

УДК 629.7:665.7.035

Исследование плазмохимического пиролиза метана*

**Л.С. Яновский^{1,3,4}, И.Н. Боровик¹, К.В. Тюльков¹, А.П. Биндиман¹,
Р.Я. Мукамбетов¹, С.Г. Ребров²**

¹*Московский авиационный институт*

²*ГНЦ ФГУП «Исследовательский центр им. Келдыша», Москва*

³*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Московская область*

⁴*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск*

Email: anathema40000@gmail.com

Предложена математическая модель для описания процесса пиролиза метана с применением малоразмерного плазмотрона. Выполнено сопоставление результатов расчетов с полученными экспериментальными данными по химическому составу продуктов пиролиза, определены факторы, влияющие на повышение выхода полезных продуктов. Показано, что с повышением температуры на выходе из реактора до 1500–2000 К уменьшается выход ацетилена, возрастает содержание сажи и незначительно повышается выход водорода.

Ключевые слова: электродуговой плазмотрон, метан, продукты пиролиза.

Введение

В связи с повышением экологических требований в теплоэнергетике в последние десятилетия все больший интерес крупных компаний — потребителей природного газа вызывают смеси углеводородов с водородом ввиду того, что наличие водорода приводит к снижению выделения таких соединений, как углекислый газ и сажа, оказывающих негативное влияние на окружающую среду. Одним из возможных путей получения водорода является пиролиз метана, который сопровождается также выходом еще одного полезного продукта — ацетилена, широко используемого для сварки, резки, термообработки металлов, а также для химического и фотохимического синтеза органических соединений. В настоящей работе исследуются процессы, протекающие при пиролизе метана в модельном электродуговом плазмотроне малой мощности.

* Исследование проведено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение от 24.04.2024 № 075-15-2024-543).

Экспериментальная установка

Эксперименты проводились на модельном электродуговом плазмотроне проточно-го типа с тепловой мощностью подаваемой плазмы от 35 до 55 кВт. Экспериментальная установка, схема которой приведена на рис. 1, содержит цилиндрические участки: плазмотрон (с подачей метана через тангенциальные каналы в завихритель плазмотрона G2) и реактор (с подачей газа-разбавителя (метан) через форсунки G3). Плазмотрон служит источником тепла для запуска процесса пиролиза метана, а основным рабочим пространством является реактор, в котором происходит взаимодействие свежего холодного метана с горячим разреженным газом в смеси с плазмой. Первичный газ (метан) подается в «затыльник» G1 и в тангенциальные каналы G2. На выходе из реактора производится отбор газа для исследования состава методом газовой хроматографии.

Описание модели

Для описания процесса пиролиза метана в работе использовалась математическая модель, основанная на известных кинетических механизмах. Для описания химических реакций распада углеводородов в плазменной дуге применялся подход с конечными скоростями реакций — модель Аррениуса и редуцированная схема химической кинетики на базе опубликованной в открытых источниках схемы GriMECH 3.0 [1]. Были исключены реакции с участием кислорода и азота. Разработанный механизм включает 256 реакций и 16 реагирующих компонентов: H_2 , H , C , CH , CH_2 , $CH_2(S)$, CH_3 , CH_4 , C_2H , C_2H_2 , C_2H_3 , C_2H_4 , C_2H_5 , C_2H_6 , C_3H_7 , C_3H_8 . Параллельно использовалась усовершенствованная схема Магнуссена — модель, основанная на концепции диссипации турбулентного вихря EDC (Eddy Dissipation Concept), учитывающая влияние турбулентности на скорость химических реакций [2–4]. В качестве модели сажеобразования была выбрана двухпараметрическая модель Теснера – Снегиревой (TSK) с двумя уравнениями для концентрации сажи и концентрации зародышей сажи [5, 6]. Для расчетов по этой модели использовался решатель разделенного типа Segregated, который в некоторых публикациях называется Pressure based. Он позволяет решать отдельно уравнения для компонентов скорости и давления. Связь компонентов давления – скорости осуществлялась по схеме Couple, которая часто применяется совместно с методом неполной факторизации дискретной системы линейных уравнений с многосеточным ускорителем (MG или (A)MG — (Algebraic) Multigrid, алгебраический многосеточный) [7, 8].

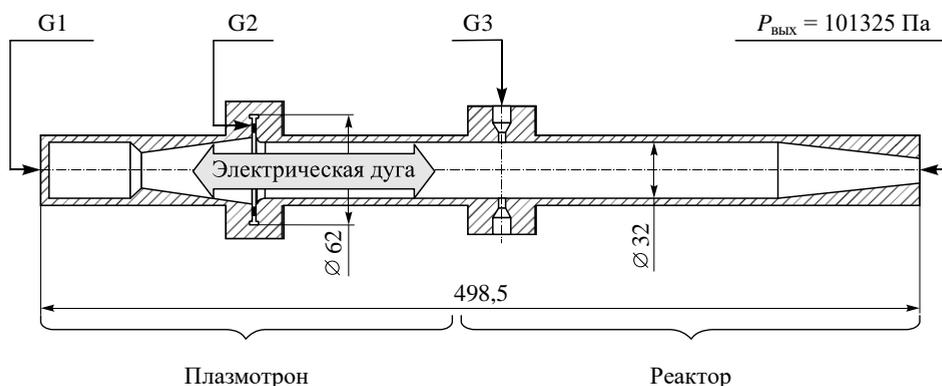


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

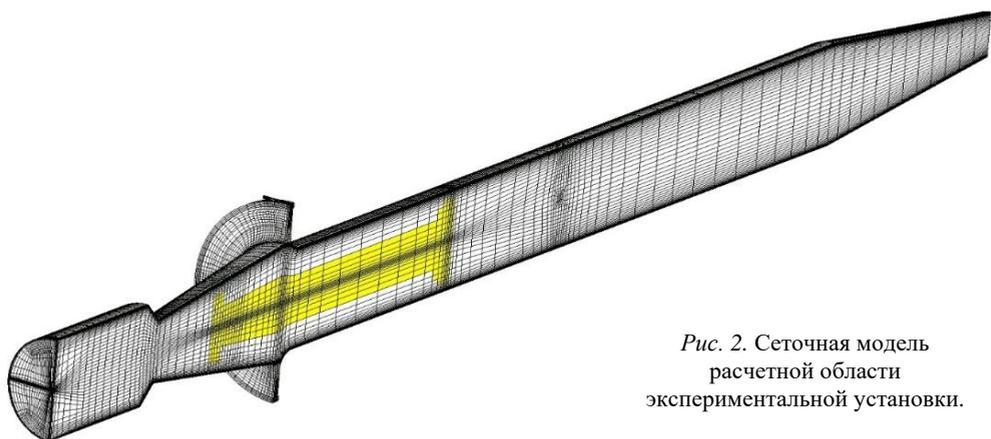


Рис. 2. Сеточная модель расчетной области экспериментальной установки.

Для аппроксимации потоковых составляющих применялся метод Rhie – Chow (Рай – Чоу) с использованием уравнений второго порядка для всех компонентов (Second order Upwind).

Результаты расчетов

Расчетная область соответствует половине модели проточной части экспериментальной установки (рис. 2). Дискретизация расчетной области выполнялась с использованием конечных элементов с шестью гранями — гексаэдрами. Сходимость по разрешению сетки была достигнута при 1 млн элементов. Расчет проводился в стационарной постановке. Желтым цветом на рис. 2 показана область тепловыделения от электрической дуги.

Численно исследованы режимы при следующих параметрах работы: расход в реакторе G3 (0,1, 0,6, 1,1 г/с), расход в плазмотроне G2 (0,7, 0,9, 1,10 г/с), мощность электрической дуги (35, 45, 55 кВт) — всего 27 вариантов расчетов. В рассматриваемых в данной работе вариантах в «затыльник» G1 (0 г/с) газ не подавался. При этом около «затыльника» формировалась застойная зона с содержанием метана около 100 % масс. В результате получены интегральные и локальные значения теплофизических параметров и массовой доли компонентов продуктов пиролиза (примеры представлены на рис. 3–5).

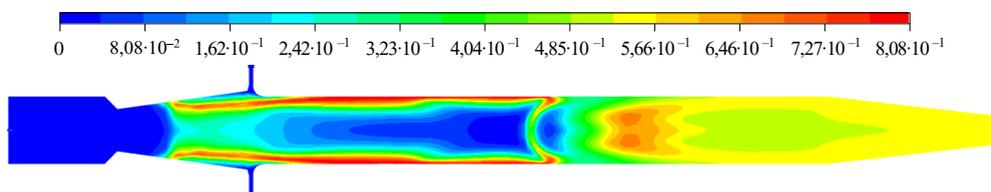


Рис. 3. Распределение массовой доли C_2H_2 .

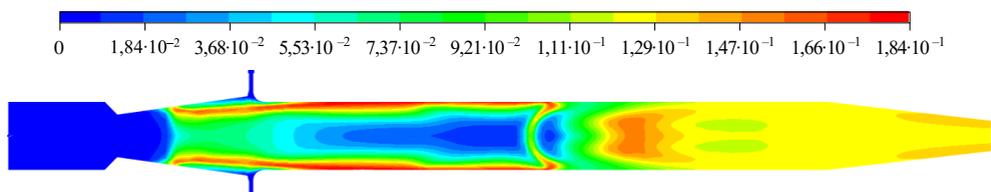


Рис. 4. Распределение массовой доли H_2 .

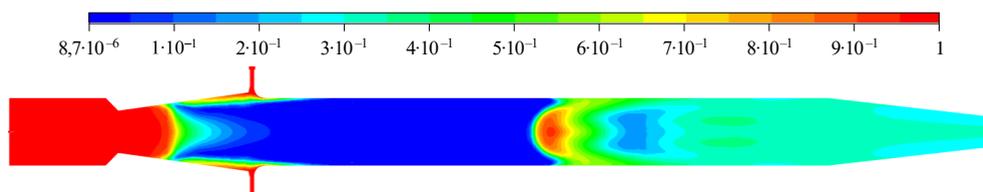


Рис. 5. Распределение массовой доли CH_4 .

Таблица
Массовая доля продуктов пиролиза и температура на выходе из реактора

Вещество	Массовая доля, г/моль (расчет)	Массовая доля, г/моль (эксперимент)	Температура, К (расчет)	Температура, К (эксперимент)
C_2H_2	0,452	$0,307 \pm 0,05$	1467	1500 ± 100
C_2H_4	0,028	$0,039 \pm 0,05$		
CH_4	0,236	$0,315 \pm 0,05$		
H_2	0,137	$0,165 \pm 0,05$		
Сажа	0,147	$0,174 \pm 0,05$		

В таблице приведены значения массовых долей газов, сажи и температуры на выходе из реактора в случае мощности электрической дуги 35 кВт.

Закключение

В процессе пиролиза по идеальной схеме разложения весь метан разлагается на два компонента: сажу и водород в пропорции 75 % углерода и 25 % водорода в соответствии с соотношениями молярных масс углерода (C) 12 г/моль и водорода (H_2) 4 г/моль в метане (CH_4) 16 г/моль. В реальном процессе количество водорода и сажи получается меньше из-за конечного времени пребывания, неидеального перемешивания и сегрегации потоков под действием центробежных сил. В расчетах и экспериментах наблюдается тенденция повышения массовой доли водорода и сажи при увеличении расхода подаваемого в реактор метана.

Показано хорошее соответствие результатов расчетов и экспериментальных данных, что позволяет использовать предложенную модель для прогнозирования результатов пиролиза в разных условиях с целью повышения выхода полезных газов — водорода и ацетилена.

Установлено, что повышение температуры на выходе сопровождается уменьшением выхода ацетилена, повышением выхода сажи и небольшим повышением выхода водорода. Для обеспечения высокого выхода ацетилена целесообразно поддерживать температуру на выходе в диапазоне 1500–2000 К. Для получения водорода требуется более высокая температура.

Список литературы

1. Frenklach M., Wang H., Goldenberg M. An optimized detailed chemical reaction mechanism for methane combustion // GRI-Mech. Energy and Power Eng. 1995. Vol. 4. No. 1.
2. Gran I.R., Magnussen B.F. A numerical study of a bluff-body stabilized diffusion flame. Pt 1. Influence of turbulence modeling and boundary // Combustion Sci. and Technology. 1995. Vol. 119, Iss. 1–6. P. 171–190.
3. Magnussen B.F. On the structure of turbulence and a generalized eddy dissipation concept for chemical reaction in turbulent flow // Nineteenth AIAA Meeting, USA, St. Louis, 1981. 7 p.

4. **Granand I.R., Magnussen B.F.** A numerical study of a bluff-body stabilized diffusion flame. Pt 2. Influence of combustion modeling and finite-rate chemistry // *Combustion Science and Technology*. 1996. Vol. 119. P. 191–217.
5. **Tesner P.A., Snegirova T.D., Knorre V.G.** Kinetics of dispersed carbon formation // *Combustion and Flame*. 1971. Vol. 17. P. 253–260.
6. **Семенов Н.Н.** Цепные реакции. М.: Наука, 1986. 535 с.
7. **Raw M.** Robustness of coupled algebraic multigrid for the Navier–Stokes equations // *AIAA Paper*. 1996. No. 96-0297.
8. **Ильин В.П.** Многосеточные методы неполной факторизации в подпространствах Крылова // *Записки научных семинаров ПОМИ*. 2022. Т. 514. С. 61–76.

*Статья поступила в редакцию 23 июля 2024 г.,
принята к публикации 8 ноября 2024 г.*