

С.В. Блинов, Н.Р. Меметов

ПЕРЕХОД К ПРОМЫШЛЕННОМУ ПРОИЗВОДСТВУ
УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ МАСШТАБИРОВАНИЕМ
ЛАБОРАТОРНЫХ РЕАКТОРОВ

Углеродные наноматериалы (УНМ) – углеродные нановолокна (УНВ) и нанотрубки (УНТ) обладают целым рядом уникальных свойств, которые привлекают к ним в последние годы громадный интерес ученых и инженеров во всем мире. Эти материалы представляют собой нитевидные углеродные структуры диаметром от 1 до сотен нанометров и длиной до нескольких микрометров. Для УНМ характерна удивительная прочность в сочетании с высокими значениями упругой деформации, хорошая электропроводность, способность к холодной эмиссии электронов. Они могут служить носителями катализаторов, сорбентами, компонентами суперконденсаторов и композиционных материалов, добавками, улучшающими эксплуатационные свойства смазочных материалов и металлокерамики и т.д.

Несомненно, что использование этих новых перспективных материалов во многих отраслях реальной экономики станет существенным шагом в создании технологий XXI в.

Наиболее ценные из них – однослойные нанотрубки выпускаются более чем 10 фирмами США, Японии, Ю. Кореи и некоторых стран Европы в количествах, не превышающих десятков грамм в сутки. В больших количествах (килограммы и десятки килограмм в сутки) и большим числом фирм производятся многослойные нанотрубки. Двумя фирмами осуществляется крупномасштабное (до сотен килограмм в сутки) производство УНВ.

В России, Белоруссии и на Украине УНТ и УНВ синтезируются в лабораторных масштабах, хотя производство и применение этих материалов относится к критическим технологиям.

Наиболее актуальной задачей в настоящее время является переход от лабораторного производства к промышленному. Для перехода к промышленному производству, т.е. производству наноматериалов до нескольких килограмм в сутки требуется спроектировать реактор, подобрать рабочие параметры процесса, т.е. те величины, которые нужны для получения необходимого количества требуемого продукта с заданной морфологией.

Анализ различных способов получения наноструктурированных материалов позволяет выделить каталитический пиролиз углеводородного сырья в качестве наиболее продуктивного с точки зрения объемов производства.

Основанием для такого вывода служат: низкая стоимость сырья (метан, пропан и др.), катализатора, сравнительно невысокая энергоемкость процесса, возможность масштабирования лабораторных установок для получения значительных объемов продукции, возможность автоматизации процесса (регулирование температуры процесса, загрузка катализатора, выгрузка готового продукта и т.д.).

Для реализации данного метода получения УНМ было спроектировано и изготовлено три подобных аппарата, отличающихся размерами рабочей зоны. Общий вид реактора представлен на рис. 1.

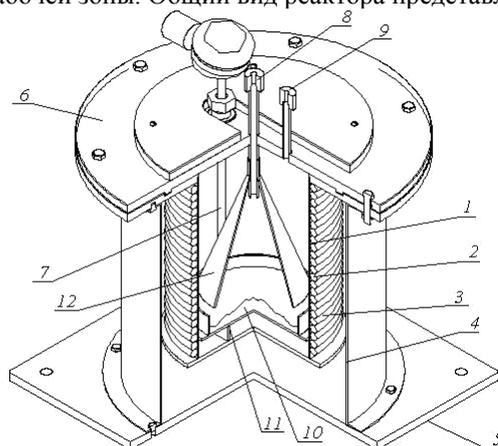


Рис. 1 Общий вид реактора для получения УНМ:

1 – корпус аппарата; 2 – электрообогреватель; 3 – теплоизоляция; 4 – кожух;
5 – днище; 6 – крышка; 7 – термопара; 8 – штуцер для ввода углеводород-содержащего газа; 9 – штуцер вывода отработанных газов из реактора;
10 – слой полученного материала; 11 – подложка

Реакторы имеют внутренний диаметр и высоту рабочей зоны соответственно: $d_1 = 50$ мм, $h_1 = 150$ мм; $d_2 = 150$ мм, $h_2 = 250$ мм; $d_3 = 360$ мм, $h_3 = 600$ мм. В аппаратах катализатор располагался на подложках, имеющих форму диска, изготовленных из нержавеющей стали.

На изготовленных реакторах были проведены исследования по изучению влияния различных параметров на ход процесса и свойства получаемого продукта.

На рис. 2 представлен график изменения удельного выхода продукта (отношение массы полученного продукта к массе загруженного катализатора) от расхода подаваемого в реактор углеводорода.

Были также проведены исследования по изучению зависимости удельного выхода продукта от толщины слоя катализатора, загружаемого в реактор, на выбранном расходе газа. График представлен на рис. 3.

На рис. 4 представлен график изменения массы получаемого продукта от времени цикла пиролиза.

Получаемые материалы испытывались и диагностировались специалистами Федерального государственного унитарного предприятия «Тамбовский научно-исследовательский химический институт» (ФГУП «ТамбовНИХИ»), Санкт-Петербургского объединенного исследовательского центра (центр коллективного пользования), Воронежского государственного технического университета.

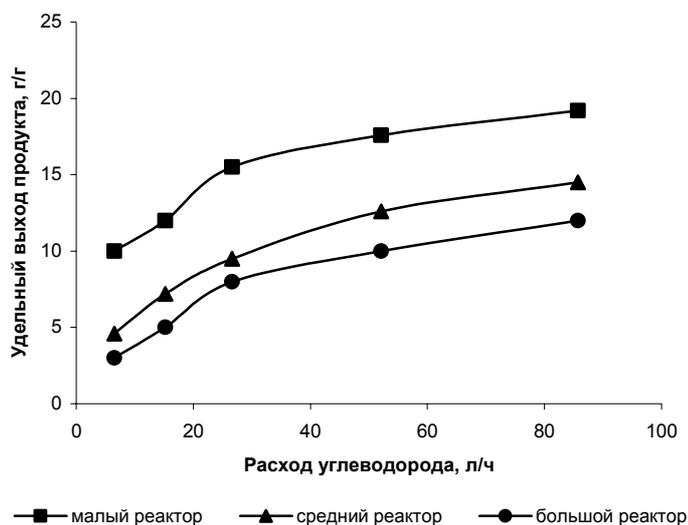


Рис. 2 График зависимости удельного выхода продукта от расхода углеводородсодержащего газа

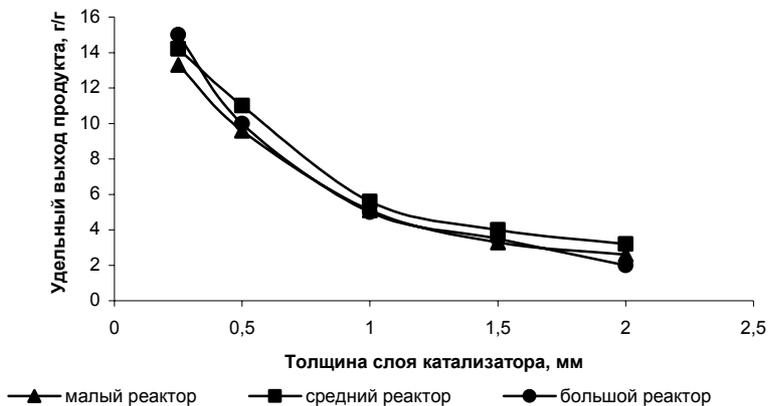


Рис. 3 График зависимости удельного выхода продукта от толщины слоя катализатора

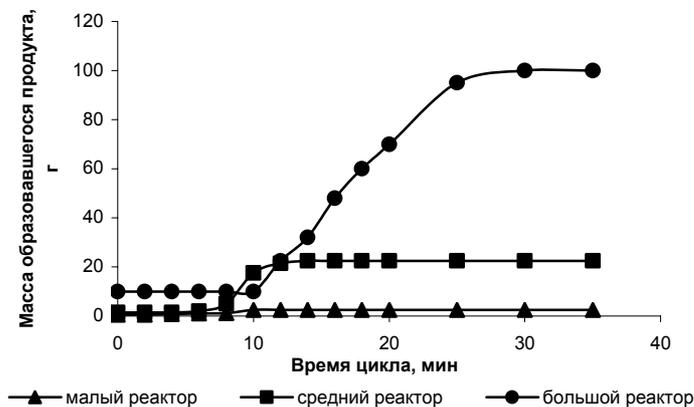


Рис. 4 График зависимости массы получаемого продукта от времени цикла пиролиза

Результаты предварительных исследований показали, что продукты, полученные во всех реакторах, идентичны и представляют собой углеродные нановолокна диаметром от 10 до 80 нм с длиной до 10 мкм.

Проанализировав полученные данные, можно сделать вывод, что переход от лабораторного к промышленному производству углеродных наноматериалов каталитическим пиролизом углеводородов возможен. Для этого необходимо увеличить геометрические размеры реактора и подобрать его режимные параметры.