

ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ПСЕВДООЖИЖЕННОМ СЛОЕ

**В. А. Бородуля¹, О.С. Рабинович¹, А.Н. Блинова¹,
В.Л. Кузнецов², Д.В. Красников², К.В. Елумеева²**

¹*Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь*

²*Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия*

Разработана нестационарная модель кинетики и массообмена в реакторе каталитического синтеза многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) в псевдоожигенном слое. Осуществлен выбор оптимальных алгоритмов управления циклическими режимами работы реактора. Определены условия оптимальной работы реактора, обеспечивающие высокие производительность процесса и качество продукта.

Введение

Каталитический синтез в псевдоожигенном (кипящем) слое в настоящее время является наиболее производительным и эффективным методом получения углеродных нанотрубок (МУНТ). Такие нанотрубки используются для создания новых уникальных нанокмпозитов [1,2], сорбентов [3], строительных материалов [4], жидких теплоносителей [5] и в других целях. Специально разработанные для синтеза МУНТ мелкодисперсные катализаторы [6] (ИК СО РАН), содержащие наноразмерные включения оксидов металлов (Fe, Co и др.), обладают высокой производительностью (до 20-60 г МУНТ на 1 г катализатора, в зависимости от требуемых характеристик МУНТ и используемых газообразных источников углерода) и позволяют получать нанотрубки высокой чистоты (~ 95%), достаточной для их использования во многих практических приложениях без дополнительной очистки. Кроме того, соответствующим образом приготовленные катализаторы обеспечивают малый разброс получаемых нанотрубок по диаметру и количеству стенок. Необходимо, однако, отметить, что в процессе синтеза МУНТ происходит истощение катализатора, наноразмерные фрагменты которого захватываются и капсулируются внутри растущих нанотрубок.

Процесс синтеза МУНТ в псевдоожигенном слое организуется следующим образом. Вначале в реактор помещаются «затравочные» нанотрубки, заполняющие некоторую долю его объема, а также небольшое количество катализатора. Далее слой нанотрубок продувается инертным газом (Ar или N₂) и нагревается до требуемой температуры, после чего в продуваемую газовую смесь добавляется подвергаемый пиролизу углеродсодержащий газ. По мере синтеза новых МУНТ происходит постепенное заполнение ими реактора и замедление скорости синтеза вследствие истощения катализатора. По прошествии некоторого времени производится выгрузка образовавшегося наноматериала и загрузка порции свежего

катализатора. Такие циклы «рост нанотрубок – перезагрузка» повторяются периодически, в результате чего процесс выходит на стационарный (повторяющийся) периодический режим.

Характерной особенностью каталитического синтеза МУНТ в псевдооживленном слое является резкий рост объема слоя и быстрое заполнение реактора продуктом: объем синтезированных нанотрубок может превосходить объем исходного катализатора в 200 и более раз. В связи с этим, для обеспечения эффективной работы реактора необходимо осуществлять точную регулировку технологических параметров процесса и разработать оптимальный алгоритм выгрузки продукта и загрузки свежего катализатора.

Рассмотренный процесс должен быть оптимизирован по производительности, степени конверсии углеродсодержащего газа, чистоте получаемого наноматериала. Такая оптимизация может быть достигнута путем выбора технологических параметров (скорости подачи газовой смеси, концентрации в ней газа – носителя углерода) и режима перезагрузки реактора (количества «затравочных» нанотрубок, находящихся в реакторе в начале цикла, количества загружаемого свежего катализатора, интервалов времени между перезагрузками). В данной работе возможности указанной оптимизации исследуются с помощью предложенной массообменной модели процесса.

Кинетические закономерности каталитического синтеза МУНТ

Кинетическая модель каталитического синтеза углеродных нанотрубок построена с использованием экспериментальных данных, полученных в ИК СО РАН для разработанных там же катализаторах. Согласно этой модели скорость синтеза нанотрубок может быть представлена выражением

$$\frac{d\eta_c}{dt} = W(T, \eta_c, X_{CH}, t_c) = \frac{1}{I_{\max}} k(T) f(\eta_c) \psi(t_c) X_{CH}, \quad (1)$$

в котором переменные имеют следующий смысл:

$\eta_c = m/m_{\max}$ – степень дезактивации катализатора, характеристика завершенности процесса синтеза;

m – масса нанотрубок, синтезированных к рассматриваемому моменту времени;

m_{\max} – максимальная масса нанотрубок, которые могут быть синтезированы на загруженном в реакторе катализаторе массы m_c ; $m_{\max} = I_{\max} m_c$, I_{\max} – производительность катализатора (для используемого углеродсодержащего газа);

T – температура в реакторе;

t_c – время пребывания катализатора в реакторе;

X_{CH} – объемная доля (относительная концентрация) углеродсодержащего газа;

$k(T)$ – температурная зависимость скорости синтеза МУНТ;

$f(\eta_c) = 1 - \eta_c$ – функция «торможения» скорости синтеза МУНТ по мере дезактивации катализатора;

$\psi(t_c) = 1 - \exp(-t_c/\tau_a)$ – функция активации катализатора, τ_a – характерное время активации.

Необходимо отметить несколько особенностей, характерных для кинетики каталитического синтеза МУНТ и содержащихся в представленной модели. Прежде всего, следует указать, что используемая кинетическая модель носит феноменологический, эффективный характер. Реальный процесс каталитического синтеза МУНТ включает в себя нескольких стадий – пиролиз углеродсодержащего газа, адсорбция и растворение углерода в нанозерне катализатора, нуклеация растворенного углерода из пересыщенного раствора и, наконец, рост нанотрубки [7]. Параллельно может также происходить образование других соединений, в частности, аморфного углерода, значительно ускоряющееся при повышении температуры и приводящее сначала к замедлению роста количества получаемого продукта с температурой, а затем и к падению выхода нанотрубок. Оптимальные по температуре условия синтеза МУНТ находятся экспериментально и соответствуют области начала плато в зависимости скорости синтеза от температуры. В частности, для наиболее удобных углеродсодержащих газов – этилена и пропан-бутановой смеси – область оптимальных температур лежит в диапазоне 660-690 °С, и в настоящей работе в качестве температурного коэффициента скорости синтеза МУНТ $k(T)$ использовалось его экспериментально определенное значение для указанного интервала температур.

Вторая, уже упоминавшаяся выше, характерная особенность кинетики каталитического синтеза МУНТ состоит в постепенной дезактивации катализатора в результате его капсулирования в образующихся нанотрубках. Анализ экспериментальных данных показал, что снижение скорости синтеза, вызванное дезактивацией катализатора, с хорошей точностью описывается линейной зависимостью от η_c : $f(\eta_c) = 1 - \eta_c$.

Наконец, для режимов с коротким временем цикла синтеза МУНТ между двумя последовательными перезагрузками реактора необходимо учитывать период активации катализатора после его загрузки в реактор, который определяется характерным временем активации τ_a . В сформулированной кинетической модели процесса активация катализатора описывается представленной выше экспоненциальной функцией $\psi(t_c)$.

Нестационарная массообменная модель каталитического синтеза МУНТ в псевдооживленном слое

В использованной массообменной модели процесса распределения температуры и степени истощения катализатора по высоте слоя считаются однородными. Давление газовой смеси в реакторе принимается постоянным и близким к атмосферному. Концентрации газовых компонентов и расход смеси изменяются по вертикали в результате конвективного переноса и действия концентрационных источников или стоков в соответствии с кинетикой химических превращений.

Конечной целью моделирования каталитического синтеза МУНТ в реакторе с псевдооживленным слоем является оптимизация циклических режимов его работы с описанной выше периодической перезагрузкой. В связи с этим ниже приводится общая система уравнений, описывающая образование твердого продукта в реакторе и массоперенос компонентов газовой фазы в нем при условии одновременного нахождения в реакторе N_k фракций катализатора, каждая массой m_c , и такого же количества фракций нанотрубок, образовавшихся на указанных фракциях катализатора с соответствующими массами m_k .

Предполагая однородность твердой фазы кипящего слоя по высоте реактора и интегрируя кинетическое соотношение (1) по высоте слоя (от 0 до текущего значения H), получаем уравнения для степеней истощения k -го катализатора в реакторе:

$$\frac{d\eta_{c,k}}{dt} = \frac{1}{HI_{\max}} k(T) \cdot (1 - \eta_{c,k}) \psi(t_{c,k}) \int_0^H X_{\text{CH}}(y) dy, \quad (2)$$

Масса порции нанотрубок, образовавшихся из k -й порции катализатора, равна

$$m_k = I_{\max} m_c \eta_{c,k}, \quad (3)$$

Будем также предполагать, что нанотрубки в псевдооживленном состоянии имеют постоянную плотность ρ_0 . Концентрации нанотрубок, образовавшихся из k -й порции катализатора, характеризуются их массовой долей Y_{sk} :

$$Y_{sk} = \frac{m_k}{\sum_{k=0}^{N_k} m_k}. \quad (4)$$

Перейдем к формулировке уравнений, описывающих процессы в газовой фазе. В эту группу уравнений входят уравнения переноса для газовых компонентов и полного массового расхода газа. В простейшем случае в газовой фазе присутствуют три компонента: газ - источник углерода (углеводород); образующийся в результате пиролиза водород; инертный газ (аргон либо азот). Ниже приводятся уравнения, определяющие массовые концентрации газовых компонентов Y_k ($k = 1$ - углеродсодержащий газ, 2 - водород, 3 - инертный газ) и полный расход газовой смеси через единицу площади поперечного сечения реактора (площадь поперечного сечения S):

уравнение для массовой концентрации газа – источника углерода

$$\frac{d(GY_1)}{dy} = -\frac{\gamma_1}{HS} \left(\sum_{k=0}^{N_k} m_c^k (1 - \eta_{c,k}) \right) k(T) \psi(t_{c,k}) X_{CH} , \quad (5)$$

где G – плотность массового потока газов;

уравнение для расчета концентрации водорода:

$$\frac{d(GY_2)}{dy} = \frac{\gamma_2}{HS} \left(\sum_{k=0}^{N_k} m_c^k (1 - \eta_{c,k}) \right) k(T) \psi(t_{c,k}) X_{CH} . \quad (6)$$

В уравнениях (5) и (6) γ_1 и γ_2 – стехиометрические массовые коэффициенты в реакции пиролиза углеводорода.

Для инертного газа должно выполняться уравнение сохранения массы:

$$GY_3 = G_0 Y_3 . \quad (7)$$

Сумма массовых концентраций газообразных компонентов:

$$Y_1 + Y_2 + Y_3 = 1 . \quad (8)$$

Уравнение для полного массового расхода газовой смеси:

$$\frac{dG}{dy} = \frac{(\gamma_2 - \gamma_1)}{HS} \left(\sum_{k=0}^{N_k} m_c^k (1 - \eta_{c,k}) \right) k(T) \varphi(X_{CH}) \psi(t_{c,k}) . \quad (9)$$

Наконец, уравнение для расчета текущей высоты слоя в реакторе имеет вид:

$$H = \frac{\sum_{k=0}^{N_k} m_k}{S \rho_0} , \quad (10)$$

(объемом катализатора по сравнению с объемом нанотрубок в реакторе пренебрегается).

Соотношения для пересчета друг в друга объемных и массовых концентраций газовых компонентов общеизвестны и здесь не приводятся.

Представленная модель позволяет исследовать процесс синтеза МУНТ в реакторе кипящего слоя в зависимости от различных технологических и режимных параметров.

Ниже излагаются результаты численного моделирования с использованием указанной модели, в котором в качестве углеродсодержащего газа использовался пропан-бутан. Для смеси «пропан-бутан» в расчетах принималось, что объемное соотношение компонентов $C_3H_8:C_4H_{10} = 4:1$; величина максимального выхода МУНТ на единицу массы катализатора $I_{max} = 22.0$. Расчеты проводились для оптимальной температуры синтеза, определенной экспериментально и равной $670 \text{ }^\circ\text{C}$ и значение температурного коэффициента скорости синтеза МУНТ принималось одинаковым для обоих газов: $k(T) = 0.12 \text{ 1/с}$. Плотность получаемых МУНТ (в псевдооживленном состоянии) $\rho_0 = 50 \text{ кг/м}^3$.

Нестационарные режимы работы реактора

Выбор условия перезагрузки реактора и способ его контроля

Важным для оптимизации непрерывного синтеза МУНТ в реакторе с псевдооживленным слоем является формулировка условия, при выполнении которого следует производить перезагрузку, т.е. вывод из него синтезированного материала (с оставление постоянного количества «затравочных» нанотрубок) и ввод новой порции катализатора. В качестве таких условий можно было бы выбрать достижение слоем нанотрубок в реакторе некоторой предельной высоты либо истечение заданного промежутка времени между двумя последовательными перезагрузками. Однако использование указанных условий оказывается не очень удобным в процессе вывода реактора на стационарный циклический режим работы так как фиксация указанных параметров может оказаться неэффективной на этом переходном этапе. Наиболее эффективным критерием для начала перезагрузки реактора является снижение коэффициента конверсии углеродсодержащего газа, η_{CH} , до некоторого предельного уровня, поскольку низкая конверсия углеродсодержащего газа естественно уменьшает производительность и экономическую эффективность процесса, а также создает экологическую проблему в связи с необходимостью дополнительной очистки газовых выбросов. Поскольку с экспериментальной точки зрения более удобным является измерение не концентрации углеродсодержащего газа в выводимой из реактора газовой смеси, а концентрации водорода в ней, укажем на однозначную связь между этими параметрами. Для её нахождения рассмотрим пиролиз некоторого углеводорода, состав которого выражается общей формулой C_nH_m .

Представим реакцию пиролиза углеводорода в виде $C_nH_m \Rightarrow nC + \frac{m}{2}H_2$.

Пусть объемная (молярная) концентрация этого углеводорода в газовой смеси на входе в реактор равна X_{CH}^0 , концентрация инертного газа (азота) – $X_{N_2}^0$, а концентрация углеводорода в газовой смеси на выходе из реактора равна X_{CH}^e . Если на вход в реактор подается один моль смеси углеродсодержащий газ – азот, т.е. X_{CH}^0 молей углеводорода и $X_{N_2}^0$ молей азота, то из этой исходной смеси на выходе из реактора должно быть получено такое число молей углеводорода X'_{CH} , чтобы его концентрация оказалась равной X_{CH}^e . Исходя из этого, газовая смесь на выходе из реактора будет содержать X'_{CH} молей углеводорода, $X_{N_2}^0$ молей азота и $\frac{m}{2}(X_{CH}^0 - X'_{CH})$ молей водорода. В результате для выходной концентрации углеводорода имеем

$$X_{CH}^e = \frac{X'_{CH}}{X'_{CH} + X_{N_2}^0 + \frac{m}{2}(X_{CH}^0 - X'_{CH})}. \quad (11)$$

Отсюда получаем значение X'_{CH} :

$$X'_{CH} = \frac{X_{CH}^e \left(\frac{m}{2} X_{CH}^0 + X_{N_2}^0 \right)}{1 - \left(1 - \frac{m}{2} \right) X_{CH}^e}. \quad (12)$$

Если определить коэффициент конверсии углеродсодержащего газа как

$$\eta_{CH} = \frac{X_{CH}^0 - X'_{CH}}{X_{CH}^0}, \quad (13)$$

то концентрация водорода в газовой смеси на выходе из реактора выражается как

$$X_{H_2}^e = \frac{X_{CH}^0 \eta_{CH} \frac{m}{2}}{X_{N_2}^0 + X_{CH}^0 (1 - \eta_{CH}) + X_{CH}^0 \eta_{CH} \frac{m}{2}}. \quad (14)$$

Пропан-бутановая смесь с соотношением пропана и бутана 4:1 может быть представлена как эффективный газ с формулой $C_{3.2}H_{8.4}$, т.е. $n=3.2$, $m=8.4$.

Соотношение между коэффициентом конверсии углеродсодержащего газа и концентрацией водорода в выходной газовой смеси, рассчитанное по формуле (13) для исходной пропан-бутановой смеси представлено на рис. 1.

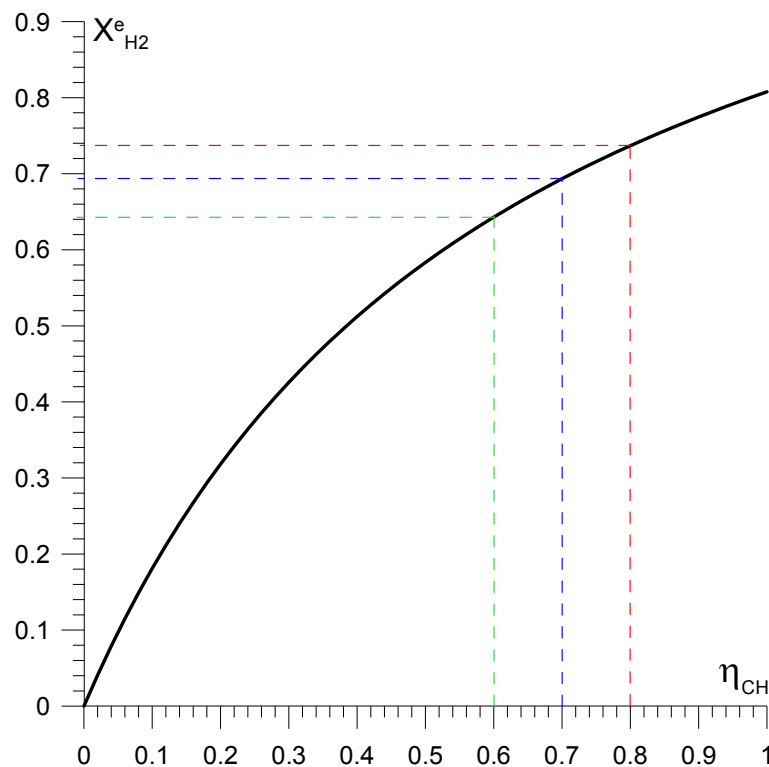


Рисунок 1 – Соотношение между коэффициентом конверсии пропан-бутана и концентрацией водорода в выходной газовой смеси.

Проделанный расчет (рисунок 1) позволяет осуществлять контроль и управление процессом синтеза МУНТ с помощью легко измеряемого параметра – концентрации водорода в выходной газовой смеси. Приводимые далее результаты оптимизации процесса синтеза МУНТ соответствуют трем значениям коэффициента конверсии пропан-бутана – 0.6, 0.7 и 0.8, что в пересчете на выходные концентрации водорода составляют 0.64, 0.69 и 0.74.

О критериях оптимизации каталитического синтеза УНТ в псевдооживленном слое

Проблему выбора критериев оптимизации каталитического синтеза МУНТ в псевдооживленном слое следует решать с учетом нескольких требований к результату процесса.

Одним из важнейших показателей является качество получаемых МУНТ, их чистота. Этот параметр характеризует массовую долю нанотрубок в продукте и зависит от максимальной производительности катализатора, I_{max} , а также от среднего степени его дезактивации $\langle \eta_c \rangle$:

$$\zeta = \frac{I_{max} \cdot \langle \eta_c \rangle}{I_{max} \cdot \langle \eta_c \rangle + 1} \tag{15}$$

На рисунке 2 приведены зависимости ζ от степени дезактивации катализатора для трех характерных значений I_{max} . Как видно из рисунка, высокая производительность катализатора обеспечивает содержание нанотрубок в продукте более 90% в достаточно широком интервале значений $\langle \eta_c \rangle$. Вполне реальным является предъявление более высоких требований к чистоте получаемых МУНТ, например $\zeta \geq 0.95$. Значения $\langle \eta_c \rangle$, для которых достигается указанное условие по чистоте получаемых УНТ, представлены на рис. 2 в виде точек на горизонтальной оси. В дальнейших расчетах по оптимизации процесса используется условие $\zeta \geq 0.95$ при выборе оптимальных режимов синтеза МУНТ.

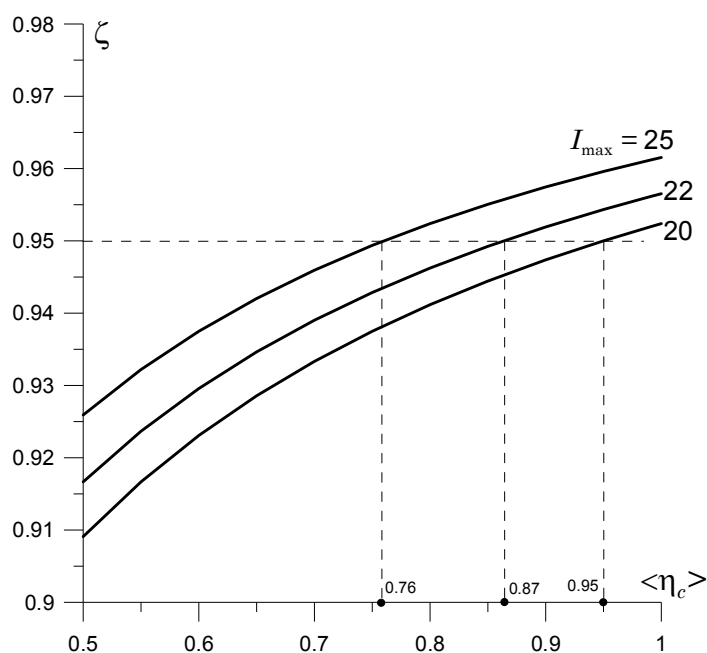


Рисунок 2 – Зависимость чистоты получаемых МУНТ от средней степени дезактивации катализатора

Другой важной характеристикой процесса является удельная производительность синтеза, Q_{nt} , характеризующая количество производимого продукта в единицу времени на единицу площади поперечного сечения реактора (далее используются единица измерения Q_{nt} , кг/(дм²·мин)).

Оптимизация синтеза МУНТ должна также включать в себя требования максимального использования углеродсодержащего газа, определяемого рассмотренным ранее коэффициентом его конверсии $\langle \eta_{CH} \rangle$.

Наконец, существуют определенные конструктивные ограничения, связанные с размерами реактора, в частности, с максимальной высотой псевдооживленного слоя УНТ в реакторе. При дальнейшем анализе рассмотрены два предельных значения высоты псевдооживленного слоя МУНТ, H_{max}^* , – 1.2 м и 1.5 м.

Таким образом, при проведении оптимизации рассматриваемого процесса была выбрана следующая логика нахождения наилучших режимов синтеза МУНТ:

а) в качестве управляющих параметров были выбраны масса исходных нанотрубок, находящихся в реакторе сразу после его перезагрузки, m_{nt}^0 , и масса свежего катализатора, загружаемого при каждой перезагрузке, m_c ;

б) осуществлялся выбор процесса с максимальной производительностью Q_{nt} и максимальным средним за цикл коэффициентом конверсии углеродсодержащего газа $\langle \eta_{CH} \rangle$ при заданном условии перезагрузки реактора по снижению коэффициента конверсии углеродсодержащего газа ниже η_{CH}^* и выполнении двух условий: коэффициент чистоты получаемых МУНТ $\zeta \geq 0.95$ и максимальная высота псевдооживленного слоя в реакторе (в момент перезагрузки) не превосходит заданного значения H_{max}^* .

Расчеты проводились для трех значений критического коэффициента конверсии углеродсодержащего газа η_{CH}^* : 0.6, 0.7 и 0.8. Расход газовой смеси пропан-бутана и азота (1:1) соответствовал скорости газового потока 0.01 м/с (при нормальных условиях), что составляет 6 нл/(дм²·мин). Такая величина скорости газа приблизительно соответствует максимально допустимой скорости продувки, при которой еще не происходит уноса агломератов УНТ из реактора. Значение максимальной производительности катализатора было принято равным средней величине этого параметра для используемого катализатора $I_{max} = 22$; для этого значения I_{max} условие $\zeta \geq 0.95$ достигается при $\langle \eta_c \rangle = 0.87$. Результаты оптимизации представлены ниже в виде диаграмм, изображающих изолинии характеристик процесса $\langle \eta_c \rangle$, H_{max} , Q_{nt} , $\langle \eta_{CH} \rangle$ и τ_{cl} (временной интервал цикла между последовательными перезагрузками) в плоскости параметров m_{nt}^0 и m_c . На всех диаграммах нанесены границы, определяющие заданные оптимизационные ограничения: $\langle \eta_c \rangle = 0.87$ и $H_{max}^* = 1.2$ м и $H_{max}^* = 1.5$ м.

Результаты моделирования и оптимизации работы реактора каталитического синтеза УНТ в псевдооживленном слое в непрерывном циклическом режиме. Оптимальные режимы загрузки/выгрузки реактора.

Анализ результатов проведенных расчетов начнем с рассмотрения линий равных средних за цикл степеней дезактивации катализатора (рис. 3а, 4а и 5а). Форма этих изолиний свидетельствует о существовании минимального $\langle \eta_c \rangle$ при фиксированном значении начальной массы «затравочных» нанотрубок m_{nt}^0 (начальной высоты слоя H_0) и изменяющемся количестве загружаемого свежего катализатора m_c . Причина такой зависимости состоит в том, что при небольшой начальной толщине слоя увеличение количества загружаемого катализатора сначала приводит к его неполной конверсии вследствие раннего наступления выброса высоких концентраций углеродсодержащего газа. Однако, начиная с некоторого значения, дальнейшее увеличение количества катализатора в слое ведет к более полной конверсии газообразного источника углерода, и, наряду с увеличением коэффициента конверсии углеродсодержащего газа (рис. 3г, 4г и 5г), увеличивается время цикла (рис. 3д, 4д и 5д) и степень дезактивации катализатора снова начинает возрастать.

На графиках изолиний $\langle \eta_c \rangle$ выделены красным цветом линии соответствующие значению $\langle \eta_c \rangle = 0.87$, которое определяет выбранную границу коэффициента чистоты получаемых МУНТ $\zeta = 0.95$. Области на этих графиках, лежащие правее выделенных изолиний $\langle \eta_c \rangle = 0.87$ соответствуют чистоте получаемого продукта выше 95%.

По мере синтеза МУНТ высота слоя нанотрубок в реакторе растет и в момент окончания цикла (перед перезагрузкой реактора) достигает максимального значения. Максимальное допустимое значение этой величины H_{max}^* определяется конструктивными размерами реактора. На всех рисунках 3-5 нанесены две изолинии максимальных высот псевдооживленного слоя $H_{max}^* = 1.2$ м (синяя линия) и $H_{max}^* = 1.5$ (красная линия), которые перенесены на остальные рисунки с Рис. 3б, 4б и 5б. Очевидно, что допустимая область параметров процесса m_{nt}^0 и m_c лежит левее указанной линии равной максимальной высоты слоя, выбранной в соответствие с конструкцией реактора. Отметим, что наиболее приемлемой следует считать высоту слоя 1.2 м, так как высота слоя в 1.5 м означает, что полная высота реактора будет превышать 2 м, что, по-видимому, неудобно с технологической точки зрения.

Таким образом, оптимальные параметры рассматриваемого процесса должны находиться внутри области, ограниченной на графиках линией $\langle \eta_c \rangle = 0.87$ и одной из изолиний $H_{max}^* = \text{const}$ (1.2 м – синяя, 1.5 м – красная). Необходимо отметить, что с увеличением критического значения мгновенного коэффициента конверсии углеродсодержащего гага η_{CH}^* , определяющего условие окончания цикла и необходимости осуществления перезагрузки

реактора, область допустимых значений параметров m_{nt}^0 и m_c заметно сужается, ограничивая выбор оптимального режима.

Два оставшихся независимых параметра процесса – удельная производительность процесса Q_{nt} и средний за цикл коэффициент конверсии углеродсодержащего газа $\langle \eta_{CH} \rangle$, – могут теперь быть оптимизированы (т.е. быть выбранными максимальными) в указанных областях допустимых значений m_{nt}^0 и m_c . Как видно из рисунков 3в,г, 4в,г и 5в,г, монотонное возрастание Q_{nt} и $\langle \eta_{CH} \rangle$ с увеличением количества катализатора в реакторе и слабо убывающая зависимость этих величин от начальной высоты слоя (начального количества МУНТ в реакторе) приводят к тому, что в качестве оптимальных условий осуществления процесса синтеза МУНТ в рассматриваемом реакторе следует выбрать минимальное, из рассмотренной области, значение количества затравочных трубок $m_{nt}^0 = 0.1$ кг на 1 дм^2 поперечного сечения реактора (начальная высота слоя $H_0 = 0.2$ м) и максимальное допустимое количество загружаемого свежего катализатора $m_c = 22-25$ г на 1 дм^2 поперечного сечения реактора.

Таким образом, в результате оптимизации процесса каталитического синтеза МУНТ в реакторе с псевдооживленным слоем определен набор оптимальных управляющих и выходных параметров, представленный в Таблице 1.

Таблица 1 – Оптимизированные параметры каталитического синтеза УНТ в псевдооживленном слое – режимы с циклической перезагрузкой.

Температура процесса – $T = 670-690$ °С;

Расход газов – $G_{п-б} = 3$ л/(дм²·мин), $G_{N_2} = 3$ л/(дм²·мин);

Начальная масса УНТ в реакторе – $m_{nt}^0 = 0.1$ кг/дм²;

Начальная высота слоя УНТ – $H_0 = 0.2$ м;

Количество загружаемого катализатора в одном цикле – $m_c = 22-25$ г/дм².

Средняя по циклу степень истощения катализатора – $\langle \eta_c \rangle = 0.87$;

Чистота продукта – 95%;

Максимальная высота псевдооживленного слоя УНТ – $H_{max} = 1.2$ м.

Условие окончания цикла η_{CH}^*	Удельная производительность Q_{nt} г/(дм ² ·мин)	Средняя степень конверсии углеродсодержащего газа $\langle \eta_{CH} \rangle$	Продолжительность одного цикла τ_{cl} мин
0.6	4.38	0.930	105
0.7	4.45	0.945	111
0.8	4.50	0.960	115

$$\eta_{CH}^* = 0.6$$

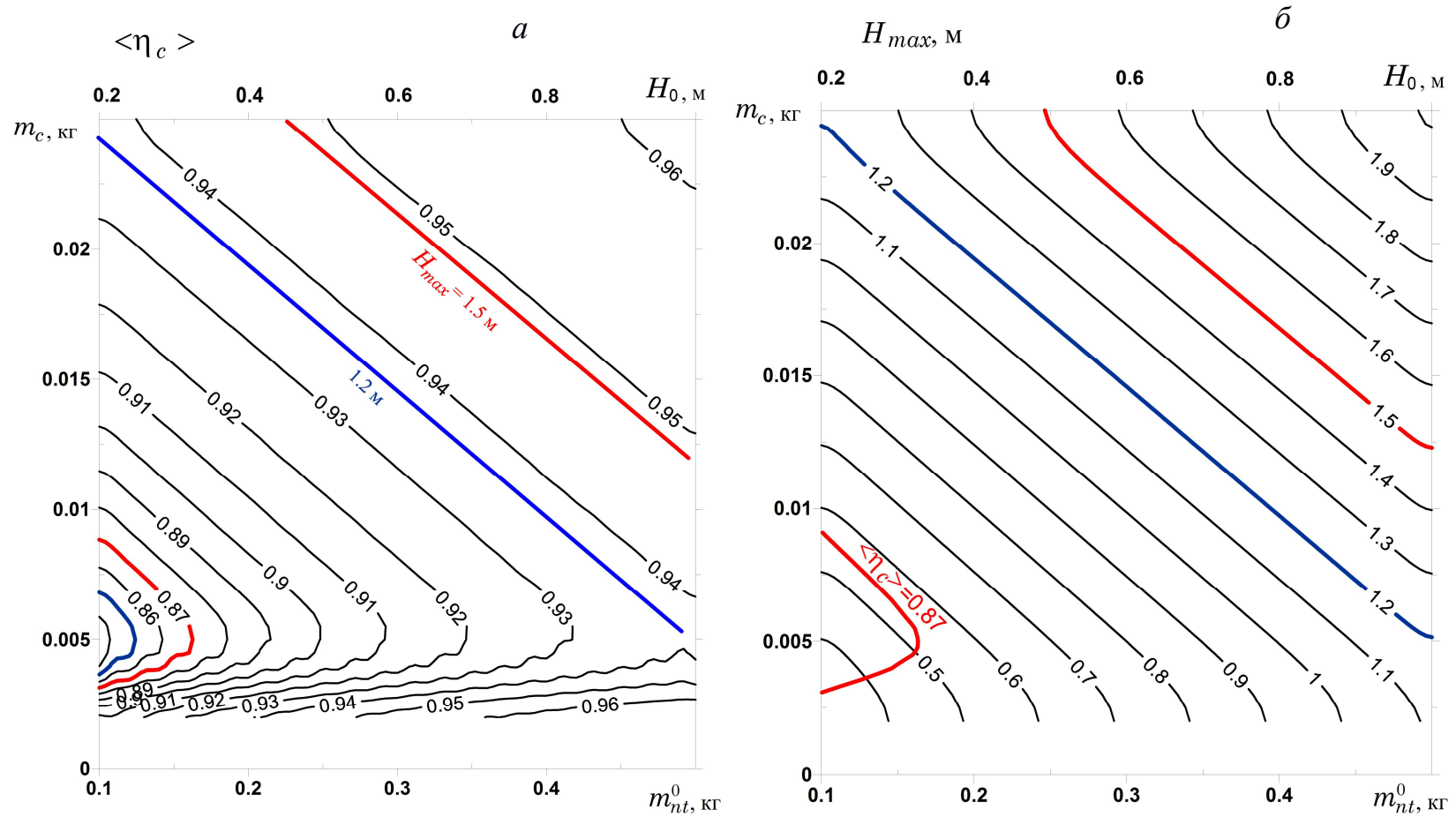


Рисунок 3 – Изолинии средней по циклу степени дезактивации катализатора $\langle \eta_c \rangle$ (а) и высоты псевдооживленного слоя в конце цикла H_{max} (б).

$$\eta_{CH}^* = 0.6.$$

$$\eta_{CH}^* = 0.6$$

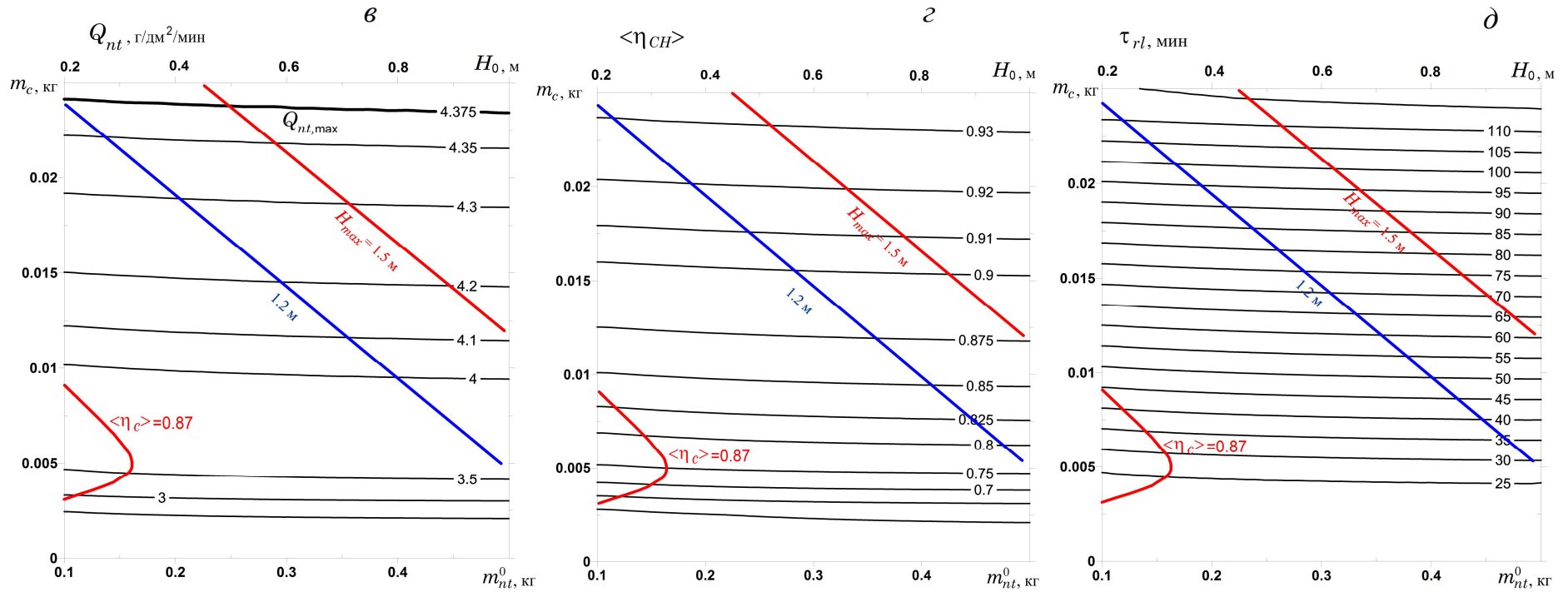


Рисунок 3 (продолжение) – Изолинии удельной производительности процесса Q_{nt} (а), среднего по циклу коэффициента конверсии углеродсодержащего газа $\langle \eta_{CH} \rangle$ (б) и длительности цикла между перезагрузками τ_{rl} (д). $\eta_{CH}^* = 0.6$.

$$\eta_{CH}^* = 0.7$$

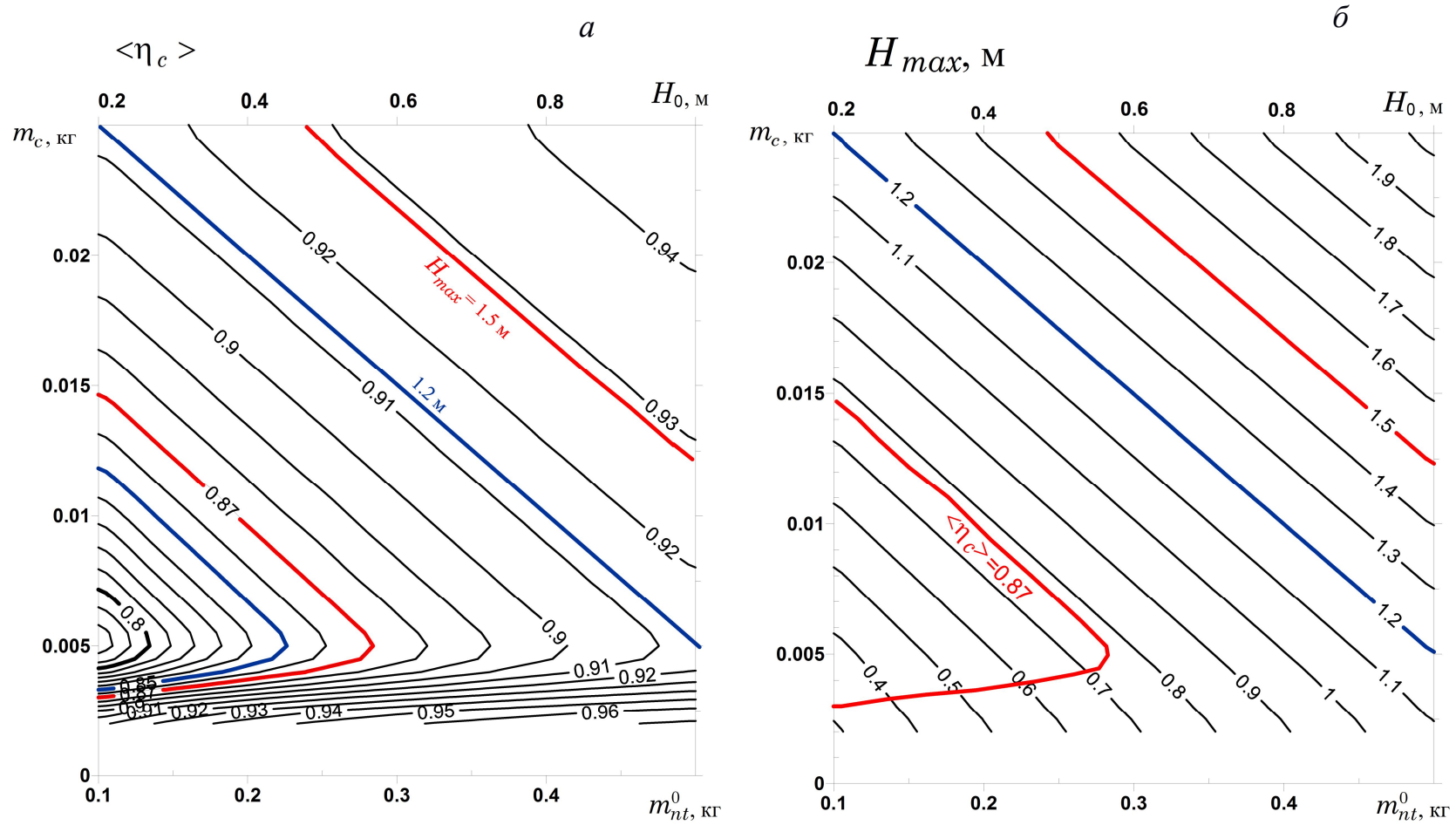


Рисунок 4 – Изолинии средней по циклу степени дезактивации катализатора $\langle \eta_c \rangle$ (а) и высоты псевдоожигенного слоя в конце цикла H_{max} (б).

$$\eta_{CH}^* = 0.7.$$

$$\eta_{CH}^* = 0.7$$

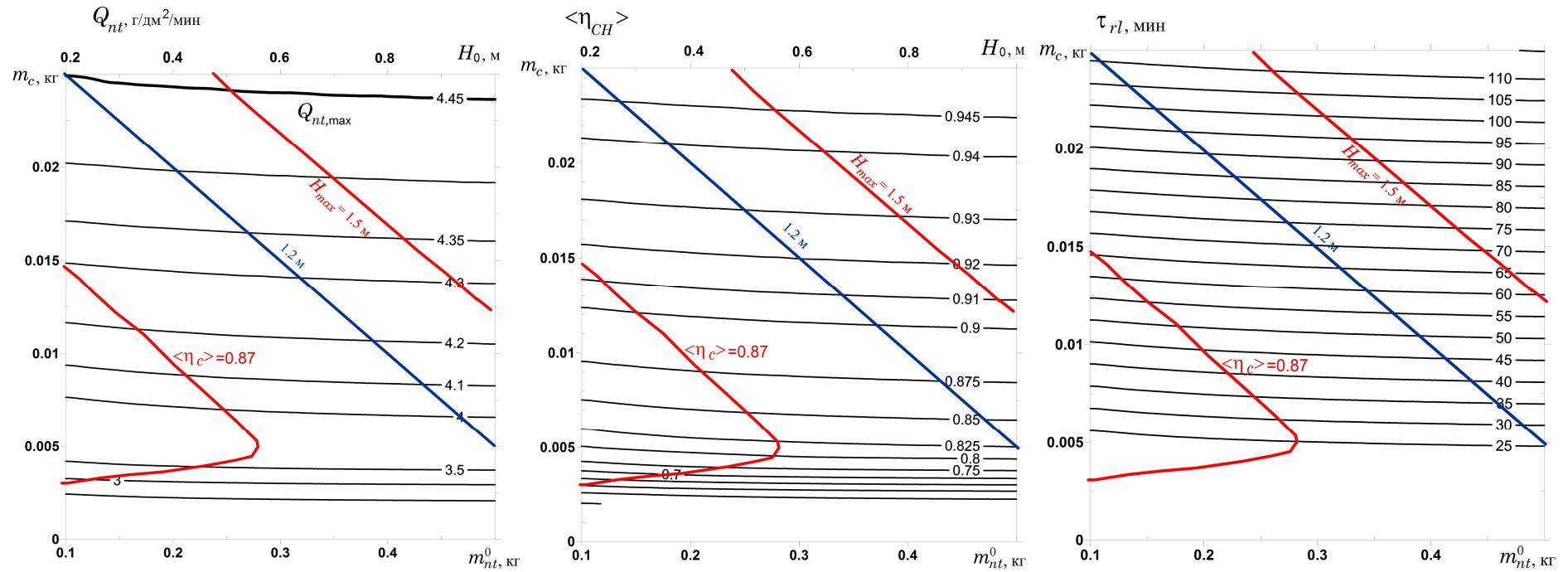


Рисунок 4 (продолжение) – Изолинии удельной производительности процесса Q_{nt} (a), среднего по циклу коэффициента конверсии углеродсодержащего газа $\langle \eta_{CH} \rangle$ (z) и длительности цикла между перезагрузками τ_{rl} (d). $\eta_{CH}^* = 0.7$.

$$\eta_{CH}^* = 0.8$$

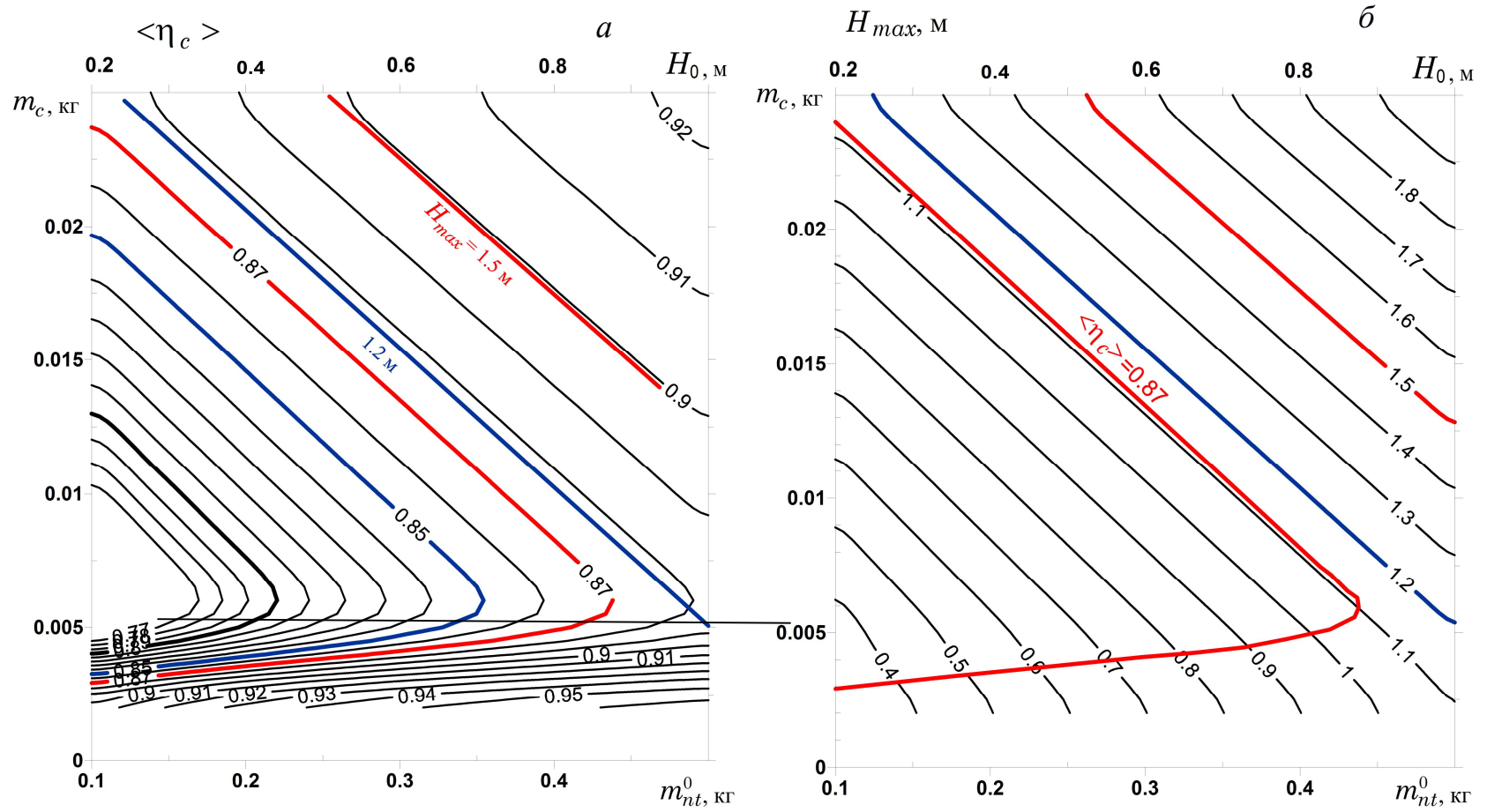


Рисунок 5 – Изолинии средней по циклу степени дезактивации катализатора $\langle \eta_c \rangle$ (а) и высоты псевдооживленного слоя в конце цикла H_{max} (б).
 $\eta_{CH}^* = 0.8$.

$$\eta_{CH}^* = 0.8$$

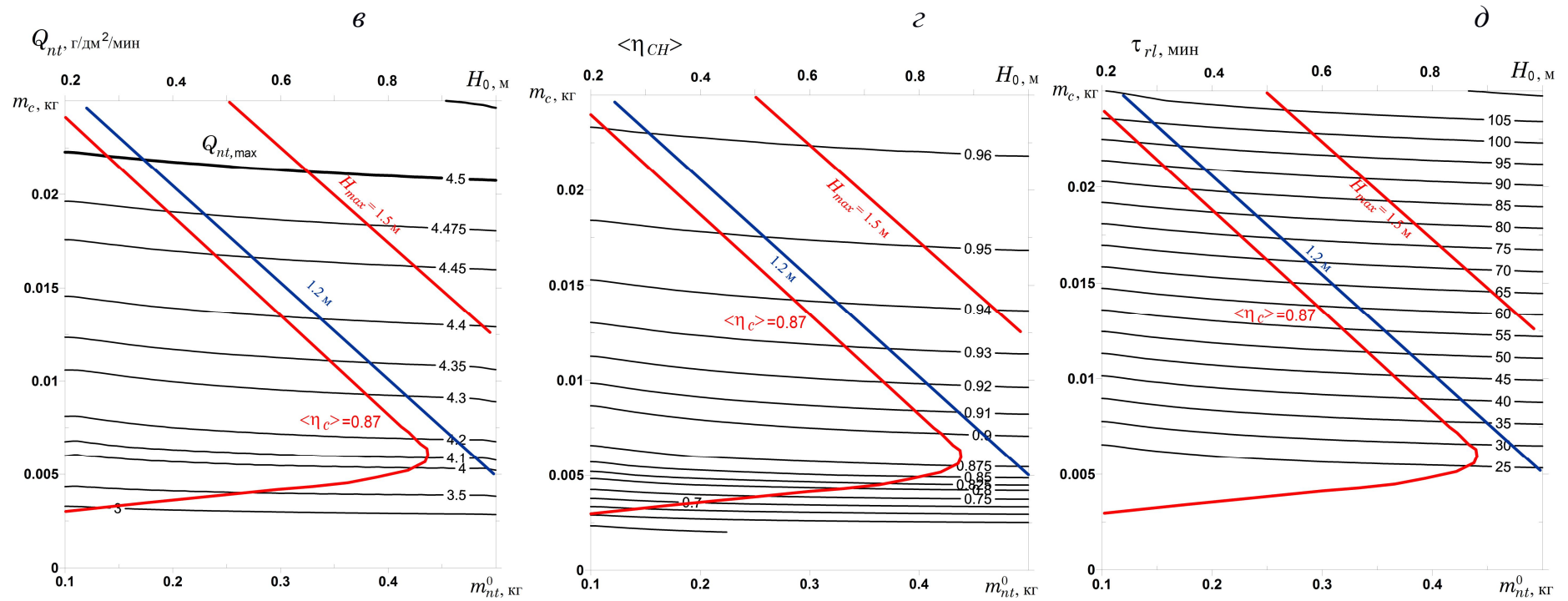


Рисунок 3 (продолжение) – Изолинии удельной производительности процесса Q_{nt} (а), среднего по циклу коэффициента конверсии углеродсодержащего газа $\langle \eta_{CH} \rangle$ (б) и длительности цикла между перезагрузками τ_{rl} (в). $\eta_{CH}^* = 0.8$.

Заключение

Разработанная кинетическая и массообменная модель каталитического синтеза МУНТ в псевдооживленном слое позволила определить наиболее важные технологические и режимные параметры процесса, обеспечивающие его высокую производительность и качество получаемого продукта. В основе модели лежат экспериментальные данные по кинетике синтеза МУНТ и особенностям процесса в реакторе с псевдооживленным слоем, связанные со значительным изменением его объема во время синтеза МУНТ. Модель использует предположение об идеальном перемешивании конденсированной фазы в псевдооживленном слое и представляет собой систему квазистационарных одномерных уравнений конвективного вертикального массопереноса газообразных реагентов в слое в совокупности с интегральным кинетическим соотношением для степени дезактивации катализатора. Полученные данные, представленные в виде графиков и диаграмм могут быть использованы для проектирования высокопроизводительных реакторов синтеза МУНТ.

Литература

1. Mittal V. Polymer Nanotube Nanocomposites. Scrivener Publishing LLC, 2010.
2. Bakshi S.R., Lahiri D., Agarwal A. Carbon nanotube reinforced metal matrix composites – a review. International Materials Reviews. 2010. Vol. 55, No. 1, pp. 41-64.
3. Rena X., Chen C. Nagatsu M., Wang X. Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review. Chemical Engineering Journal. 2011. Vol. 170, pp. 395–410.
4. Wille K., Loh K.J. Nanoengineering Ultra-High-Performance Concrete with Multiwalled Carbon Nanotubes. Transportation Research Record: J. of the Transportation Research Board, No. 2142, Transportation Research Board of the National Academies, Washington, D.C., 2010, pp. 119–126 / DOI: 10.3141/2142-18.
5. Das S.K., Choi S.U., Yu W., Pradeep T. Nanofluids: Science and Technology. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2008.
6. http://catalysis.ru/block/index.php?ID=3&SECTION_ID=1513 (ref. 23.04.2012).
7. Usoltseva A., Kuznetsov V., Rudina N., Moroz E., Haluska M., Roth S.. Influence of catalysts' activation on their activity and selectivity in carbon nanotubes synthesis. Phys. Stat. Sol. (b). 2007. Vol. 244, No. 11, pp. 3920–3924 / DOI 10.1002/pssb.200776143.