

ЧИСЛЕННАЯ МОДЕЛЬ РЕАКТОРА
ГЕТЕРОГЕННОГО ПИРОЛИЗА МЕТАНА¹

© 2024 г. Л. Б. Директор^а, *, В. А. Синельщиков^а

^аОбъединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., д. 13, стр. 2, Москва, 125412 Россия

*e-mail: dlb@ihed.ras.ru

Поступила в редакцию 29.07.2024 г.

После доработки 21.08.2024 г.

Принята к публикации 29.08.2024 г.

Представлена математическая модель высокотемпературного цилиндрического реактора гетерогенного пиролиза метана при его фильтрации через движущийся слой, сформированный гранулами карбонизированной древесины. Углеродная матрица моделировалась сферами одинакового диаметра с простой кубической упаковкой. Нагрев углеродной матрицы осуществлялся через стенку реактора. Предварительно нагретый метан подавался в нижнюю часть реактора. Процесс образования пироуглерода в результате гетерогенного пиролиза метана описывался одной брутто-реакцией с учетом водородного торможения и изменения реакционной поверхности. Предполагалось, что скорость осаждения пироуглерода прямо пропорциональна парциальному давлению метана. Система двумерных нестационарных дифференциальных уравнений, описывающих работу реактора в циклическом режиме с периодической выгрузкой порции углерод-углеродного композита и синхронной загрузкой карбонизированных древесных гранул, решалась численно с использованием алгоритма DIFSUB. В расчетах варьировались радиус реактора и режимные параметры [удельный массовый расход метана, частота выгрузки углеродного композита]. На основе полученных результатов проанализированы зависимости качества углерод-углеродного композита (средней плотности и максимального разброса плотности), состава водородсодержащей газовой смеси на выходе из реактора, степени конверсии метана, производительности реактора по углеродному композиту и водороду от режимных параметров и радиуса реактора. Приведены данные по энергозатратам на нагрев метана и загружаемых в реактор карбонизированных гранул, а также на компенсацию эндотермического эффекта, сопровождающего пиролиз метана.

Ключевые слова: гетерогенный пиролиз, термический крекинг, пироуглерод, метан, водород, математическое моделирование, реактор, карбонизированная древесина, углеродные гранулы

DOI: 10.56304/S0040363624700553

В основе технологий производства водорода без сопутствующих выбросов диоксида углерода лежат процессы термического и термокаталитического крекинга углеводородных газов [1–4]. Достоинством подобных технологий, помимо снижения экологической нагрузки на окружающую среду, является возможность одновременного производства двух ценных продуктов: водорода и углеродного композита. Углеродные композитные материалы обладают уникальными механическими и теплофизическими свойствами [5, 6] и находят все более широкое применение в ряде областей экономики: аэрокосмической и химической промышленности, электронике, медицине [7–10]. В качестве газообразного углеводородного сырья в рассматриваемых технологиях могут быть исполь-

зованы природный газ низкодебетных месторождений и попутный нефтяной газ [11].

В работах [12, 13] обсуждается возможность создания технологии, основанной на процессе термического разложения природного газа при его фильтрации через пористую среду, сформированную гранулированным техническим углеродом или карбонизированной древесиной. В результате осаждения пироуглерода в порах углеродной матрицы образуется углерод-углеродный композит, свойства которого (плотность, прочность, пористость, реакционная способность) могут варьироваться в довольно широком диапазоне вследствие выбора режимных параметров процесса пиролиза и типа углеродной матрицы. Высокое содержание углерода в составе композита и малое количество золы и вредных примесей, в первую очередь серы и фосфора, позволяют рассматривать такой материал в качестве заменителя

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (государственное задание № 075-00270-24-00).

металлургического кокса, а также восстановителя и науглероживателя при производстве высококачественных сталей.

Для предварительной оценки эффективности реактора пиролиза необходимо создать математические модели, позволяющие с минимальными затратами путем численных экспериментов определить геометрические размеры реактора и режимные параметры технологического процесса, обеспечивающие получение целевых продуктов с заданными характеристиками.

Для реализации процесса термического крекинга углеводородных газов используются реакторы различного типа [14]. Из обзора, приведенного в [14], следует, что большинство экспериментальных работ посвящено исследованию реакторов либо с неподвижным, либо с кипящим слоем. Математические модели для реакторов указанных типов представлены в [15, 16]. При этом в [15] в качестве основного целевого продукта рассматривается водород, а в [16] – углерод.

В настоящей статье приведена двумерная математическая модель тепломассообменных процессов, протекающих в реакторе пиролиза с движущимся слоем карбонизированных древесных гранул при фильтрации через него метана. На основе результатов численного моделирования исследовано влияние геометрических размеров реактора и режимных параметров его работы на свойства углерод-углеродного композита и состав водородсодержащей газовой смеси на выходе из реактора. Выполнены оценки энергозатрат на производство пироуглерода и энергосодержания газовой смеси на выходе из реактора.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Рассматривался вертикальный цилиндрический реактор с движущимся слоем углеродных гранул. Углеродная матрица моделировалась сферами одинакового диаметра с простой кубической упаковкой. Предполагалось, что за время нахождения гранул в реакторе диаметр сфер и плотность слоя не изменяются. Режим работы реактора – циклический: в начале каждого цикла из нижней части реактора выгружалась порция готового углерод-углеродного композита, а сверху в реактор помещалась порция карбонизированных древесных гранул. Предварительно нагретый метан подавался в нижнюю часть реактора. Нагрев углеродной матрицы осуществлялся через стенку реактора. Схема реактора представлена на рис. 1.

Уравнения математической модели

Поскольку продолжительность процесса выгрузки/загрузки существенно меньше длительности цикла, уравнение движения гранул в явном виде не использовалось.

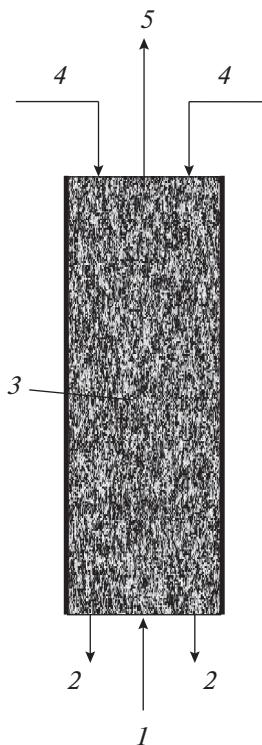


Рис. 1. Схема реактора.

1 – метан; 2 – углерод-углеродный композит; 3 – углеродная матрица; 4 – карбонизированные древесные гранулы; 5 – смесь метана и водорода

Согласно [17], в цилиндрическом реакторе, нагреваемом через стенку, в результате непрерывного поступления газа (более холодного по сравнению с углеродной матрицей) и эндотермических реакций разложения метана формируется значительный радиальный градиент температуры, который может привести к неоднородности характеристик углеродного композита.

Для оценки степени неоднородности плотности углеродного композита задача записывалась в двумерном приближении. В предположении малости радиального градиента давления радиальная составляющая скорости газа принималась равной нулю и соответствующими членами в уравнении энергии для газа и в уравнении для давления можно было пренебречь. Поскольку задача решалась численно на двумерной расчетной сетке, алгебраические уравнения (дискретный аналог системы дифференциальных уравнений) записывались для каждой расчетной ячейки и вследствие теплообмена газа с углеродной матрицей формировались двумерные профили температуры и вертикальной составляющей скорости газа.

Процесс образования пироуглерода на поверхности углеродных гранул при термическом разложении метана описывался одной брутто-

реакцией. Предполагалось, что скорость осаждения пироуглерода прямо пропорциональна парциальному давлению метана. Константа скорости реакции, записанная в аррениусовом виде, была заимствована из [18]. Влияние водородного торможения на константу скорости осаждения пироуглерода учитывалось на основе данных из [18]. Образованием сажи в поровом пространстве в результате протекания гомогенных реакций пренебрегалось, поскольку отношение площади поверхности к объему пор составляло 10^4 – 10^5 м $^{-1}$ для слоя гранул и 10^5 – 10^6 м $^{-1}$ для самих гранул. Для учета изменения площади реакционной поверхности углеродных гранул в процессе осаждения пироуглерода использовалась модель хаотично расположенных пор одинакового радиуса [19].

Система нестационарных дифференциальных уравнений, описывающих тепломассообменные процессы в реакторе, включала уравнения сохранения массы для метана, водорода и твердой фазы (углеродной матрицы), уравнения сохранения энергии для газовой и твердой фаз и уравнение для давления газа в канале реактора. Уравнение сохранения импульса записывалось в приближении закона Дарси. Плотность газа рассчитывалась по уравнению состояния идеального газа.

С учетом принятых допущений система дифференциальных уравнений математической модели выглядит следующим образом:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_{\text{CH}_4}}{\partial \tau} + \frac{\partial (\rho_{\text{CH}_4} u)}{\partial y} = S_{\text{CH}_4}; \quad (1)$$

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_{\text{H}_2}}{\partial \tau} + \frac{\partial (\rho_{\text{H}_2} u)}{\partial y} = S_{\text{H}_2}; \quad (2)$$

$$(1 - \varepsilon) \frac{\partial \rho_s}{\partial \tau} = S_s; \quad (3)$$

$$\varepsilon \frac{\partial (\rho_g c_g T_g)}{\partial \tau} + \frac{\partial (\rho_g u c_g T_g)}{\partial y} = \alpha_{sg} \frac{S_h}{V} (T_s - T_g) + Q; \quad (4)$$

$$(1 - \varepsilon) c_s \rho_s \frac{\partial T_s}{\partial \tau} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_s^{\text{eff}} \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_s^{\text{eff}} \frac{\partial T_s}{\partial y} \right) - \alpha_{sg} \frac{S_h}{V} (T_g - T_s); \quad (5)$$

$$u = -k_D \frac{1}{\mu} \frac{\partial P}{\partial y}; \quad (6)$$

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{p}{T_g} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{p k_D \partial p}{T_g \mu \partial y} \right) = \frac{R}{M_{\text{CH}_4}} S_{\text{CH}_4} + \frac{R}{M_{\text{H}_2}} S_{\text{H}_2}; \quad (7)$$

$$S_s = k_{\text{CH}_4} \frac{\rho_{\text{CH}_4}}{M_{\text{CH}_4}} R T_g S_V(\tau); \quad (8)$$

$$S_{\text{CH}_4} = -k_{\text{CH}_4} \frac{\rho_{\text{CH}_4}}{M_{\text{C}}} R T_g S_V(\tau); \quad (9)$$

$$S_{\text{H}_2} = k_{\text{CH}_4} \frac{\rho_{\text{CH}_4}}{M_{\text{C}}} \frac{M_{\text{H}_2}}{M_{\text{CH}_4}} 2 R T_g S_V(\tau), \quad (10)$$

где ρ_{CH_4} , ρ_{H_2} – плотность метана и водорода, кг/м 3 ; τ – время, с; y , r – координата по высоте и радиусу реактора соответственно, м; u – скорость газовой смеси в направлении y , м/с; Q , S_{CH_4} , S_{H_2} , S_s – источниковые члены [размерность Q – Вт/м 3 , остальных членов – кг/(м 3 · с)]; ε – пористость углеродной матрицы; ρ_s – кажущаяся плотность углеродной гранулы, кг/м 3 ; ρ_g , c_g , T_g – плотность, кг/м 3 , теплоемкость, Дж/(кг · К), и температура, К, газовой смеси; α_{sg} – коэффициент теплоотдачи от углеродной матрицы к газу, Вт/(м 2 · К); S_h – площадь теплообмена, м 2 ; V – объем сферической гранулы, м 3 ; T_s – температура углеродной матрицы, К; c_s – теплоемкость углеродной матрицы, Дж/(кг · К); λ_s^{eff} – эффективная теплопроводность углеродной матрицы, Вт/(м · К); k_D – коэффициент Дарси, м 2 ; μ – динамический коэффициент вязкости газовой смеси, Па · с; p – давление, Па; R – газовая постоянная, Дж/(моль · К); M_{H_2} , M_{CH_4} , M_{C} – масса моля водорода, метана и углерода, кг/моль; k_{CH_4} – константа скорости реакции гетерогенного разложения метана, кг/(м 2 · с · Па); $S_V(\tau)$ – удельная реакционная поверхность гранулы, отнесенная к единице объема, м $^{-1}$.

Источниковый член в уравнении сохранения энергии газовой фазы Q , представляющий собой тепловой эффект термического разложения метана, рассчитывался на основе данных об энталпии образования и энталпии продуктов реакции [20].

Система дифференциальных уравнений дополнялась начальными и граничными условиями. В начальный момент времени внутри реактора задавались температуры углеродной матрицы и метана, давление метана принималось равным атмосферному. На входе в реактор задавались удельный массовый расход и температура метана, на выходе – атмосферное давление. На стенке реактора использовалось граничное условие первого рода, на оси реактора $\left(\frac{\partial T_s}{\partial r} \right)_{r=0} = 0$.

Теплофизические свойства

Теплофизические свойства метана и водорода (плотность, вязкость, теплопроводность) при стандартных условиях ($T_g = 293$ К, $p = 0.1$ МПа) были взяты из базы данных NIST [20]. Ввиду незначительного изменения давления по высоте ре-

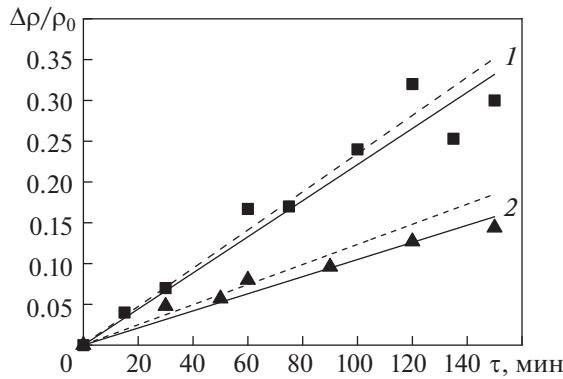


Рис. 2. Приращение плотности образцов $\Delta\rho/\rho_0$ ($\Delta\rho$ – приращение плотности; ρ_0 – начальная плотность образца) в процессе пиролиза метана. Температура в реакторе t , °С: 1 – 1050; 2 – 1000. Точки – эксперимент [31]; линии: сплошная – линейная аппроксимация экспериментальных данных; штриховая – расчет

актора (в пределах 5–10 кПа) зависимостью вязкости газовой смеси от давления пренебрегали. Для определения температурной зависимости вязкости и теплопроводности газов использовали формулу Сазерленда [21, 22]. Вязкость смеси метан – водород вычисляли по соотношению Уилки [23].

Для расчета температурной зависимости теплоемкости водорода применяли аппроксимационное выражение из базы данных NIST. Для метана табличные значения теплоемкости [20] аппроксимировали полиномами второй степени. Теплоемкость газовой смеси определяли, исходя из принципа аддитивности, теплоемкость углеродной матрицы рассчитывали по соотношению, приведенному в [24].

При вычислении коэффициента эффективной теплопроводности углеродной матрицы использовали сферическую модель зернистого слоя Куни [25, 26]. Коэффициент теплопроводности газовой смеси определяли по формуле Брокая [27]. Для расчета коэффициентов теплоотдачи от углеродных гранул к газу применяли выражение для эффективного числа Нуссельта, предложенное в работе [28] для зернистого слоя при значениях эффективного числа Рейнольдса $Re_{eff} > 30$. Коэффициент Дарси для слоя углеродных гранул рассчитывали по формуле Слихтера [29].

Численная реализация математической модели

Для решения дискретного аналога системы обыкновенных дифференциальных уравнений (1)–(10) использовали неявный метод Гира с автоматическим выбором шага по времени, реализованный в алгоритме DIFSUB [30].

Математическую модель верифицировали по данным экспериментальных исследований процесса пиролиза метана при фильтрации через пористую матрицу, сформированную карбонизированными древесными гранулами [31]. Результаты экспериментов и расчетов приведены на рис. 2. Максимальное расхождение между значениями приращения кажущейся плотности углерода соответствовало наибольшему времени выдержки гранул в реакторе (150 мин) и равнялось 7.7% при температуре в реакторе 1050°C и 13.8% при 1000°C, что можно считать вполне удовлетворительным.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Углеродная матрица состояла из гранул карбонизированной древесины с эквивалентным диаметром 0.005 м, кажущейся плотностью 500 кг/м³, удельной поверхностью 865000 м⁻¹ и пористостью 0.5 (использованы данные работы [31]). Пористость слоя углеродной матрицы равнялась 0.4, высота реактора – 2 м. Гранулы карбонизированной древесины температурой 150°C загружали в реактор, предварительно разогретый до 1000°C. Температура стенки реактора составляла 1100°C, температура метана на входе в реактор – 800°C.

В процессе расчетов варьировались следующие параметры: радиус реактора, удельный массовый расход метана, длительность цикла (частота выгрузки/загрузки). Время нахождения гранул в реакторе для всех режимов составляло $\tau_p = 4$ ч.

Динамику изменения температуры углеродной матрицы и характерное температурное поле в конце цикла иллюстрируют рис. 3, 4.

На рис. 3 видно, что время выхода на уставившийся профиль температуры практически по всей высоте реактора значительно меньше времени цикла. При этом разница температур у стенки реактора и на оси может составлять более 100°C, что отразится на разбросе значений плотности углерод-углеродного композита. Радиальный профиль температуры углеродной матрицы определяется несколькими процессами: теплоотдачей от горячей стенки реактора, теплоотдачей от углеродной матрицы к поступающему в реактор “холодному” метану, тепловым эффектом реакции разложения метана. Максимальный радиальный градиент температуры углеродной матрицы формируется в нижнем сечении реактора и по мере прогрева метана снижается до минимального значения в верхнем сечении.

Качество выгружаемого углерод-углеродного композита характеризуется его плотностью, которая зависит от количества осажденного пироуглерода, и разбросом значений плотности, обусловленным радиальным профилем температуры

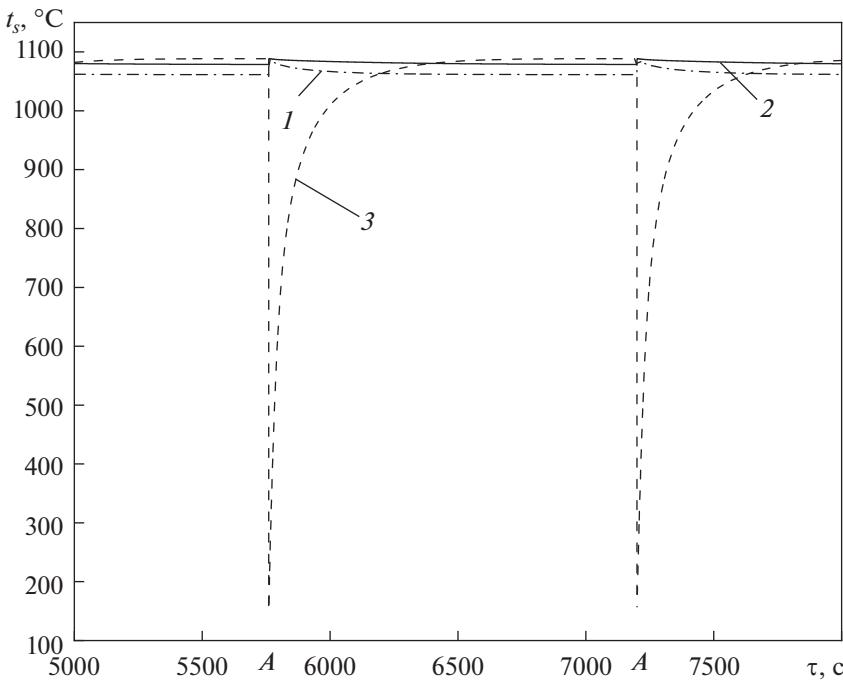


Рис. 3. Динамика изменения температуры углеродной матрицы t_s вблизи стенки реактора [радиус реактора $R_p = 0.08$ м, удельный массовый расход метана $(\rho U)_{\text{CH}_4} = 0.05$ кг/(м² · с)].
Слой: 1 – нижний; 2 – средний; 3 – верхний; A – время начала цикла

в реакторе. Эти свойства, в свою очередь, определяются временем пребывания углеродных гранул в реакторе, расходом метана и поперечным размером реактора. Зависимости среднего по сечению реактора приращения плотности углерод-углеродного композита и максимального разброса значений плотности от расхода метана и радиуса реактора представлены на рис. 5, 6 (длительность цикла 1440 с).

Усреднение кажущейся плотности углеродных гранул проводилось по объему порции материала, выгружаемого в конце цикла. Максимальный разброс плотности углеродного композита определялся по разности ее значений у стенки реактора и на его оси.

Практически во всем рассмотренном диапазоне изменения радиуса реактора на зависимостях среднего приращения плотности от удельного расхода метана наблюдается максимум, который с уменьшением радиуса реактора становится менее выраженным и смещается в сторону увеличения массового расхода метана (см. рис. 5).

Данные, представленные на рис. 5, 6, дают возможность установить связь между предельным массовым расходом метана и радиусом реактора, если задать максимально допустимое значение разброса плотности углерод-углеродного композита (см. рис. 6). Затем, используя рис. 5,

можно определить соответствующее приращение его плотности.

При расчете и проектировании реактора пиролиза одной из важнейших характеристик, наряду

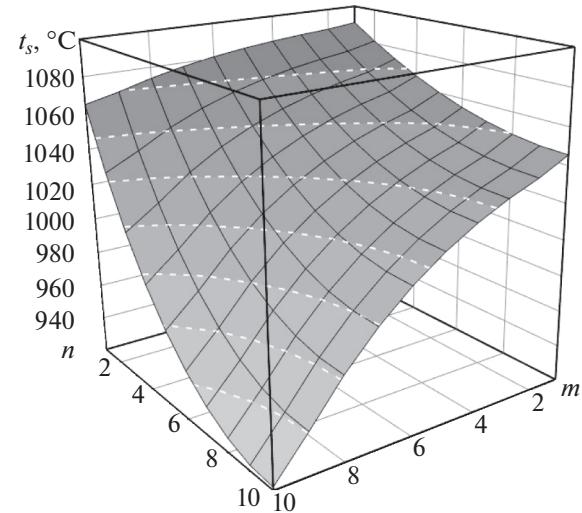


Рис. 4. Температурное поле углеродной матрицы в конце цикла [$R_p = 0.1$ м, $(\rho U)_{\text{CH}_4} = 0.075$ кг/(м² · с)]. Номер ячейки: n – по радиусу реактора ($n = 1$ – стенка, $n = 10$ – центр); m – по высоте реактора (слой: $m = 1$ – верхний, $m = 10$ – нижний)

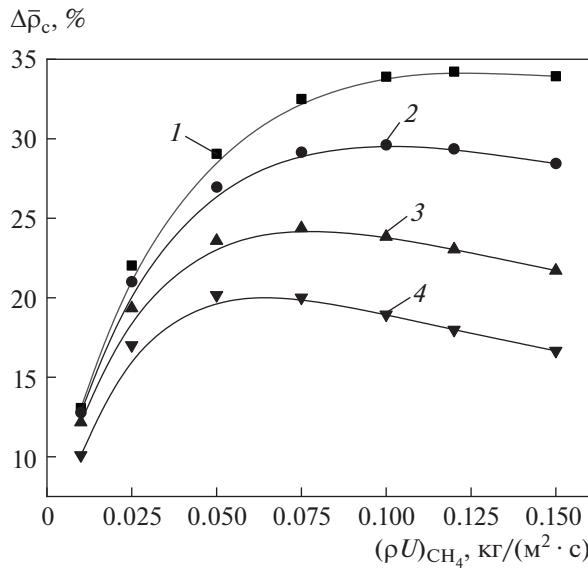


Рис. 5. Среднее приращение плотности $\Delta\rho_c$ углерод-углеродного композита.
 R_p , м: 1 – 0.030; 2 – 0.050; 3 – 0.075; 4 – 0.100

с однородностью плотности углеродного композита и значением ее приращения, является производительность реактора как по пироуглероду, так и по водороду. Влияние расхода метана и радиуса реактора на его производительность по пироуглероду показано на рис. 7.

Из рисунка следует, что при малых расходах метана значения удельной производительности (в расчете на единицу площади поперечного сечения) реакторов, имеющих разные радиусы, близки. При больших значениях $(\rho U)_{CH_4}$ удельная производительность реактора с малым радиусом заметно превышает аналогичный показатель для реактора с большим радиусом.

Метановодородная смесь – ценный энергетический продукт, который может быть использован, например, как топливо в газопоршневых двигателях и энергоустановках на их основе [32, 33], а также в качестве исходного сырья в технологиях выделения так называемого “бирюзового” водорода [34]. Зависимость средней объемной концентрации водорода в газовой смеси на выходе из реактора от удельного массового расхода метана и радиуса реактора показана на рис. 8. Средняя объемная концентрация водорода определялась как концентрация водорода в объеме газа, вышедшего из реактора за один цикл.

Зависимость производительности реактора по водороду от расхода метана и радиуса реактора представлена на рис. 9. Появление максимума на кривых связано с тем, что при значениях $(\rho U)_{CH_4}$, меньших значения, соответствующего максиму-

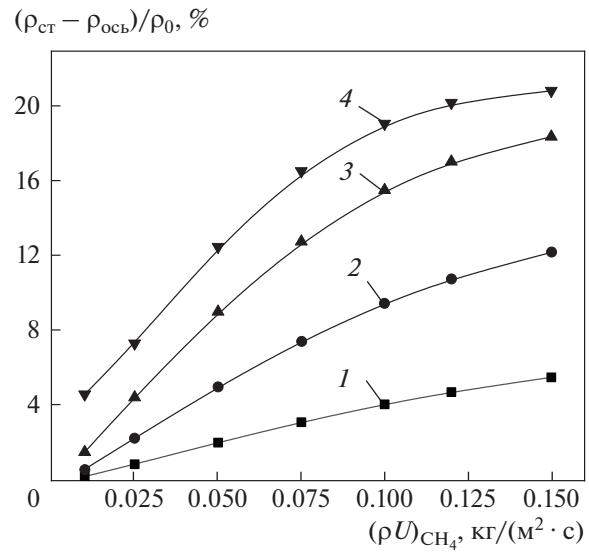


Рис. 6. Разброс приращения плотности углерод-углеродного композита в выгружаемой порции.
 $\rho_{ст}$, $\rho_{осв}$ – плотность углеродного композита у стенки и на оси реактора.
Обозначения см. рис. 5

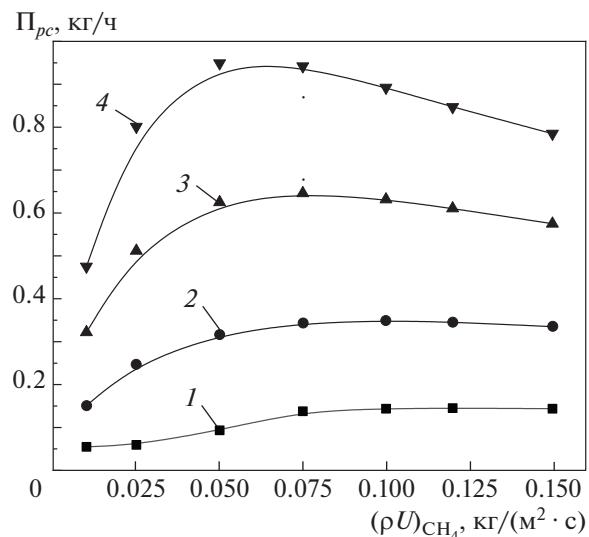


Рис. 7. Зависимость производительности реактора по пироуглероду Π_{pc} от расхода метана.
Обозначения см. рис. 5

му, средняя объемная концентрация водорода падает медленнее, чем растет массовый расход метана, а при больших значениях $(\rho U)_{CH_4}$ скорости изменения указанных параметров выравниваются.

Зависимости, приведенные на рис. 5–7, 9, позволяют определить радиус реактора и массовый расход метана, обеспечивающие максимальную

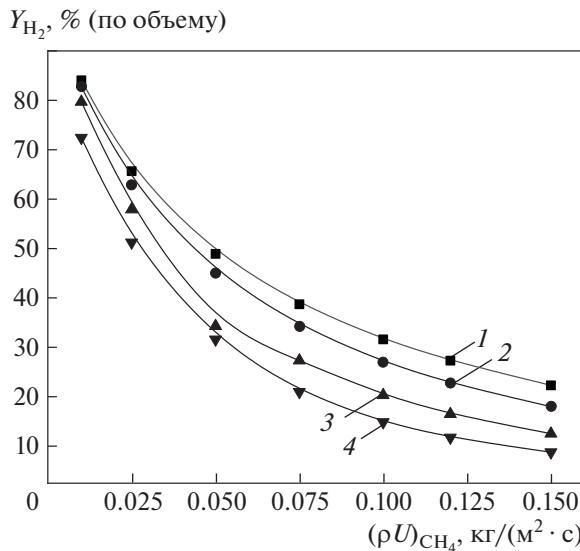


Рис. 8. Зависимость объемной концентрации водорода Y_{H_2} на выходе из реактора от расхода метана и радиуса реактора.

Обозначения см. рис. 5

производительность реактора по пироуглероду при заданных требованиях к качеству углеродного композита (среднее приращение и разброс плотности). Так, для получения композита со средней плотностью не менее $610 \text{ кг}/\text{м}^3$ и максимально допустимым разбросом значений плотности не более 10% оптимальный радиус реактора составляет 0.075 м, а удельный массовый расход метана равен $(\rho U)_{CH_4} = 0.06 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$.

Эффективность процесса пиролиза метана характеризуется степенью конверсии метана и энергозатратами на поддержание процесса гетерогенного пиролиза. Зависимость степени конверсии метана от его расхода и радиуса реактора представлена на рис. 10.

Энергозатраты связаны с компенсацией потерь на нагрев гранул, загружаемых в реактор, и метана, поступающего в него, а также потерь, обусловленных эндотермическим эффектом реакции разложения метана (в данном анализе потери от стенки реактора в окружающую среду не учитываются). Структура энергозатрат для рассмотренного ранее режима показана на рис. 11.

Из рисунка следует, что наибольшие затраты энергии связаны с нагревом метана. Очевидно, что они зависят от температуры и массового расхода метана на входе в реактор.

Зависимость мощности нагревателя, необходимой для поддержания режима, от расхода метана и радиуса реактора представлена на рис. 12.

Как уже отмечалось, высокий энергетический потенциал метановодородной смеси на выходе из

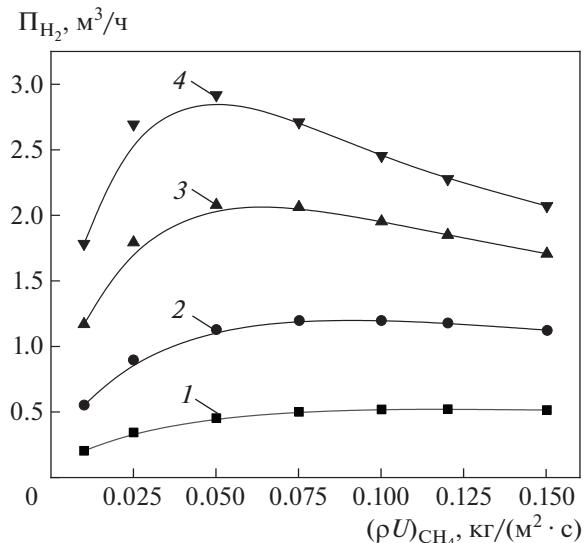


Рис. 9. Зависимость производительности реактора по водороду Π_{H_2} (при нормальных условиях) от расхода метана.

Обозначения см. рис. 5

реактора может быть использован для производства электроэнергии в энергоустановках на базе газопоршневых двигателей. Зависимость запасенной мощности P газовой смеси на выходе из реактора от удельного расхода метана и радиуса реактора представлена на рис. 13.

Сопоставляя данные, приведенные на рис. 12, 13, можно видеть, что для всех рассмотренных

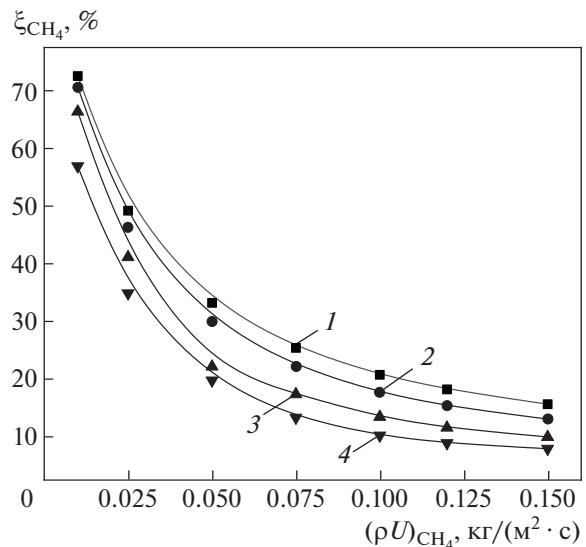


Рис. 10. Зависимость степени конверсии метана ξ_{CH_4} от его массового расхода и радиуса реактора.

Обозначения см. рис. 5

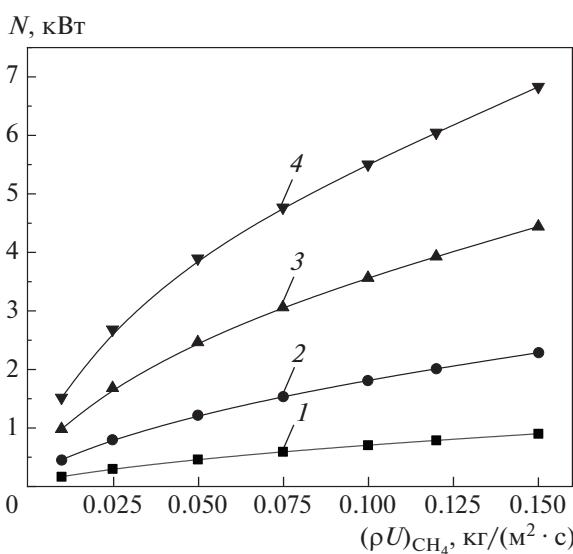
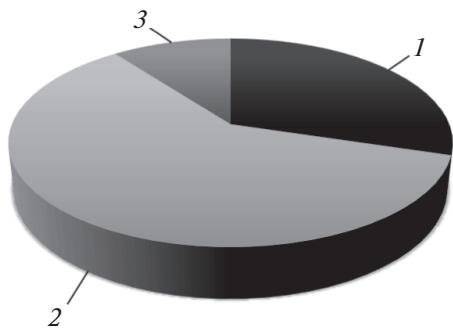


Рис. 12. Зависимость мощности N , необходимой для поддержания режима, от расхода метана и радиуса реактора.

Обозначения см. рис. 5

случаев работа реактора может быть обеспечена сжиганием относительно небольшой части метановодородной смеси, которая является экологически более чистым топливом, чем метан.

Все приведенные результаты получены для режимов с продолжительностью цикла 1440 с. Дополнительные расчеты показали, что продолжительность цикла (частота выгрузки/загрузки) слабо влияет на характеристики процесса: при постоянном времени нахождения гранул в реакторе (4 ч) изменение продолжительности цикла от 960 с (выгрузка 1/15 объема реактора) до 2400 с (выгрузка 1/6 объема реактора) приводит к изменению степени конверсии метана в пределах 1%.

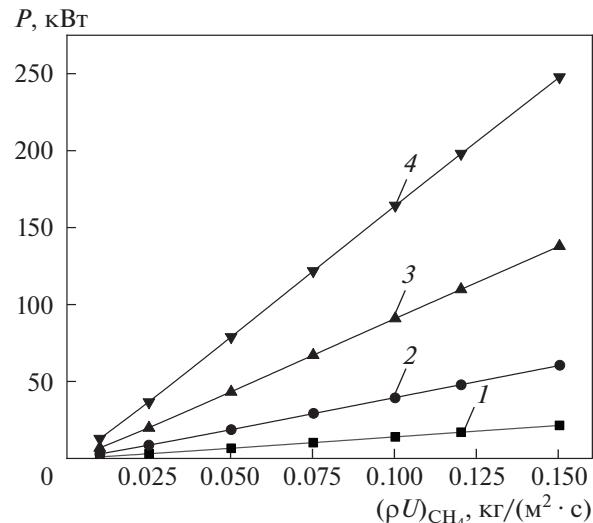


Рис. 13. Зависимость располагаемой мощности газовой смеси P на выходе из реактора от его радиуса и расхода метана.

Обозначения см. рис. 5

ВЫВОДЫ

1. Результаты численных экспериментов показали, что выбор оптимальных значений удельного массового расхода углеводородного газа и радиуса реактора определяется тем, какой из продуктов пиролиза: углерод-углеродный композит или водородсодержащий газ – является целевым продуктом. Если целевой продукт – газовая смесь с максимальным содержанием водорода, а качество углерод-углеродного композита не регламентируется, то выбор радиуса реактора не критичен. В связи с необходимостью выполнения требований, предъявляемых к качеству углерод-углеродного материала, прежде всего однородности плотности выгружаемого композита, устанавливаются ограничения на предельный радиус реактора, что ограничивает его производительность.

2. Разработанная математическая модель и расчетная программа могут быть использованы при проектировании реакторов для получения углерод-углеродных композитов и водородсодержащих газов, а также для оценки энергоэффективности технологий, основанных на гетерогенном пиролизе углеводородных газов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Decomposition of hydrocarbons to hydrogen and carbon** / S. Ahmed, A. Aitani, F. Rahman, A. Al-Dawood, F. Al-Muhaish // Appl. Catalysis A: General. 2009. V. 359. Is. 1–2. P. 1–24.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.02.038>
2. **Recent developments in methane decomposition over heterogeneous catalysts: An overview** / N.S.N. Hasnan, S.N. Timmiati, K.L. Lim, Z. Yaakob, N.H.N. Kamarud-

- din, L.P. Teh // Mater. Renewable Sustainable Energy. 2020. V. 9. Is. 8. P. 1–18. <https://doi.org/10.1007/s40243-020-00167-5>
3. **Harun K., Adhikari S., Jahromi H.** Hydrogen production via thermocatalytic decomposition of methane using carbon-based catalysts // RSC Adv. 2020. V. 10. P. 40882–40893. <https://doi.org/10.1039/d0ra07440c>
 4. **Al-Hassani A.A., Abbas H.F., Wan Daud W.M.A.** Production of CO_x-free hydrogen by the thermal decomposition of methane over activated carbon: Catalyst deactivation // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. V. 39. Is. 27. P. 14783–14791. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.07.031>
 5. **Shah K.A., Tali B.A.** Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates // Mater. Sci. Semiconductor Process. 2016. V. 41. P. 67–82. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.08.013>
 6. **Kebede F.** Carbon–carbon composite application areas and limitations // J. Ergonomics. 2021. V. 11. Is. 4. No. 1000283. P. 1–6
 7. **Chowdhury P., Sehitoglu H., Rateick R.** Damage tolerance of carbon–carbon composites in aerospace application // Carbon. 2018. V. 126. P. 382–393. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.10.019>
 8. **Overview of carbon nanostructures and nanocomposites for electromagnetic wave shielding** / C. Wang, V. Murugadoss, J. Kong, Z. He, X. Mai, Q. Shao, Y. Chen, L. Guo, C. Liu, S. Angaiah, Z. Guo // Carbon. 2018. V. 140. P. 696–733. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.09.006>
 9. **Углеродные материалы семейства Сибунит и некоторые методы регулирования их свойств** / Г.В. Плаксин, О.Н. Бакланова, А.В. Лавренов, В.А. Лихолобов // Химия твердого топлива. 2014. № 6. С. 26. <https://doi.org/10.7868/S0023117714060036>
 10. **Mikociak D., Blazewicz S., Michalowski J.** Biological and mechanical properties of nanohydroxyapatite-containing carbon/carbon composites // Int. J. Appl. Ceramic Technol. 2012. V. 9. Is. 3. P. 468–478. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2011.02643.x>
 11. **Манукян М.М.** Анализ существующих технологий переработки попутного нефтяного газа в России // Вестник Самарского ун-та. Экономика и управление. 2022. Т. 13. № 3. С. 22–28. <https://doi.org/10.18287/2542-0461-2022-13-3-22-28>
 12. **Зайченко В.М., Шпильрайн Э.Э., Штеренберг В.Я.** Комплексная переработка природного газа с получением водорода для энергетики и углеродных материалов широкого промышленного применения // Теплоэнергетика. 2006. № 3. С. 51–57.
 13. **Определение** реакционной способности углеродного композита / В.В. Зайченко, В.В. Косов, В.Ф. Косов, В.А. Синельщиков // Сталь. 2011. № 9. С. 70–73.
 14. **Thermo-catalytic decomposition of methane: The effect of reaction parameters on process design and the utilization possibilities of the produced carbon** / T. Keipi, K.E.S. Tolvanen, H. Tolvanen, J. Konttinen // Energy Convers. Manage. 2016. V. 126. P. 923–934. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.08.060>
 15. **Muradov N., Chen Z., Smith F.** Fossil hydrogen with reduced CO₂ emission: Modeling thermocatalytic decomposition of methane in a fluidized bed of carbon particles // Int. J. Hydrogen Energy. 2005. V. 30. Is. 10. P. 1149–1158. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.04.005>
 16. **Methane cracking for carbon production** / S.R. Abrahams, P. Birken, M. Blyth, R.D. Chatterjee, M.A. Ellis, S. Murphy, D.R.Q. Pacheco, M.D. Shirley, M.P. Sørensen. Mathematics in Industry Reports (MIIR), 2024.
 17. **Van Geem K.M., Heynderickx G.J., Marin G.B.** Effect of radial temperature profiles on yields in steam cracking // AIChE J. 2004. V. 50. Is. 1. P. 173–183. <https://doi.org/10.1002/aic.10016>
 18. **Теснер П.А., Полякова М.М., Михеева С.С.** Кинетика образования пироуглерода при термическом разложении метана // Докл. АН СССР. 1972. Т. 203. № 2. С. 402–405.
 19. **Хейфец Л.И., Неймарк А.В.** Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982.
 20. **NIST standard reference database number 69.** [Электрон. ресурс.] <https://doi.org/10.18434/T4D303>
 21. **White F.M.** Viscous fluid flow. 2nd ed. McGraw-Hill, 1991.
 22. **Таблицы физических величин: справ.** / под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976.
 23. **Wilke C.R.** A viscosity equation for gas mixtures // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. P. 517–519. <https://doi.org/10.1063/1.1747673>
 24. **Gronli M.G., Melaaen M.C.** Mathematical model for wood pyrolysis – comparison of experimental measurements with model predictions // Energy Fuels. 2000. V. 14. Is. 4. P. 791–800. <https://doi.org/10.1021/ef990176q>
 25. **Kunii D., Smith J.M.** Heat transfer characteristics of porous rocks // AIChE J. 1960. V. 6. Is. 1. P. 71–78. <https://doi.org/10.1002/aic.690060115>
 26. **Jayachandran S., Reddy K.S.** Estimation of effective thermal conductivity of packed beds incorporating effects of primary and secondary parameters // Therm. Sci. Eng. Prog. 2019. V. 11. P. 392–408. <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2018.12.011>
 27. **Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.** Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982.
 28. **Кутателадзе С.С.** Основы теории теплообмена. 5-е изд., перераб. и доп. М.: Атомиздат, 1979.
 29. **Лейбензон Л.С.** Движение природных жидкостей и газов в пористой среде. М.: Гостехиздат, 1947.
 30. **Gear G.W.** The automatic integration of ordinary differential equations // Commun. ACM. 1971. V. 14. Is. 3. P. 176–179. <https://doi.org/10.1145/362566.362571>
 31. **Определение** константы скорости образования пироуглерода в потоке бутана / Л.Б. Директор,

- В.М. Зайченко, В.Ф. Косов, И.Л. Майков, В.А. Синельщиков, Г.Ф. Сокол // Изв. РАН. Энергетика. 2009. Вып. 3. С. 79–87.
32. Comparative study of unregulated emissions on a heavy duty CNG engine using CNG & hydrogen blended CNG as fuels / S. Singh, S. Mishra, R. Mathai, A.K. Sehgal, R. Suresh // SAE Int. J. Eng. 2016. V. 9. Is. 4. P. 2292–2300.
<https://doi.org/10.4271/2016-01-8090>
33. Горение обедненных смесей на основе водорода в двигателе с искровым зажиганием / В.М. Зайченко, А.Д. Киверин, А.Е. Смыгалина, А.И. Цыплаков // Изв. РАН. Энергетика. 2018. Вып. 4. С. 87–99. <https://doi.org/10.31857/S000233100002367-7>
34. Шпильрайн Э.Э., Малышенко С.П., Кулешов Г.Г. Введение в водородную энергетику / под ред. В.А. Легасова. М.: Энергоатомиздат, 1984.

Numerical Model of a Heterogeneous Pyrolysis Reactor of Methane

L. B. Direktor^a, * and V. A. Sinelshchikov^a

^aJoint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences, Moscow, 125412 Russia

*e-mail: dlb@ihed.ras.ru

Abstract—A mathematical model of a high-temperature cylindrical reactor for heterogeneous pyrolysis of methane during its filtration through a moving layer formed by granules of carbonized wood is presented. The carbon matrix was modeled by spheres of the same diameter with a simple cubic packing. The carbon matrix was heated through the reactor wall. Preheated methane was fed into the lower part of the reactor. The process of pyrocarbon formation as a result of heterogeneous pyrolysis of methane was described by one gross reaction taking into account hydrogen inhibition and changes in the reaction surface. It was assumed that the rate of pyrocarbon deposition is directly proportional to the partial pressure of methane. The system of two-dimensional, nonstationary differential equations describing the operation of the reactor in a cyclic mode with periodic unloading of a portion of carbon–carbon composite and synchronous loading of carbonized wood pellets was solved numerically using the DIFSUB algorithm. The reactor radius and operating parameters (specific mass flow rate of methane, carbon composite unloading frequency) were varied in calculations. Based on the obtained results, the dependences of the quality of the carbon–carbon composite (average density and maximum density spread), the composition of the hydrogen-containing gas mixture at the reactor outlet, the degree of methane conversion, the reactor productivity for carbon composite and hydrogen on the listed operating parameters, and the reactor radius were analyzed. Data are provided on energy consumption for heating methane and carbonized granules loaded into the reactor as well as compensation for the endothermic effect accompanying methane pyrolysis.

Keywords: heterogeneous pyrolysis, thermal cracking, pyrocarbon, methane, hydrogen, mathematical modeling, reactor, carbonized wood, carbon granules