

МЕТОДИКА РАСЧЕТА РЕАКТОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ВИБРООЖИЖЕННОМ СЛОЕ

Н.Р. Меметов, А.Г. Ткачев, А.Д. Зеленин

ГОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»

Рецензент С.В. Мищенко

Ключевые слова и фразы: реакторы пиролиза; углеродные наноструктурные материалы.

Аннотация: Выявлены основные закономерности процесса пиролиза пропан-бутановой смеси на Ni–MgO катализаторе с целью получения углеродных наноструктурных материалов. Эти закономерности положены в предлагаемую авторами методику расчета реакторов для получения углеродных наноструктурных материалов в виброожигенном слое.

Индустрия наносистем и наноматериалов выделена как одно из приоритетных направлений науки и техники в Российской Федерации, поскольку развитие этой области напрямую влияет на обеспечение конкурентоспособности отечественной экономики.

Сегодня нанотехнология охватывает широкую область исследований неорганических и органических частиц и их систем, характерный размер которых находится в диапазоне от размера атома до сотен нанометров. Наночастицы и наноструктурированные объекты обладают особыми, часто уникальными свойствами, отличающимися от свойств макрообъектов. Это позволяет создавать принципиально новые материалы и устройства на их основе. В ряду ценных наноматериалов особое место занимают углеродные наноструктурные материалы (УНМ). Среди множества способов получения УНМ наиболее технологичным является каталитический пиролиз углеводородсодержащих газов. Поэтому целью совместного проекта Тамбовского государственного технического университета, ОАО «Тамбовский завод «Комсомолец» им Н.С. Артемова» и ООО «Тамбовский инновационно-технологический центр машиностроения» стала реализация синтеза УНМ в масштабах, близких к промышленному.

Меметов Н.Р. – кандидат технических наук, ассистент кафедры «Техника и технологии машиностроительных производств» ТГТУ; Ткачев А.Г. – кандидат технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Техника и технологии машиностроительных производств» ТГТУ; Зеленин А.Д. – инженер кафедры «Техника и технологии машиностроительных производств» ТГТУ.

В зарубежных странах (США, Япония, Китай, Корея и т.д.) производство данных материалов освоено и развивается высокими темпами. В России исследованиями методов получения и использования УНМ занимается целый ряд научных коллективов, однако сведениями об организации промышленного производства мы не располагаем.

Реализация проекта была начата с анализа современного оборудования и сырья, которое используется для синтеза УНМ каталитическим пиролизом. Анализ материалов, используемых в качестве катализаторов, показал, что одними из наиболее эффективных катализаторов этого процесса являются композиции, полученные на основе металлов семейства железа. Эти металлы (Fe, Co, Ni) являются активными центрами роста, при этом они распределяются по поверхности носителей, в качестве которых выступают оксиды Mg, Al, Si, а также различные подложки, например, керамические, позволяющие равномерно распределить активный компонент по своей поверхности.

Наш выбор был сделан в пользу катализатора на основе оксидов Ni и Mg. Достоинством этого катализатора является относительно невысокая стоимость компонентов, а также несложная технология синтеза, заключающаяся в сжигании водных растворов солей этих металлов в присутствии органического горючего, которым выступал глицин – вещество, выделяющее при сгорании большое количество газов, тем самым способствуя развитию активной поверхности катализатора.

В качестве углеродсодержащего сырья наиболее часто используются такие углеводороды как метан, пропан, бутан, ацетилен, поэтому мы использовали пропан-бутановую смесь, которая является дешевой и доступной.

Анализ оборудования, используемого в процессах каталитического синтеза УНМ, показал, что его можно условно разделить на две подгруппы: с неподвижным катализатором и с перемешиваемым. Несомненным достоинством аппаратов с перемешиваемым слоем катализатора является то, что реакция разложения в них идет во всем объеме материала. Поскольку катализаторы, используемые в данных процессах, чаще всего представляют собой мелкодисперсные порошки, одним из основных способов перемешивания катализатора является виброожижение. Поэтому дальнейшие исследования были посвящены созданию конструкции реактора для получения УНМ в виброожиженном слое.

На первом этапе реализации проекта изучалась принципиальная возможность получения УНМ на выбранном катализаторе и сырье. Первоначально в качестве реактора использовалась вертикальная обогреваемая снаружи обечайка с расположенной внутри навеской катализатора. В нижней части обечайки располагалась насадка для равномерного нагрева и распределения газа, который подавался через штуцер в нижней части. Расход газа контролировался ротаметром. Непосредственно под навеской катализатора была установлена термopара, подключенная к ПИД-регулятору ТРМ10, который обеспечивал стабильную температуру в зоне реакции. Об осаждении углерода судили по изменению массы навески катализатора, которая соединялась с торсионными весами марки ВТ-500.

Диагностика полученного продукта была проведена в Воронежском государственном техническом университете на кафедре физики твердого

тела под руководством профессора И.В. Золотухина. Было установлено, что синтезированный продукт представляет собой углеродные нановолокна диаметром 40-80 нм и длиной до нескольких микрометров. Микроструктура волокон показана на рис. 1.

Из проведенных опытов были получены следующие результаты:

– осаждение углерода начинается при температуре 530 °С. С ростом температуры увеличивается величина удельного выхода продукта. При температуре 570 °С удельный выход составляет 14 г/г_{кат.}. Дальнейшее увеличение температуры приводит к незначительному повышению удельного выхода. Его значение в диапазоне температур 600...700 °С составляет приблизительно 15 г/г_{кат.}. Таким образом, целесообразно проводить процесс пиролиза при температуре 600 °С;

– максимальный удельный выход достигается приблизительно через 8 мин с начала процесса. Однако наблюдается некоторая тенденция по увеличению времени процесса с уменьшением расхода газа. Увеличение времени достижения наибольшего значения удельного выхода при расходе газа 11 л/ч, скорее всего, связано с частичным уносом промежуточных продуктов реакции из зоны катализатора вследствие значительной скорости движения углеводорода;

– удельный выход, получаемый на данном катализаторе, колеблется около величины 15 г/г_{кат.}. Эта величина значительно не изменяется ни с увеличением температуры пиролиза, ни с изменением расхода газа. Таким образом, значение удельного выхода, равное 15 г/г_{кат.}, можно рассматривать в качестве максимально возможного удельного выхода УНМ при пиролизе пропан-бутановой смеси с указанным выше соотношением на катализаторе Ni-MgO. Это значение должно учитываться при проектировании вновь создаваемого оборудования для получения УНМ.

Проведенные предварительные исследования позволили приступить к изучению процесса в реакторе с виброожиженным слоем, конструкция которого показана на рис. 2.

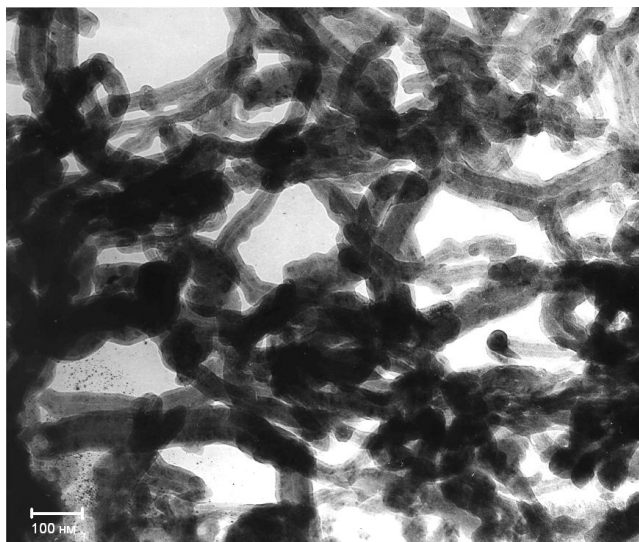


Рис. 1 Фотография микроструктуры полученных волокон

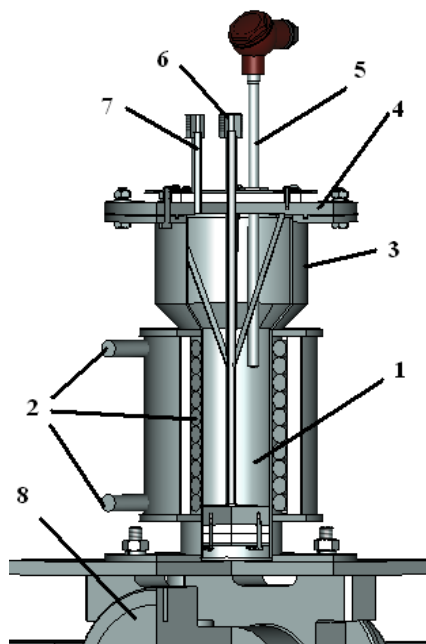


Рис. 2 Реактор с виброоживленным слоем материала

Конструкция представляет собой цилиндрическую обечайку 1, обогреваемую снаружи электрическим нагревателем 2. Корпус в верхней части снабжен коническим раструбом 3 для предотвращения уноса материала. В крышке корпуса 4 установлены термопара 5 типа ХА, конец которой заглублен в слой материала; патрубки подачи 6 и отвода газа 7. Реактор был установлен на вибростоле 8. Источником вибрации служил вибратор ИВ-99Н с возможностью регулирования амплитуды колебаний за счет изменения взаимного расположения дебалансов. Контроль и регулирование температуры осуществлялись с помощью ПИД-регулятора ТРМ10. Расход газа измерялся и контролировался ротаметром РМА-0,1 Г.

Работа экспериментального реактора осуществлялась следующим образом. Навеска катализатора помещалась в реактор, который герметизировался. После этого в реакционную зону подавался инертный газ (аргон) для удаления воздуха, включался нагреватель и вибропривод. При достижении температуры в реакционной зоне значения 600 °С подачу аргона прекращали и подавали пропан-бутановую смесь. По истечении времени проведения процесса, которое в различных опытах варьировалось, отключали нагрев и снова проводили продувку аппарата инертном для удаления газообразных продуктов пиролиза. В токе инертного газа реактор охлаждался до температуры окружающей среды, после чего отключался вибропривод и из реактора извлекался полученный продукт.

Продувка реактора инертным газом перед подачей пропан-бутановой смеси в зону реакции и перед разгрузкой аппарата позволяла обеспечить безопасную его эксплуатацию. Отводимый из зоны реакции газ во время пиролиза сжигался в горелке в смежном помещении. Эти меры не позволяли создать в помещении лаборатории смеси с взрывоопасными концентрациями.

После обработки экспериментальных данных была получена зависимость, позволяющая оценить удельный выход продукта U в зависимости от времени проведения процесса t и коэффициента, учитывающего избыток газа

$$k_{\text{и}} = f\left(\frac{V_{\text{Г}}}{m_{\text{кат}}}\right),$$

где $V_{\text{Г}}$ – расход газа, л/ч; $m_{\text{кат}}$ – масса катализатора, г.

Для исследуемого процесса коэффициент $k_{\text{и}}$ определяется из следующих соображений:

при $V_{\text{Г}}/m_{\text{кат}} > 45 - k_{\text{и}} = 1$;

при $V_{\text{Г}}/m_{\text{кат}} \leq 45 -$ рассчитывается по формуле

$$k_{\text{и}} = \frac{1}{-5,4848 \cdot 10^{-3} \cdot \left(\frac{V_{\text{Г}}}{m_{\text{кат}}}\right)^2 + 3,4564 \ln\left(\frac{V_{\text{Г}}}{m_{\text{кат}}}\right) + \frac{59,509 m_{\text{кат}}}{V_{\text{Г}}}}.$$

После определения $k_{\text{и}}$ удельный выход продукта рассчитывается по следующей зависимости

$$U = \frac{13(1 - e^{-k_{\text{и}}t})}{19e^{-k_{\text{и}}t} + 1},$$

где U – удельный выход продукта, г/г_{кат}; t – время проведения процесса, мин.

Просвечивающая электронная микроскопия полученных продуктов после кислотной отмывки подтвердила получение углеродных нановолокон. Характерный размер УНВ, полученных в виброожиженном слое катализатора, составляет 40 нм. Волокна отличаются однородностью и отсутствием сажевых частиц.

На основании проведенных исследований предложена методика расчета реакторов на заданную производительность.

Расчет необходимо проводить в следующей последовательности.

1 Расчет массы катализатора

$$m_{\text{кат}} = \frac{1000G(t_1 + t_2 + t_3 + t_4)}{60U},$$

где G – требуемая производительность кг/ч; t_1 – время выхода на режим, мин (определяется скоростью нагрева. В ходе проведения экспериментов на аппаратах различной производительности скорость нагрева составляла 10...15 °С/мин); t_2 – время роста УНМ, мин (при первой итерации задаем значением 40...60 мин); t_3 – время охлаждения, мин (определяется скоростью охлаждения. В ходе проведения экспериментов на аппаратах различной производительности скорость охлаждения составляла 15...20 °С/мин); t_4 – время на перезагрузку катализатора, мин (30 мин); U – удельный выход продукта, г/г_{кат} (экспериментальные исследования, проведенные в реакторе с виброожиженным слоем катализатора, показали, что удельный выход продукта составляет 12...12,8 г/г_{кат}).

2 Расчет необходимого расхода газа V_{Γ} , м³/с

$$V_{\Gamma} = 3,6 \cdot 10^{-6} \cdot k_{\Gamma} \cdot m_{\text{кат}},$$

где k_{Γ} – удельный расход газа, л/г · ч.

3 Расчет объема УНМ в виброожиженном состоянии $V_{\text{пр}}$, м³

$$V_{\text{пр}} = \frac{U m_{\text{кат}}}{1000 \rho_{\text{нас}} e^{-k_H j}},$$

где $k_H = 0,05$ – коэффициент изменения высоты слоя в зависимости от относительного ускорения вибрации (определен экспериментально для УНМ, полученных каталитическим пиролизом пропан-бутановой смеси в виброожиженном слое Ni–MgO катализатора); $\rho_{\text{нас}}$ – насыпная плотность УНМ, кг/м³; j – относительное ускорение вибрации.

4 Расчет предельной высоты виброожиженного слоя H , м

$$H = \frac{\ln j - \ln j_c}{k},$$

$k = 2,5$ – коэффициент поглощения энергии, 1/м. Данный коэффициент характеризует уменьшение интенсивности вибрации в зависимости от высоты слоя; j – относительное ускорение вибрации аппарата; j_c – относительное ускорение вибрации на поверхности слоя.

Экспериментально установлено, что целесообразным максимальным ускорением вибрации аппарата является значение $j = 5$. Интенсивное виброожижение материала начинается при $j = 3$. Следовательно, целесообразно выбирать значение $j = 5$, а $j_c = 3$.

5 Расчет диаметра реактора D , м

$$D = \sqrt{\frac{4V_{\text{пр}}}{\pi H}}.$$

6 Расчет скорости газа в свободном сечении аппарата w_{Γ} , м/с

$$w_{\Gamma} = \frac{4V_{\Gamma}}{\pi D^2}.$$

7 Расчет скорости уноса w_y , м/с

$$w_y = f(\text{Re}, \text{Ar}).$$

В качестве диаметра частиц $d_{\text{ч}}$ необходимо использовать такой диаметр, при котором масса частиц с диаметром крупнее $d_{\text{ч}}$ составляет 95 %. В нашем случае $d_{\text{ч}} = 0,063 \cdot 10^{-3}$ м.

8 Расчет максимальной скорости частиц в восходящем направлении, w_z , м/с

$$w_z = 0,14 + 0,02H - 0,05j + 0,04Hj - 5,43H^2 + 0,01j^2 + 14,12H^3 + 0,43H^2j - 0,02Hj^2.$$

Данная зависимость получена экспериментально при исследовании виброоживления УНМ; H – высота слоя материала; j – относительное ускорение вибрации.

9 Расчет критической скорости $w_{кр}$, м/с

$$w_{кр} = w_y - w_z.$$

10 Проверка условия уноса.

Если $w_r > w_{кр}$, то увеличивают диаметр D ; с учетом нового значения D

рассчитывают высоту $H = \frac{4V_{пр}}{\pi D}$ и расчет по п. 6 – 9 повторяют.

11 Расчет времени роста УНМ t'_2 , мин

$$t'_2 = \frac{\ln(19U + 13) - \ln(13 - U)}{k_{и}},$$

где $k_{и}$ – коэффициент избытка газа.

12 Сравнение времени роста УНМ с заданным при первой итерации.

Если рассчитанное в п. 11 время t'_2 отличается от времени t_2 , которым задались в п. 1, более чем на 5 %, то принимаем $t_2 = t'_2$ и расчет, начиная с п. 1, повторяем. Таким образом, расчет проводят итерационно.

В результате расчета определяются основные геометрические параметры реактора, такие, как диаметр и высота реакционной зоны, а также необходимые расходные параметры катализатора и углеводородного сырья. Предложенная методика расчета справедлива для Ni–MgO катализатора и пропан-бутановой смеси в качестве исходного сырья. Тем не менее, приведенный алгоритм может быть использован и при других условиях, если провести корректировку соответствующих коэффициентов.

The Methods of the Reactor Calculation to Obtain Carbon Nanostructure Materials in the Vibrofluidized Layer

N.R. Memetov, A.G. Tkachev, A.D. Zelenin

Tambov State Technical University

Key words and phrases: carbon nanostructure materials, pyrolysis reactors.

Abstract. As a result of the team-research of the Tambov State Technical University, “Tambov plant “Komsomolets” named after N.S.Artyomov” and “Tambov technological innovation center of mechanical engineering” the main rules of the pyrolysis process in the propane-butane mixture with Ni-MgO catalyst for obtaining carbon nanostructure material (CNM) were revealed. These rules form the basis of the methods offered by the authors for the reactor calculation to obtain CNMs in the vibrofluidized layer.

© Н.Р. Меметов, А.Г. Ткачев, А.Д. Зеленин, 2006