Рухов Артем Викторович. Разработка и моделирование процесса синтеза углеродных наноматериалов с индукционным нагревом : диссертация ... кандидата технических наук : 05.17.08 / Рухов Артем Викторович; [Место защиты: Тамб. гос. техн. ун-т].- Тамбов, 2009.- 191 с.: ил. РГБ ОД, 61 09-5/2026

ТАМБОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННОЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

***На правах рукописи***

******\*04.20 0.9 06780 \***

**РУХОВ АРТЕМ ВИКТОРОВИЧ**

**РАЗРАБОТКА И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ С ИНДУКЦИОННЫМ**

**НАГРЕВОМ**05.17.08 - Процессы и аппараты химических технологий

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор Туголуков Е. Н.

Тамбов 2009

**СОДЕРЖАНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ 5

Глава 1. АНАЛИЗ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАЦОМАТЕРИАЛОВ 9

1. РАЗНОВИДНОСТИ МЕТОДОВ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ

НАНОМАТЕРИАЛОВ (УНТ И УНВ) 10

1. ПОЛУЧЕНИЕ УНМ МЕТОДОМ СУБЛИМАЦИИ-ДЕСУБЛИМАЦИИ

ГРАФИТА 11

1. [Электродуговой способ 11](#bookmark4)
2. [Способ лазерного испарения графита 16](#bookmark5)
3. [Способ электронно-ионного испарения углерода 18](#bookmark6)
4. [Способ сублимации углерода в плазме 19](#bookmark7)
5. [Способ резистивной сублимации-десублимации графита 19](#bookmark8)
6. ПОЛУЧЕНИЕ УНМ МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА

УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ 20

1. Получение УНМ способом пиролиза кислородосодержащих

веществ 20

1. [Получения УНМ способом пиролиза безкислородных веществ 23](#bookmark9)
2. ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1 35

Глава 2. МЕХАНИЗМЫ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА УНМ 36

1. ПРОЦЕСС КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДОВ 36
2. ПРОЦЕСС ВОССТАНОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА 41
3. ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНОЙ НАНОСТРУКТУРЫ. 45
4. ПРОЦЕСС ПЕРЕНОСА УГЛЕВОДОРОДА 53
5. ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2 55

Глава 3. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ПРИ СИНТЕЗЕ УНМ 56

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ПРИ СИНТЕЗЕ УНМ ... 56
2. ПОЛЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ГАЗОВОГО ПОТОКА, ДВИЖУЩЕГОСЯ

НАД СЛОЕМ КАТАЛИЗАТОРА 62

1. ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПОЛЯ РЕАКЦИОННОЙ ЗОНЫ 67
2. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МАГНИТНОГО ПОЛЯ В СЛОЕ

МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА 70

1. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССОВ ПРЕНОСА ПРИ

СИНТЕЗЕ У ИМ 75

1. ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3 77

Глава 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА УНМ 78

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА УНМ 78

1. КАЧЕСТВЕННЫЕ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

ПРОЦЕССА СИНТЕЗА УНМ 79

1. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЦЕССА

СИНТЕЗА УНМ С ИНДУКЦИОННЫМ НАГРЕВОМ 84

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА

УНМ С ИНДУКЦИОННЫМ НАГРЕВОМ 92

1. [Экспериментальное оборудование 92](#bookmark36)
2. [Исследование влияния дисперсного состава носителя катализатора 101](#bookmark40)
3. Исследование влияния концентрации водорода в исходной газовой

смеси 104

1. Исследование влияния концентрации углеводорода в исходной

газовой смеси 107

1. [Экспериментальное исследование кинетики процесса синтеза УНМ 110](#bookmark44)
2. ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4 124

Глава 5. РАЗРАБОТКА ИНЖЕНЕРНОЙ МЕТОДИКИ РАСЧЕТА ОСНОВНОГО РЕАКЦИОННОГО ОБОРУДОВАНИЯ СИНТЕЗА УНМ.... 126

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5 138

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ 140

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 141

ПРИЛОЖЕНИЕ 160

**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время углеродные наноматериалы (УНМ) находят все бо­лее широкое применение в самых различных областях. Это обусловлено спе­цифическими свойствами УНМ (способность к холодной эмиссии электро­нов, хорошая электропроводность, сорбционные свойства, химическая и тер­мическая стабильность, высокая прочность). Постоянно возрастает количест­во изделий и материалов, полученных с применением УНМ: полимерные композиты, смазочные вещества, бетоны специального назначения, антиста­тические, фотоустойчивые и радиопоглощающие покрытия, компоненты электронной аппаратуры, сенсоры и многое другое. Соответственно, разра­ботка современных технологий промышленного синтеза УНМ является весьма актуальной.

Наиболее приемлемым для промышленной реализации является метод газо-фазового химического осаждения (ГФХО) наноразмерного кристалличе­ского углерода на поверхности металлического катализатора. Данный метод в зарубежной литературе известен как CVD-процесс (chemical vapour deposition). CVD-процесс реализуется при высоких (550 - 950 °С) температу­рах, причем определяющее значение имеет температура частиц катализатора, на поверхности которых протекает каталитический пиролиз углеродосодер­жащих газов.

В настоящее время, как правило, требуемый температурный режим обеспечивается нагревом исходных углеродосодержащих газов, что при­водит к их термическому объемному пиролизу и образованию неструкту­рированного углерода, либо нагревом подложки, на которой располагается слой катализатора, что приводит к прекращению процесса при охлаждении частицы катализатора, потерявшей непосредственный тепловой контакт с подложкой. Такие схемы не обеспечивают возможности качественного управления процессом синтеза УНМ и не допускают снижения высоко­температурной нагруженности конструкционных элементов реакционного

оборудования.

В настоящей работе исследован способ синтеза УНМ методом ГФХО углерода на поверхности металлического катализатора, избирательный на­грев которого до рабочей температуры осуществляется при использовании индукционного нагрева.

Работа выполнена в соответствии с приоритетным направлением раз­вития научно-технического комплекса РФ «Индустрия наносистем и мате­риалы», поддержана грантами Российского Фонда фундаментальных ис­следований № 06-08-00730, № 06-08-96354\_р, используется при выполнении гранта Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 - 2012 гг.» (Государственный контракт № 02.523.11.3001 от 16 мая 2007 года), гранта ФАНИ (Государственный контракт № 02.438.11.7012 от 19.08.2005), программы Минобр-науки РФ «Развитие науч­ного потенциала высшей школы» (код 2.2.11.5355), государственный кон­тракт № 02.523.12.3020 от 10 сентября 2008 года «Технология и оборудова­ние для получения однослойных и многослойных углеродных нанотрубок высокой степени чистоты».

Цель работы — разработка научно обоснованной технологии синтеза углеродных наноматериалов методом ГФХО углерода на поверхности ме­таллического катализатора при пиролизе углеводородов с индукционным на­гревом.

Научная новизна работы.

Сформулирована физическая модель процессов восстановления ок­сидной формы катализатора и формирования наноструктуры, сопутст­вующих синтезу углеродного наноматериала методом газофазного химиче­ского осаждения углерода на поверхности металлического катализатора.

Впервые выполнены экспериментальные исследования кинетических особенностей процесса синтеза углеродного наноматерила с учетом спе­цифики индукционного нагрева слоя металлического катализатора.

Впервые разработана математическая модель процессов переноса мас­сы и энергии при синтезе углеродного наноматериала методом газо-фазного химического осаждения углерода на поверхности металлического катализа­тора с индукционным нагревом.

Практическая значимость и реализация результатов работы.

Разработана схема организации технологического процесса синтеза УНМ методом ГФХО углерода на поверхности металлического катализатора с индукционным нагревом. Новизна полученных результатов подтверждена 4 патентами и 1 положительным решением на получение патента.

По результатам комплексных экспериментальных исследований уста­новлены максимальная начальная температура (460 °С) и максимальный удельный объемный расход (0,16 мЗ/с на килограмм катализатора) пропан­бутановой смеси при использовании NiO-MgO катализатора, соответст­вующие состоянию термодинамического запрета реакции пиролиза и ли­митированию стадии масоотдачи, что минимизирует долю неструктуриро­ванного углерода.

Разработана методика инженерного расчета и рекомендации по кон­струированию емкостных реакторов синтеза УНМ. Результаты работы при­няты к реализации в ОАО «Тамбовский завод «Комсомолец» им. Н. С. Арте­мова» и ООО «Нанотехцентр», г. Тамбов. Ожидаемый экономический эф­фект за счет уменьшения себестоимости продукта от реализации разра­ботанной технологии синтеза УНМ составляет 226,7 тыс. руб. в год (в ценах 2007 года).

Разработанные лабораторные установки используются в учебном про­цессе при подготовке студентов специальностей 080500, 240800 и ба­калавров по направлениям подготовки 150400, 220600, 210600 (дисциплина «Управление техническими системами»).

Апробация работы. Основные результаты и выводы диссертационной работы докладывались и обсуждались на заседании секции Ученого совета НОЦ «Корпорация Росхимзащита» 2005 г., научной конференции магистран­тов ТГТУ 15-17 февраля 2005 года, интернет-форуме магистрантов ВУЗов России «Инновация в мире Российской науки XXI века» (Тамбов, 2005 г.), втором интернет-форуме магистрантов ВУЗов России «Современные про­блемы науки глазами будущих ученых» (Тамбов, 2006 г.), третьем интернет­форуме магистрантов ВУЗов России «Новые идеи молодых ученых в науке XXI века» (Тамбов, 2006 г.), всероссийской школе-семинаре «Инновацион­ный менеджмент в сфере высоких технологий» (Тамбов, 2008 г.), XV между­народной научно-технической конференции в г. Севастополе 15-20 сентября 2008 г. «Машиностроение и техносфера XXI века» (Украина, Донецк, 2008 г.), XXI Международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях» (Тамбов, 2008 г.), Всероссийской научной конферен­ции «Научное творчество XXI века» (Красноярск, 2009 г.), 5-ой Междуна­родной заочной научно-практической конференции «Качество науки - каче­ство жизни» 26 - 27 февраля 2009 г. (Тамбов, 2009 г.), а также на научных семинарах кафедры ТТМП ТГТУ.

По теме диссертации опубликовано 14 работ (из них 3 в журналах из перечня ВАК) и 1 методическое пособие, получено 4 патента и 1 положи­тельное решение на выдачу патента РФ.

Диссертация включает введение, пять глав, основные выводы и резуль­таты, список литературы (173 наименования) и приложение. Работа изложена на 159 страницах основного текста, содержит 62 рисунка и 20 таблиц.

**ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ**

1. Разработана научно обоснованная технология синтеза углеродных

наноматериалов методом ГФХО углерода на поверхности металлического катализатора с индукционным нагревом, реализованная при разработке принципиальной схемы организации процесса синтеза УНМ.

1. Сформулирована физическая модель процессов восстановления ок­сидной формы катализатора и формирования наноструктуры, при синтезе УНМ методом ГФХО углерода на поверхности металлического катализатора, использованная при проектировании промышленного оборудования.
2. Разработано лабораторное оборудование и выполнены исследования кинетических особенностей процесса синтеза УНМ методом ГФХО угле­рода на поверхности металлического катализатора с индукционным нагревом (пат. РФ № 78489, 78491). Экспериментально определена зависимость коэф­фициента активности поверхности NiO-MgO катализатора от удельного вы­хода УНМ по катализатору. Установлены максимальная начальная темпера­тура (460 °С) и максимальный удельный объемный расход (0,16 мЗ/с на ки­лограмм катализатора) пропан-бутановой смеси при использова-нии NiO- MgO катализатора, соответствующие состоянию термодинамического запре­та реакции пиролиза и лимитированию стадии масоотдачи, что минимизиру­ет долю неструктурированного углерода.
3. Разработана математическая модель процессов переноса массы и энергии при синтезе УНМ методом ГФХО углерода на поверхности метал­лического катализатора с индукционным нагревом.
4. Разработана методика инженерного расчета и рекомендации по кон­струированию емкостных реакторов синтеза УНМ с индукционным нагре­вом.

Ожидаемый экономический эффект за счет уменьшения себестоимо­сти продукта от реализации разработанной технологии синтеза УНМ состав­ляет 226,7 тыс. руб. в год (в ценах 2007 года).