$

$$v = -kt \left( \frac{W}{tW + x} \right). \quad (15)$$

Подставляя (14), (15) в (13), после некоторых преобразований получаем:

$$C(x,t) = \exp\left[-\frac{ktx}{tW + x}\right]. \quad (16)$$

Соотношение (16) представляет точное аналитическое решение задачи (5)–(7).

### ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ УГЛЕРОДНЫХ ЧАСТИЦ

Оценку интенсивности образования твердых углеродных частиц будем выполнять на основе методики, изложенной в [6, 7]. Рассмотрим ее применение для полученных выше решений (4), (16). Согласно этой методике изменение объема сферической частицы за время протекания процесса будет:

$$\frac{dV}{dt} = S \frac{j}{\rho_C}, \quad (17)$$

где  $V = 4\pi r^3/3$  – объем сферической частицы, м<sup>3</sup>;  $t$  – время, с;  $S = 4\pi r^2$  – площадь поверхности сферической частицы, м<sup>2</sup>;  $j = \beta(C - C')$  – удельный массовый поток вещества газовой фазы на поверхность частицы площадью  $S$ , кг/(м<sup>2</sup> с);  $\beta$  – коэффициент массоотдачи (массовый коэффициент диффузии), м/с;  $r$  – радиус сферической частицы, м;  $C$  – концентрация газа в потоке, кг/м<sup>3</sup>;  $C'$  – концентрация газа вблизи поверхности частицы, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_C$  – плотность углерода, кг/м<sup>3</sup>.

Так как объем частицы зависит от радиуса, то, следовательно,

$$\frac{dV}{dt} = \frac{dV}{dr} \frac{dr}{dt} = 4\pi r^2 \frac{dr}{dt} = S \frac{dr}{dt}. \quad (18)$$

Сравнивая (17) и (18), будем иметь:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{j}{\rho_C}. \quad (19)$$

Полагая, что образование твердого вещества на поверхности частицы является реакцией первого порядка, находим [6]

$$j = K_S C', \quad (20)$$

где  $K_S$ , м/с – кинетический коэффициент поверхностной реакции, описывающий реакцию осаждения углерода из метана, находящегося вблизи поверхности частицы и определяемый по формуле Аррениуса

$$K_S = 4.5 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{381000}{8.314T}\right).$$

Объединяя формулы для  $j$ , находим:

$$\beta(C - C') = K_S C'. \quad (21)$$

Выражая  $C'$  из (21) и подставляя в (20), получаем:

$$j = K_S^* C, \quad (22)$$

где  $K_S^* = K_S \beta / (K_S + \beta) C(t)$  – находится по формуле (4).

Подставляя (22) в (19) с учетом (4), находим:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{K_S^*}{\rho_C} \exp\left[-k \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)t\right] \cdot \frac{\partial^2 \Omega}{\partial u^2} \quad (23)$$

Интегрируя уравнение (23) получаем:

$$r(t) = \frac{K_S^*}{\rho_C K \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)} \exp\left[-k \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)t\right] + C_1, \quad (24)$$

где  $C_1$  – константа интегрирования, определяемая из начального условия  $r(0) = 0$ . Формула для нее будет

$$C_1 = \frac{k_S^*}{\rho_C k \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)}. \quad (25)$$

Соотношение (24) с учетом (25) принимает вид:

$$r(t, T) = \frac{K_S^*}{\rho_C \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)} \times \exp\left[1 - \exp\left(-k \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)t\right)\right]. \quad (26)$$

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные данные для решения задачи были следующие:

$$k = 4.5 \times 10^{13} \text{ 1/с}; \quad E = 381000 \text{ Дж/моль}; \quad (27)$$

$$R = 8.314 \text{ Дж/(моль К)}.$$

Результаты расчетов по формуле (4) при различных значениях температуры приведены на рис. 1. Из их анализа следует, что при  $T > 1500 \text{ К}$  время реакции разложения метана составляет менее 0.1 с.

Результаты расчетов по формуле (16) при исходных данных (27) для различных температур и скоростей течения среды приведены на рис. 2–4. Из их анализа следует, что при достаточно высокой для пиролиза метана температуре  $T = 1400 \text{ К}$  за время  $t = 10 \text{ с}$  более 90% метана разлагается (рис. 2).

При уменьшении температуры процесса пиролиза до 1200 К процесс разложения метана происходит гораздо медленнее, причем количество разлагаемого метана составляет менее 50% (рис. 3).

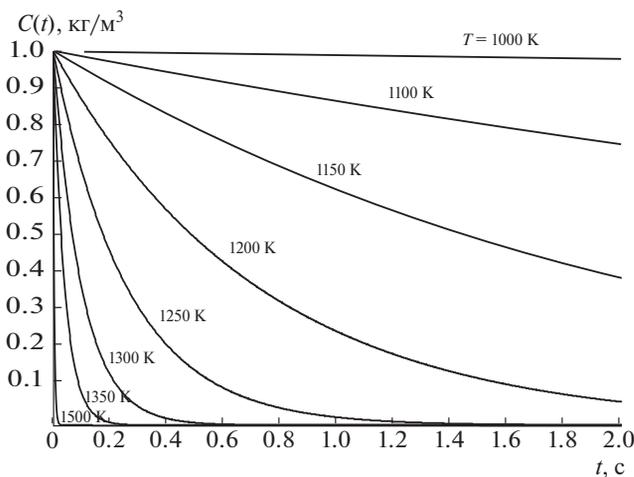


Рис. 1. Зависимость концентрации метана при различных температурах реакции от времени.

Однако, при уменьшении скорости течения газа с 2 до 0.1 м/с количество разлагаемого метана можно увеличить вплоть до 100% (рис. 4), но реакция будет протекать намного медленнее (10000 с), чем при  $T = 1400 \text{ К}$ .

Результаты расчетов по формуле (26) при исходных данных (27), а также при  $\beta = 0.2 \text{ м/с}$  и  $\rho_C = 1900 \text{ кг/м}^3$ , приведены на рис. 5.

Из их анализа следует, что с увеличением температуры пиролиза радиус образующихся углеродных частиц уменьшается. Обнаружено замедление роста углеродных частиц с уменьшением температуры пиролиза. Максимально возмож-

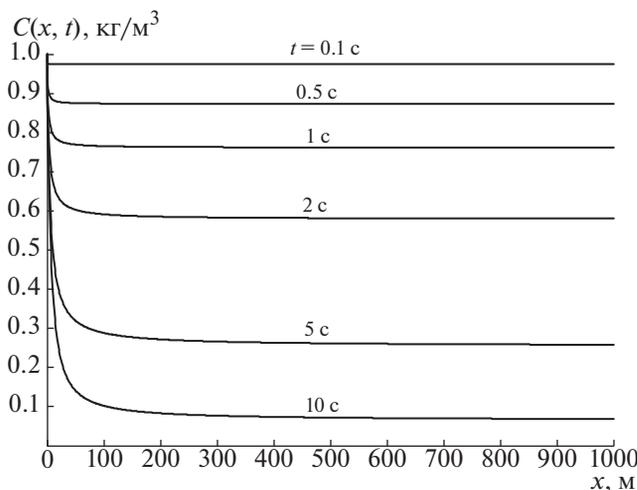


Рис. 2. Зависимость концентрации метана по длине канала от времени при  $T = 1400 \text{ К}$ ,  $W = 2 \text{ м/с}$ .

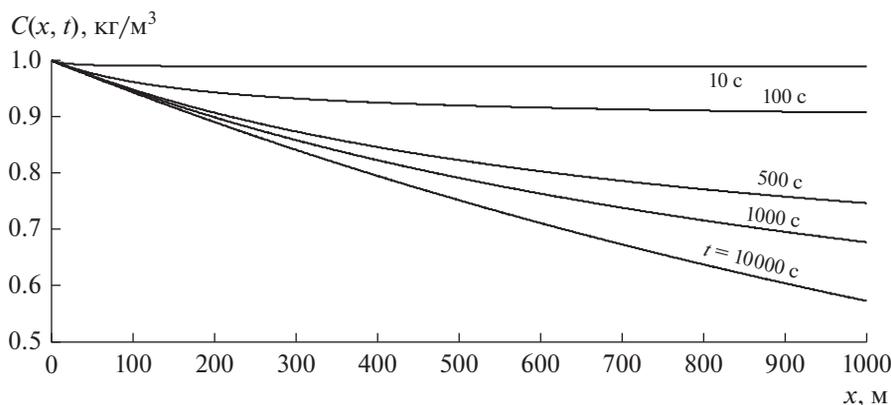


Рис. 3. Зависимость концентрации метана по длине канала от времени при  $T = 1200$  К,  $W = 2$  м/с.

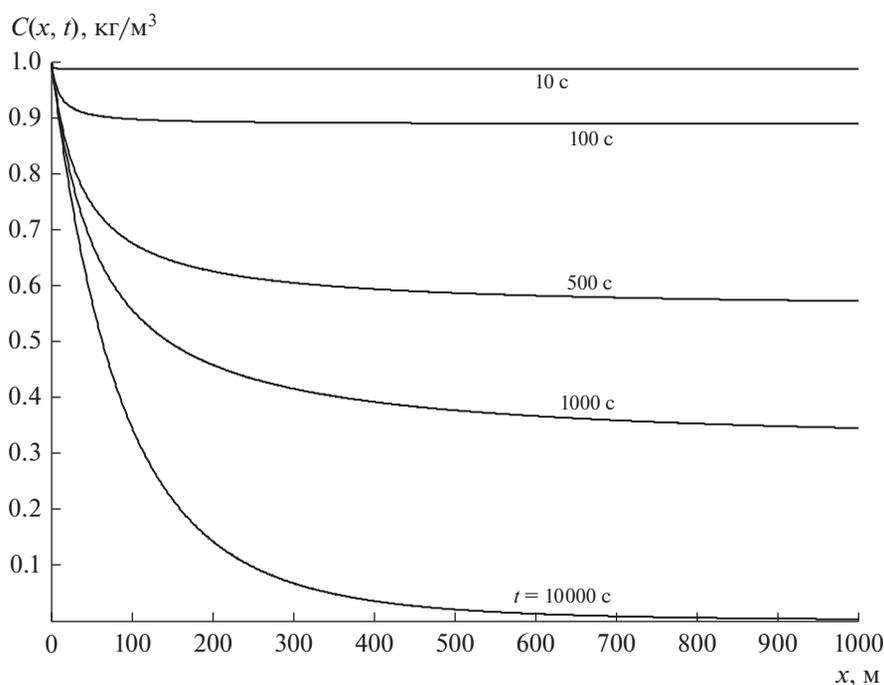


Рис. 4. Зависимость концентрации метана по длине канала от времени при  $T = 1200$  К,  $W = 0.1$  м/с.

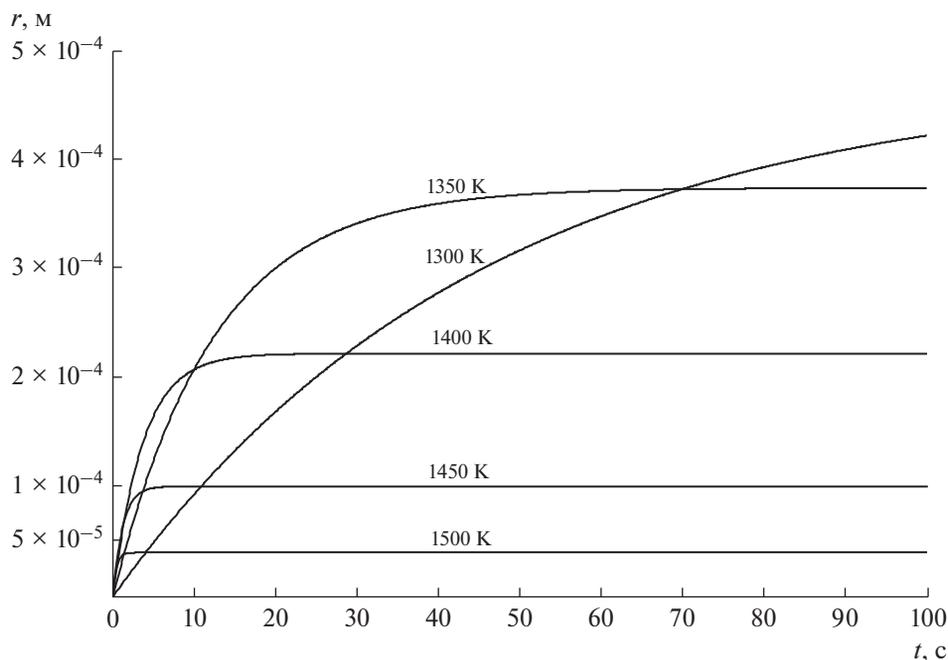
ный радиус углеродных частиц при любых температурах не превышает 0.5 мкм. Отметим что в данном случае рассмотрен лишь диффузионный режим изменения размеров частиц, то есть, когда  $K_S \gg \beta$  и скорость роста частиц в основном определяется величиной  $\beta$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны математические модели процесса разложения метана при его пиролизе, включающие нестационарные уравнения диффузии с

учетом и без учета его движения. Получены их точные аналитические решения и выполнен детальный анализ, из которого следует, что глубина разложения метана существенно зависит от температуры пиролиза и скорости течения метана.

2. На основе решений выполнены исследования скорости и интенсивности образования твердых углеродных частиц. В частности, показано, что частицы наименьших размеров получаются при более высоких температурах разложения и за более короткое время.



**Рис. 5.** Зависимость радиуса образующихся твердых углеродных частиц при различных температурах пиролиза от времени.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках соглашения № 05.607.21.0311 от 02.12.19, уникальный идентификатор соглашения RF-MEF160719X0311.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кудинов Игорь Васильевич, д.т.н., ORCID: 0000-0002-9422-0367

Пименов Андрей Александрович, д.т.н., ORCID: 0000-0001-8923-2550

Михеева Галина Вениаминовна, ORCID: 0000-0002-0642-634X

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранов Н.Н. Нетрадиционные источники и методы преобразования энергии. М.: Издательский дом МЭИ, 2012. 384 с.

- Фортон В.Е., Попель О.С. Энергетика в современном мире. Долгопрудный: Издательский дом "Интеллект", 2011. 167 с.
- Ячиков И.М., Миронова Г.А., Петин С.Н. // Приложение математики в экономических и технических исследованиях. 2007. № 1. С. 170.
- Serban M., Lewis M.A., Marshall C.L., Doctor R.D. // Energy&Fuels. 2003. V. 17. P. 705.
- Upham D.C., Agarwal V., Khechfe A., Snodgrass Z.R., Gordon M.J. Metiu H., McFarland E.W. // Science. 2017. V. 358. № 6365. P. 917.
- Харин А.А., Яновский Л.С. // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета. Технические науки. 2002. № 1. С. 110.
- Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Долгопрудный: Издательский Дом "Интеллект", 2008. 408 с.
- Kudinov I.V., Kudinov V.A. // Mechanics of Solids. 2014. V. 49. № 5. P. 531. <https://doi.org/10.3103/S0025654414050057>
- Kudinov I.V., Kudinov V.A., Gavrilova T.E. // Internat. J. of Heat and Mass Transfer. 2019. V. 138. P. 326. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.04.011>
- Kudinov I.V., Eremin A.V., Kudinov V.A., Dovgyallo A.I., Zhukov V.V. // Internat. J. of Solids and Structures. 2020. V. 200–201. P. 231. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2020.05.018.2020>