УДК 532.52: 536.423

Некоторые аналитические решения задачи прямого пиролиза метана при производстве водорода^{*}

С.И. Лежнин

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

E-mail: lezhnin@itp.nsc.ru

Получены аналитические формулы для описания прямого термического пиролиза метана в барботажной колонне с каталитическим расплавом. Выражения могут быть имплементированы в исследовательские и промышленные численные коды с целью проведения многопараметрической оптимизации по подбору расплава (с учетом стоимости и каталитических свойств), габаритов установки, ее производительности. Аналитические зависимости также можно использовать для валидации соответствующих кодов.

Ключевые слова: прямой пиролиз метана, аналитические решения.

В последнее время активно проводятся исследования в контексте оптимизации производства водорода путем термического разложения метана с помощью барботажа горячего расплава (см., например, [1, 2]). При этом основная задача состоит в осуществлении прямого пиролиза метана (в отсутствии кислорода и водяных паров) с целью избежания промежуточных продуктов пиролиза (особенно окислов углерода):

$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$.

В частности, в работе [2] показано, что весьма эффективным катализатором оказался сплав, содержащий 27 % никеля и 73 % висмута. Использование такого расплава позволило увеличить производство водорода в 100 раз по сравнению, например, с расплавом более дешевого свинца, а конверсию метана произвести с эффективностью около 95 %. Во многих работах отмечается необходимость проведения многопараметрической оптимизации по подбору расплава (важны и стоимость, и каталитические свойства), габаритов установки, ее производительности. Для этого «необходимы дальнейшие эксперименты и улучшение расчетных моделей» [1]. Хорошо известно, что аналитические модели остаются важным элементом при создании интегральных исследовательских

^{*} Работа поддержана госконтрактом РФ с Институтом теплофизики СО РАН (121032200034-4).

и промышленных расчетных кодов. Например, известная «корневая аналитика» Плессета-Цвика. [3] широко внедрялась в численные коды и использовалась при создании полуэмпирических моделей пузырькового испарения и дегазации. Можно отметить более поздние аналитические формулы [4–6], полезные при создании моделей дегазации в вязких жидкостях (вулканической магме).

В настоящей работе с целью получения аналитических решений для размеров и скорости всплытия пузырьков, а также степени конверсии метана в маловязких расплавах используются простейшие модели прямого каталитического пиролиза метана. Модели строятся в рамках следующих предположений: процесс является квазистационарным (т.е. изменение присоединенной массы пузырей и нестационарные силы типа Бассе не учитываются); из-за использования расплава как мощного катализатора пиролиз осуществляется только на границе пузыря; вследствие высокой теплопроводности расплавов пиролиз происходит в кинетическом режиме и при постоянной температуре.

Введем следующие обозначения: d — диаметр сферического пузыря, $d_{EQU} = (6V/\pi)^{1/3}$ — эквивалентный диаметр пузыря, K — кинетический коэффициент реакции пиролиза, L — высота столба расплава, m_{PYR} — масса разложившегося метана в пузырьке, R — универсальная газовая постоянная, S — площадь поверхности пузыря, u — скорость всплытия пузырька, V — объем пузыря, $P = P_0 - \rho gz$ — гидростатическое давление, $P_0 = P_{ATM} + \rho gL$. Индексы обозначают следующее: ATM — атмосфера, M — метан, MELT — расплав, 0 — начальное (входное) состояние.

Наиболее интересны перечисленные ниже случаи для всплытия пузырька в маловязком металле.

А. Случай, когда числа Рейнольдса по скорости всплытия пузырька составляют от десятков до сотен. Пузырек имеет сферическую форму: $S/V = 6/d_{EQU} = 6/d$. Скорость определяется в квазистационарном приближении выражением [7]

$$6\pi\eta_{\text{MELT}} ud = V\rho_{\text{MELT}}g.$$

В. Случай, когда числа Рейнольдса по скорости всплытия пузырька составляют от сотен до тысяч. Пузырек имеет форму сферического сегмента (тейлоровский пузырь) [7]: *S*/*V* ≈ ≈ 10,32/*d*_{EOU}. Скорость определяется выражением [7]

$$u \approx 0.743 (gd_{\rm EOU})^{1/2}$$

С. Для сравнения использованы упрощения случаев А и В: скорость пузырей сохраняется при подъеме.

Решение задачи пузырькового пиролиза сводится к решению системы уравнений:

$$(P_0 - \rho_{\text{MELT}} gz) V = \frac{RT}{\mu_{\text{M}}} (1 + m_{\text{PYR}} / m_{\text{M},0}),$$

$$(1)$$

$$\frac{dm_{\text{PYR}}}{dt} = u (d_{\text{EQU}}) \frac{dm_{\text{PYR}}}{dz} = SK \rho_{\text{M}} = \frac{S}{V} K (m_{\text{M},0} - m_{\text{PYR}}).$$

Введем безразмерные переменные и комплексы:

$$Z = z/L, \ M = m_{\rm PYR}/m_{\rm M,0}, \ D = d_{\rm EQU}/d_{\rm EQU,0}, \ G = \rho_{\rm MELT}gL/P_0, \ U = u/u_0, \ A = LK/u_0d_{\rm EQU,0}$$

В уравнении состояния (первое уравнение системы (1)) для смеси «CH₄ + H₂» учтено, что при пиролизе из одного моля газа получается два моля. Из этого уравнения для случаев **A** – **C** можно получить в безразмерном виде:

$$D = (1 + M)^{1/3} / (1 - GZ)^{1/3}.$$
 (2)

482

С учетом того, что для случая **A** имеем $U = D^2$, для случая **B** — $U = D^{1/2}$ и для случая **C** — U = 1, запишем соответствующие уравнения кинетики в безразмерном виде:

A:
$$dM/dZ = 6A(1 - M)/D^3$$
, (3)

B:
$$dM/dZ = 10,32A(1-M)/D^{3/2}$$
, (4)

C:
$$dM/dZ = aA(1 - M)/D$$
, $a = 6$ или 10,32. (5)

А. Интегрируя (3) с учетом (2), получим:

$$FA(M) = \int_{0}^{M} \frac{(1+M)}{(1-M)} \, dM = 6A \int_{0}^{Z} (1-GZ) \, dZ,$$

откуда следует:

$$FA(M) = -2\ln(1-M) - M = 6A(Z - GZ^2/2),$$

и неявная зависимость *M*(*Z*) будет иметь вид:

$$Z(M) = \frac{1}{G} - \left[\frac{1}{G^2} - \frac{2FA(M)}{6AG}\right]^{1/2}.$$
 (6)

В. Интегрируя (4) с учетом (2), получим:

$$FB(M) = \int_{0}^{M} \frac{(1+M)^{1/2}}{(1-M)} \, dM = 10,32A \int_{0}^{Z} (1-GZ)^{1/2} \, dZ,$$

откуда следует:

$$FB(M) = 2 - 2(1+M)^{1/2} + 2^{1/2} \ln\left[\frac{\left(2^{1/2} + (1+M)^{1/2}\right)\left(2^{1/2} - 1\right)}{\left(2^{1/2} - (1+M)^{1/2}\right)\left(2^{1/2} + 1\right)}\right] = \frac{20,64A}{3G} \left[1 - (1-GZ)^{3/2}\right],$$

и неявная зависимость *М*(*Z*) будет иметь вид:

$$Z(M) = \left\{ 1 - \left[1 - FB(M) \frac{3G}{20,64A} \right]^{2/3} \right\} / G \cdot$$
(7)

С. Интегрируя (5) с учетом (2), получим:

$$FB(M) = \int_{0}^{M} \frac{(1+M)^{1/3}}{(1-M)} \, dM = aA \int_{0}^{Z} (1-GZ)^{1/3} \, dZ, \ a = 6, 10, 32,$$

откуда следует:

$$FC(M) = 3 - 3(1+M)^{1/3} + \frac{1}{2^{2/3}} \ln \left\{ \frac{\left[2^{2/3} + 2^{1/3} (1+M)^{1/3} + (1+M)^{2/3} \right]}{\left[2^{1/3} - (1+M)^{1/3} \right]^2} \frac{\left(2^{1/3} - 1 \right)^2}{\left(2^{2/3} + 2^{1/3} + 1 \right)} \right\} + \frac{6}{2^{2/3} 3^{1/2}} \left\{ \arctan \left[\frac{2^{1/3} + 2(1+M)^{1/3}}{2^{1/3} 3^{1/2}} \right] - \arctan \left[\frac{2^{1/3} + 2}{2^{1/3} 3^{1/2}} \right] \right\} = \frac{3aA}{4G} \left[1 - (1 - GZ)^{4/3} \right],$$

и неявная зависимость *М*(*Z*) будет иметь вид:

$$Z(M) = \left\{ 1 - \left[1 - FC(M) \frac{4G}{3aA} \right]^{3/4} \right\} / G \cdot$$
(8)

483





Зависимости D(Z) получаются из формулы (2) с использованием соответствующих неявных зависимостей M(Z) (6) – (8):

$$D(Z) = [1 + M(Z)]^{1/3} / (1 - GZ)^{1/3}.$$

Для сравнения на рис. 1a и 1b представлены соответственно аналитические зависимости безразмерных диаметров пузырьков D и доли конвертированного метана Mот безразмерной вертикальной координаты Z. Расчеты проведены для случая L = 1,5 м с физическими и каталитическими свойствами расплава из работы [2]. Интересно, что для малых пузырьков (случай **A**, красная линия на рис. 1a) кривизна зависимости D(M)меняет знак. При использовании упрощения **C** (постоянная скорость всплытия пузырей, см. штриховые линии на рис. 1b) получаем завышенные доли конвертированного метана по сравнению с результатами, полученными по более точным формулам (сплошные линии). Этого следовало ожидать, так как скорость пузырьков при подъеме должна расти вместе с их объемом.

Для сравнения на рис. 2 для случаев **A** и **B** приведены графики зависимости от времени высоты всплывающих пузырей *H*. При их построении использовалось выражение

$$t = \int_{0}^{H} \frac{dZ}{U\left[D(Z)\right]}$$

Сравнивая рис. 1 и 2, приходим к достаточно предсказываемому выводу: у малых пузырей из-за меньшей скорости и большей удельной каталитической поверхности конверсия происходит на меньшей высоте, но за большее время. То есть в зависимости от того, что важнее при оптимизации данной установки — ее размеры или производи-



тельность, — выбор размеров пузырей для оптимальной работы различен.

Полученные в работе выражения могут быть имплементированы в исследовательские и промышленные численные коды

Рис. 2. Зависимость от времени

высоты подъема пузыря.

— расчет для случая А,

? — расчет для случая В.

с целью проведения многопараметрической оптимизации по подбору расплава (с учетом стоимости и каталитических свойств), габаритов установки, ее производительности. Аналитические зависимости можно использовать также для валидации соответствующих кодов.

Список литературы

- Plevan M., Geißler T., Abánades A., Mehravan K., Rathnam R.K., Rubbia C., Salmieri D., Stoppel L., Stückrad S., Wetzel T. Thermal cracking of methane in a liquid metal bubble column reactor: experiments and kinetic analysis // Intern. J. Hydrogen Energy. 2015. Vol. 40, Iss. 25. P. 8020–8033.
- Upham D.C., Agarwal V., Khechfe A., Snodgrass Z.R., Gordon M.J., Metiu H., McFarland E.W. Catalytic molten metals for the direct conversion of methane to hydrogen and separable carbon // Sci. 2017. Vol. 358, Iss. 6365. P. 917–921.
- 3. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. Т. 1. М.: Наука, 1987. 464 с.
- 4. Лежнин С.И., Прибатурин Н.А., Сорокин А.Л. Влияние вязкости на образование пузырьков при декомпрессии водонасыщенной магмы // Прикл. механика и техн. физика. 2005. Т. 46, № 1. С. 21–28.
- 5. Чернов А.А., Гузев М.А., Пильник А.А., Владыко И.В., Чудновский В.М. Новый подход к описанию роста парового пузырька в перегретой жидкости // Докл. РАН. Физика, технич. науки. 2020. Т. 495, № 1. С. 73–77.
- Chernov A.A., Pil'nik A.A., Vladyko I.V., Lezhnin S.I. New semi-analytical solution of the problem of vapor bubble growth in superheated liquid // Scientific Reports. 2020. Vol. 10, Iss. 1. Paper 16526.
- 7. Лабунцов Д.А., Ягов В.В. Механика двухфазных систем: Учебное пособие для вузов. М.: Изд-во МЭИ, 2000. 374 с.

Статья поступила в редакцию 27 января 2022 г., после доработки — 2 февраля 2022 г., принята к публикации 22 марта 2022 г.