РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

На правах рукописи

Заварухин Сергей Григорьевич

Пилотные исследования и математическое моделирование каталитических

процессов получения нановолокнистого углерода из метана

05.17.08 - Процессы и аппараты химических технологий

Диссертация на соискание ученой степени кандидата

технических наук

Научный руководитель доктор технических наук

профессор Г.Г. Кувшинов

Новосибирск - 2003

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение 5

Глава 1. Литературный обзор 8

1.1. Особенности каталитического синтеза нановолокнистых углеродных материалов 8

1.2. Реакторы и процессы получения нановолокнистого углерода (НВУ) из углеродсодержащих газов 10

1.3. Кинетические закономерности образования НВУ из метановодородной смеси на никельсодержащих катализаторах 15

1.3.1. Максимальная скорость образования углерода 16

1.3.2. Кинетические модели с учетом дезактивации катализатора 20

1.4. Математическое моделирование процессов получения НВУ 22

1.5. Выводы 22

Глава 2. Реализация процесса получения НВУ в пилотном реакторе периодического действия 24

2.1. Конструкция и результаты испытаний реактора 1 24

2.2. Конструкция и результаты испытаний реактора 2 28

2.3. Результаты испытаний на смесях газов и непассивированном катализаторе. ..31

2.4. Рекомендации по проведению процесса 32

2.5. Выводы 33

Глава 3. Кинетическая модель образования НВУ из смеси СН4-Н2 на высокопроцентном никельсодержащем катализаторе с учетом дезактивации катализатора 35

3.1. Максимальная скорость образования углерода 35

3.2. Кинетическая модель с учетом дезактивации катализатора 40

3.3. Выводы 47

Глава 4. Моделирование периодических процессов получения НВУ в изотермических реакторах 48

4.1. Образование НВУ в условиях постоянства состава реакционной среды 48

4.2. Получение НВУ в реакторе идеального перемешивания в условиях постоянства расхода метана 51

4.3. Получение НВУ в реакторе с кипящим слоем частиц 58

4.4. Получение НВУ в реакторе со стационарным слоем катализатора 63

4.4.1. Решение в виде бегущей волны дезактивации катализатора 65

4.4.2. Расчет процесса для реактора с конечной загрузкой катализатора 68

4.5. Сравнение периодических процессов 73

4.6. Получение НВУ в реакторе с кипящим слоем частиц при наличии рециркуляции газового потока 74

4.7. Рекомендации 79

4.8. Выводы 79

Глава 5. Моделирование непрерывных процессов получения НВУ в изотермических реакторах 81

5.1. Процесс в реакторе идеального перемешивания с избирательным отводом зауглероженных частиц катализатора 81

5.2. Процесс в реакторе идеального перемешивания с неизбирательным отводом зауглероженных частиц катализатора 86

5.3. Процесс в реакторе с движущимся слоем катализатора при противоточном движении фаз без перемешивания 90

5.4. Процесс в реакторе с движущимся слоем катализатора при прямоточном движении фаз без перемешивания 96

5.5. Сравнение непрерывных процессов и рекомендации 100

5.6. Выводы 101

Заключение 103

Библиографический список использованной литературы 105

Список основных обозначений 114

Приложение 1. Программа расчета процесса получения НВУ в реакторе идеального перемешивания 116

Приложение 2. Программа расчета процесса получения НВУ в реакторе с идеальным вытеснением по газу и идеальным перемешиванием по частицам катализатора 119

Приложение 3. Программа расчета процесса получения НВУ в реакторе со стационарным слоем катализатора 123

Приложение 4. Программа расчета процесса получения НВУ в реакторе с движущимся слоем катализатора при противоточном движении фаз без перемешивания 128 Приложение 5. Программа расчета процесса получения НВУ в реакторе

с движущимся слоем катализатора при прямоточном движении

фаз без перемешивания

Заключение

1. Впервые испытан реактор производительностью до 2.7 кг гранулированного нановолокнистого углерода за один цикл работы, работающий на принципе псевдо- и виброожижения. За один период работы с использованием катализатора №/А120з получено 2.4 кг гранулированного нановолокнистого углерода с удельным выходом углерода 80 г/г. На основе выполненных исследований предложены технические решения, обеспечивающие упрощение технологии за счет сокращения специальных операций восстановления и пассивации катализатора и исключающие агломерацию углерода.

Дальнейшая экспериментальная работа по разработке процесса получения НВУ должна включать испытание реакторов на большую производительность, испытание новых конструкций реакторов и новых катализаторов, а также отработку непрерывных процессов.

2. На основе анализа экспериментальных данных предложена усовершенствованная математическая модель, описывающая наблюдаемую кинетику процесса образования нановолокнистого углерода из смеси СН4-Н2 при атмосферном давлении на никельсодержащем катализаторе с учетом дезактивации катализатора, которая лучше, чем предложенные ранее, качественно и количественно описывает данный процесс.

Актуальной задачей в направлении создании кинетических моделей, наряду с совершенствованием данной модели, является разработка моделей для образования НВУ из смеси СН4-Н2-инертный газ и моделей для новых перспективных катализаторов.

3. Проведено математическое моделирование периодических изотермических процессов получения нановолокнистого углерода из метана на никельсодержащем катализаторе для трех наиболее распространенных моделей реакторов:

- реактора идеального перемешивания по частицам катализатора и по газу;

- реактора идеального перемешивания по частицам и идеального вытеснения по газу;

- реактора со стационарным слоем катализатора при идеальном вытеснении по газу.

Путем сравнительного анализа вариантов проведения процесса при одинаковых условиях показано, что лучшим реактором, обеспечивающим максимальный удельный выход углерода, является реактор идеального перемешивания по частицам и по газу.

4. На основе модели реактора с идеальным перемешиванием по частицам катализатора и идеальным вытеснением по газу выполнено математическое моделирование периодического процесса получения нановолокнистого углерода в реакторе с кипящим слоем частиц при наличии рециркуляции газового потока. Показано, что за счет рециркуляции газового потока с кратностью более двух удельный выход углерода может быть увеличен в 1.4 раза.

5. Предложены математические модели для расчета четырех непрерывных изобарно-изотермических’процессов получения нановолокнистого углерода:

- процесса в реакторе идеального перемешивания с избирательным отводом частиц;

- процесса в реакторе идеального перемешивания с неизбирательным отводом частиц;

- процесса в реакторе с движущимся слоем катализатора при противоточном движении фаз без перемешивания;

- процесса в реакторе с движущимся слоем катализатора при прямоточном движении фаз без перемешивания.

Для рассмотренных процессов показано, что при фиксированном удельном расходе метана существует оптимальный удельный расход катализатора, при котором удельный выход нановолокнистого углерода максимален. Из сравнительного анализа непрерывных процессов показано, что максимальный удельный выход углерода можно достичь в реакторе идеального перемешивания с избирательным отводом материала.

6. На основе пилотных испытаний и результатов математического моделирования даны рекомендации по реализации технологии и выбору типа реактора.