

*Д.В. Таров, Э.А. Вилищук, А.В. Таров**

МОДЕРНИЗАЦИЯ РЕАКТОРА ПИРОЛИЗА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Реактор предназначен для синтеза многослойных углеродных нанотрубок (МСУНТ) методом газофазного химического осаждения углерода на поверхности катализатора.

Модернизация реактора пиролиза заключается в использовании таблетируемого катализатора, равномерно распределенного по всему объему рабочей зоны и относительно нагревательных элементов. Происходит значительное увеличение производительности при минимальных размерах аппарата, по сравнению с реакторами, в которых катализатор находится в виде насыпного слоя. Увеличение производительности в этом случае может быть осуществлено только путем увеличения подложки с насыпным слоем катализатора, что приводит к увеличению габаритных размеров аппарата в целом и соответственно его себестоимости.

Конструкция модернизированного реактора представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, установленный на неподвижной раме. Для обеспечения загрузки катализатора на аппарате открывается крышка, направление движения которой ограничивается двумя направляющими, жестко соединенными с рамой. Открытие и закрытие крышки происходит при помощи пневмоцилиндра, запуск которого происходит с пульта управления. На крышке расположены штуцера для отвода отработанных газов, к которым присоединен радиатор для их охлаждения. Для выгрузки готового продукта из реактора предусмотрен бункер, располагающийся в нижней части аппарата. Материал из бункера удаляется при помощи шнека, запуск которого также происходит с пульта управления. Для наблюдения за процессом пиролиза в корпусе аппарата располагается штучер с закрепленной на нем видеокамерой, изображение с которой передается на монитор, расположенный в комнате оператора. Для улавливания частиц, уносимых во время процесса пиролиза, на системе отвода отработанных газов установлен фильтр, принцип работы которого заключается в том, что частицы материала вместе с отработанными газами проходят через слой жидкости и остаются в ней, образуя коллоидный раствор, что является инновацией по сравнению с предыдущими моделями реактора каталитического пиролиза. Нагрев рабочей зоны реактора пиролиза происходит за счет тепла,

* Работа выполнена под руководством д-ра техн. наук, профессора ФГБОУ ВПО «ГГТУ» А.Г. Ткачева.

вырабатываемого термоэлектрическими нагревателями, вмонтированными в крышку аппарата. Также предусмотрен предварительный нагрев пропан-бутановой смеси при помощи теплообменника, представляющего собой прямоугольный корпус с расположенным внутри него змеевиком и термоэлектрическими нагревателями. Также на аппарате предусмотрены штуцера для подачи пропан-бутановой смеси, подачи и отвода аргона, предназначенного для вытеснения остатков кислорода из рабочей зоны аппарата перед началом процесса пиролиза.

Контроль параметров технологического процесса обеспечивается следующими устройствами: термоэлектрический преобразователь (контроль температуры) установлен в рабочей зоне реактора пиролиза и на выходе пропан-бутановой смеси из теплообменника; датчик давления, установленный на крышке реактора для измерения давления в рабочей зоне; газоанализатор (для контроля процентного содержания кислорода) установлен в системе отвода отработанных газов из реактора.

Подача пропан-бутановой смеси в реактор пиролиза осуществляется при помощи системы подготовки газа, включающей в себя фильтр для осушки, электромагнитный клапан для аварийного перекрытия подачи газа, которое происходит автоматически при возникновении аварийной ситуации (превышение давления, превышение температуры и т.д.), регулятор и измеритель расхода, который управляется с пульта управления. Все параметры технологического процесса вводятся с пульта управления, расположенного в комнате оператора. Предусмотрен как ручной, так и автоматический режим проведения процесса пиролиза.

Принцип работы реактора пиролиза заключается в следующем. На крышке реактора закрепляются подвесы с нанизанным на них таблетированным катализатором. С опусканием крышки одновременно происходит запуск нагревателей в рабочей зоне и теплообменнике, а также начало подачи аргона. При достижении заданной температуры в рабочей зоне реактора прекращается подача аргона и начинается подача пропан-бутановой смеси, расход которой задается оператором. По истечении требуемого времени, необходимого для осуществления пиролиза (задается оператором), прекращается подача пропан-бутановой смеси, отключаются нагревательные элементы в рабочей зоне и теплообменнике. Затем производится вытеснение отработанных газов из рабочей зоны реактора путем подачи аргона до достижения необходимой температуры в рабочей зоне реактора. После достижения заданной температуры производится открытие крышки реактора при помощи пневмоцилиндра, а также открытие крышки бункера. Выгрузка материала из бункера производится при помощи шнека, при этом также идет слив суспензии из фильтра, получившейся во время пиролиза. В то же время происходит снятие подвесов и закрепление новой партии таблетированного катализатора. Фильтр заполняется жидкостью и происходит повторный цикл вышеописанного процесса.

Немаловажным фактором в увеличении производительности модернизированного реактора является тот факт, что подача газа осуществляется равномерно относительно таблетированного катализатора за счет турбулизации потока на входе в рабочую зону.

Для подтверждения высокой производительности реактора таблеточного типа проведено сравнение с типовым реактором синтеза углеродных нанотрубок.

Данный реактор содержит корпус, снабженный нагревателями и узлом дозирования и осаждения катализатора. Он выполнен из двух соединенных замками частей, причем его верхняя часть соединена с трубопроводами подачи углеродсодержащего газа и отбора газообразных продуктов пиролиза. В нижней части корпуса установлен диск, соединенный с приводом вращения. Узел дозирования и осаждения катализатора выполнен в виде отдельного аппарата осаждения, содержащего основание, снабженное соединенным с приводом вращения диском, и съемную крышку с системой подачи и осаждения катализатора, на поверхность установленного на диске контейнера. Между корпусом реактора и аппаратом осаждения установлен манипулятор для перемещения контейнера, причем корпус реактора и аппарат осаждения объединены в единый агрегат, связующим звеном между которыми служит манипулятор для перемещения контейнера. Аппарат осаждения соединен с системой вакуумирования и содержит дозатор катализатора и устройство для герметизации. Дозатор катализатора выполнен в виде приемной чашки и распылительного устройства, соединенного линией подачи сжатого воздуха. Приемная чашка выполнена в виде установленной на регулируемой по высоте стойке полусферы с профилированными краями. Манипулятор для перемещения контейнера содержит захватное устройство и поворотную стойку с механизмом выдвижения. Контейнер выполнен в виде кольца с отбортованными краями.

Проведен ряд экспериментов по определению степени конверсии и коэффициента выхода готового материала относительно времени пиролиза. Степень конверсии – величина, рассчитываемая относительно содержания углеводорода в общем объеме поданной пропан-бутановой смеси и выходу готового продукта. Коэффициент выхода – величина, рассчитываемая относительно массы загружаемого катализатора.

Результаты экспериментов приведены в виде двух графиков (рис. 1. и 2).

Из графиков, представленных на рис. 1 и 2 видно, что степень конверсии (h) и коэффициент выхода (k) готового материала на реакторе таблеточного типа значительно выше, чем на реакторе синтеза углеродных нанотрубок, что приводит к уменьшению себестоимости материала.

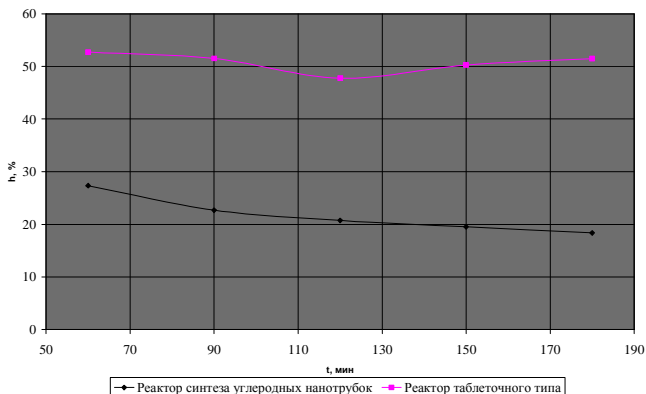


Рис. 1. Зависимость степени конверсии относительно времени пиролиза

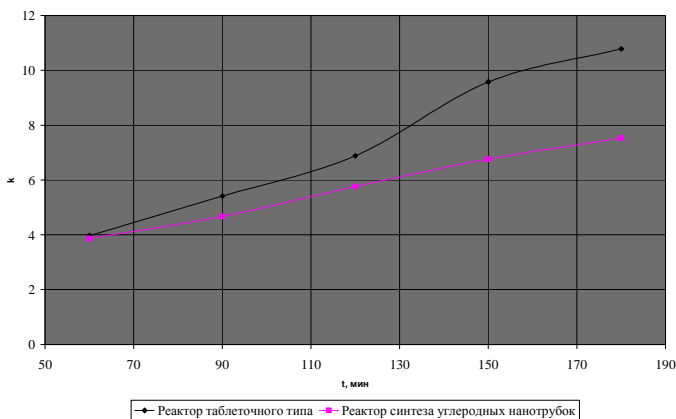


Рис. 2. Зависимость коэффициента выхода от времени пиролиза

При создании условий для получения УНМ в значительных количествах следует принять во внимание, что связь производительности и качества получаемого материала в зависимости от вида газового сырья проявляется кинетикой процесса. Немаловажным является также доступность сырья и безопасность производства.

Полученные углеродные нанотрубки позволяют создавать композиционные материалы с высокой прочностью при сверхвысоких упругих деформациях. Для многих технологических процессов привлекательна высокая удельная поверхность материала нанотрубок. В ходе роста образуются случайным образом ориентированные спиралевидные нанотрубки, что приводит к образованию значительного количества по-

лостей и пустот нанометрового размера. В результате удельная поверхность материала нанотрубок достигает значений около $600 \text{ м}^2/\text{г}$. Столь высокая удельная поверхность открывает возможность их использования в фильтровальных и других аппаратах химических технологий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ткачев, А.Г. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур : монография / А.Г. Ткачев, И.В. Золотухин. – М. : Машиностроение–1, 2007. – 316 с.

*Кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов»
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»*