

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Скичко Евгения Абдулмуталиповна

**Синтез углеродных нанотрубок: исследование,
моделирование, оптимизация, масштабирование, применение**

2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Работа выполнена на кафедре информационных компьютерных технологий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор Кольцова Элеонора Моисеевна, заведующий кафедрой информационных компьютерных технологий ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,
старший научный сотрудник
Бейлина Наталия Юрьевна

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», лаборатория «Физико-химии углей», ведущий научный сотрудник

доктор технических наук,
профессор
Рухов Артём Викторович

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет», заведующий кафедрой «Химия и химическая технология»

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский государственный технический университет»

Защита состоится «23» октября 2025 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.09 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, ауд. 443, конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте: <https://www.muctr.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета РХТУ.2.6.09
Кандидат технических наук, доцент



В.А. Василенко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Обширный научный интерес к углеродным нанотрубкам (УНТ) обоснован рядом их уникальных физических свойств, на порядки превышающих значения свойств аналогичных используемых материалов. В настоящее время активно исследуются возможные области применения УНТ. Одной из перспективных областей применения является использование УНТ в качестве армирующей добавки при изготовлении композиционных материалов (композитов). Благодаря своим выдающимся механическим свойствам (упругость, прочность на растяжение) УНТ могут повысить показатель прочности на изгиб и трещиностойкости керамики. Еще одной перспективной областью применения является изготовление платиновых катодных катализаторов водородовоздушных топливных элементов (ТЭ) на УНТ в качестве носителя. На сегодняшний день платиновые катализаторы на сажах являются единственной каталитической системой, доступной на рынке, но сажи сильно подвержены коррозии, что сокращает срок использования катализатора. По этой причине УНТ рассматриваются как альтернатива сажам.

Эти и многие другие области использования обуславливают запрос на масштабное промышленное производство УНТ. Наиболее экономически выгодным способом производства УНТ является каталитический пиролиз углеродсодержащих газов. Он отличается низкой себестоимостью, т.к. проводится при атмосферном давлении и невысоких температурах, а также простым аппаратным оформлением. Каталитический пиролиз позволяет получать помимо УНТ водород в промышленных объемах, кроме того, при пиролизе отсутствуют выбросы углекислого газа в атмосферу.

Промышленному производству УНТ независимо от способа их получения должны предшествовать лабораторные кинетические исследования, направленные на выяснение кинетических особенностей протекания процесса при выбранных условиях синтеза (катализатор, исходный газ – предшественник углерода, температура и т.д.) с целью определения оптимальных условий синтеза и предполагаемого выхода УНТ. Вид углеродного материала, получаемого при пиролизе (УНТ, УНВ, сажа), его кристаллическая структура, внешний внутренний диаметр, дефектность почти полностью определяются типом используемого катализатора, поэтому исследование и выбор катализатора является одним из важных этапов работы, наряду с исследованием кинетической схемы, разработкой математических моделей и оптимизацией процесса.

Работа выполнялась в соответствии с заданием Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 гг.» ГК № 16.513.11.3039, ГК № 02.513.12.3090.

Степень разработанности темы. Исследованиям свойств, кинетических закономерностей синтеза и механизма роста УНТ посвящено большое количество работ ученых всего мира на протяжении последних тридцати лет. Значительный вклад в понимание механизма и режимов роста УНТ на различных катализаторах внесли Чесноков В.В., Буянов Р.А., Кузнецов В.Л. (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН), Кувшинов Г.Г. (СГУ), Раков Э.Г. (РХТУ им. Д.И. Менделеева), Рухов А.В. и Ткачев А.Г. (ТГТУ), Pirard S.L. (CRIG Liege) и другие.

В научной литературе практически отсутствует информация о значительном влиянии содержания водорода в исходной газовой смеси на выход, скорость роста УНТ и время дезактивации катализатора. Разработанные на текущий момент кинетические схемы синтеза не учитывают роль водорода и не содержат элементарные стадии с его участием. Для синтеза УНТ широко используются вибрационные трубчатые реактора, отсутствует информация по использованию и моделированию шнековых трубчатых реакторов.

Цель работы. Математическое моделирование кинетических закономерностей синтеза УНТ каталитическим пиролизом метановодородных смесей; математическое моделирование и оптимизация режима работы шнекового реактора синтеза УНТ, разработка программного комплекса для решения уравнений созданных математических моделей.

Задачи работы. Для достижения цели работы были поставлены следующие научно-технические задачи:

1. Проведение экспериментальных исследований по подбору катализатора пиролиза, обеспечивающего наибольший выход УНТ.
2. Экспериментальное исследование кинетических закономерностей синтеза УНТ каталитическим пиролизом метановодородных смесей различного состава, изучение влияния температуры и состава исходной газовой смеси, микроскопический и статистический анализ полученных результатов.
3. Построение кинетической схемы пиролиза метановодородных смесей,

математическое моделирование кинетических закономерностей синтеза УНТ.

4. Математическое моделирование синтеза УНТ в шнековом реакторе непрерывного действия и оптимизация режима его работы.

5. Построение технологической схемы пиролиза углеводородов с получением двух целевых продуктов: УНТ, водорода.

6. Применение полученных УНТ в качестве носителя платинового катализатора водородо-воздушного топливного элемента.

7. Применение полученных УНТ в качестве армирующей добавки керамических композитов на основе оксидов алюминия и циркония.

Научная новизна. Выявлены зависимости скорости роста, выхода УНТ, времени дезактивации катализатора в процессе каталитического пиролиза от концентрации водорода в исходной метановодородной смеси и температуры процесса.

Разработан механизм синтеза УНТ, учитывающий выявленное влияние концентрации водорода в исходной газовой смеси. С учетом данного механизма проведено математическое моделирование кинетических закономерностей синтеза УНТ каталитическим пиролизом.

Разработана математическая модель полупромышленного шнекового реактора непрерывного действия, проведена оптимизация режима его работы.

Разработана модель технологической схемы каталитического пиролиза метановодородных смесей с получением УНТ и водорода, включающая блок пиролиза, блок выделения продукционного водорода, блок утилизации тепла пиролиза.

Практическая и теоретическая значимость работы. На основании экспериментальных исследований подобрано соотношение металлов активной фазы катализатора $\text{Fe}:\text{Co} = 3:1$ для обеспечения наибольшего выхода УНТ. Получены результаты, подтверждающие влияние концентрации водорода в исходной газовой смеси на скорость роста, выход УНТ, время дезактивации катализатора. На основе разработанной математической модели пиролиза определен оптимальный режим работы шнекового реактора непрерывного действия, обеспечивающий производительность по УНТ 106 г/ч при пиролизе метановодородной смеси состава: 70% об. CH_4 , 30% об. H_2 , температуре пиролиза 770°C и расходе катализатора 140 мг/мин. Разработан программный комплекс расчета математических моделей на языке программирования Java.

Методология и методы исследования. В рамках проведения экспериментальных исследований использовались методы рентгенофазного анализа – для определения состава синтезированных катализаторов, просвечивающей электронной микроскопии – для изучения морфологии, внешнего и внутреннего диаметров, длины УНТ. В рамках математического моделирования использовались численные методы решения дифференциальных уравнений, алгоритм сканирования и генетический алгоритм для определения кинетических констант математической модели. Моделирование технологической схемы получения УНТ и водорода с расчетом материальных потоков проведено в прикладном пакете Unisim Design.

Экспериментальные исследования были проведены на оборудовании кафедры химической технологии углеродных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева, исследования структуры полученных УНТ методом сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазный анализ образцов катализаторов – на Химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова, исследования методом просвечивающей электронной микроскопии – в университете Анри Пуанкаре (г. Нанси, Франция).

Положения, выносимые на защиту:

Результаты экспериментальных исследований кинетических закономерностей синтеза УНТ каталитическим пиролизом метановодородных смесей переменного состава, подтверждающие возможность значительного увеличения выхода УНТ при варьировании концентрации водорода в исходной газовой смеси.

Кинетическая схема каталитического пиролиза метана, включающая стадии удаления водородом аморфного углерода с лицевой поверхности активных центров катализатора. Теоретическое обоснование роли водорода в процессе каталитического пиролиза метана, поясняющее экстремальный характер зависимости выхода УНТ от концентрации водорода в исходной газовой смеси.

Математическая модель кинетических закономерностей синтеза УНТ каталитическим пиролизом метановодородных смесей. Математическая модель шнекового реактора непрерывного действия. Оптимальный режим работы шнекового реактора для достижения наибольшей производительности по УНТ. Программные модули для расчета математических моделей. Результаты применения УНТ.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов обеспечивается большим объемом экспериментальных данных, корректным

применением методов математического моделирования, проверкой адекватности разработанных математических моделей сопоставлением с результатами экспериментальных исследований.

Апробация работы. Результаты диссертации представлены на международных и всероссийских конференциях, в том числе на: XIX Международном конгрессе химико-технологических процессов CHISA (Чехия, г. Прага, 2010 г.); VIII Европейской конференции в химической технологии «ЕССЕ» (Германия, г. Берлин, 2011 г.); Международной конференции со школой и мастер-классами для молодых ученых «Химическая технология функциональных наноматериалов» (г. Москва, 2017 г.); Международной научно-междисциплинарной конференции GeoConference SGEM (Болгария, г. Албена, 2020 г.); XIII, XVII Международных конгрессах молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ (г. Москва, 2022 и 2024 гг.); IX Международной научно-практической конференции (школе-семинаре) молодых ученых «Прикладная математика и информатика: современные исследования в области естественных и технических наук» (г. Тольятти, 2023 г.); Международной научной мультikonференции ММТТ-37 (г. Минск, 2024 г.).

Личный вклад автора. Автор проводил экспериментальные работы по синтезу и исследованию оксидных катализаторов вида $(\text{Fe}_x\text{Co}_{0,60-x}\text{Al}_{0,40})_2\text{O}_3$, исследования кинетических закономерностей синтеза УНТ при варьировании температуры процесса, количества активной фазы катализатора, состава исходной газовой смеси (под руководством к.х.н., доцента кафедры химической технологии углеродных материалов Ю.В. Гаврилова). Автор проводил статистическую обработку микрофотографий УНТ. Автор разрабатывал математическую модель и кинетическую схему процесса пиролиза метановодородных смесей, проводил моделирование и оптимизацию режима работы шнекового реактора непрерывного действия. Автор разрабатывал модель технологической схемы синтеза УНТ в прикладном пакете, участвовал в исследованиях по применению УНТ. Автор подготовил публикации по теме работы.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 17 печатных работ, из них 3 в журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и/или Scopus, и 5 в журналах, состоящих в перечне ВАК. Получено 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ, 1 свидетельство о государственной регистрации базы данных.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы из 178 наименований и 5 приложений. Общий объем составляет 207 страниц печатного текста, включая 24 таблицы и 63 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражены и обоснованы актуальность, научная новизна и практическая значимость работы. Сформулирована цель работы и основные задачи для достижения поставленной цели.

В первой главе проведен анализ научно-технической литературы. Рассмотрены свойства УНТ и возможные области применения. Описаны основные методы получения УНТ и показано, что каталитический пиролиз углеводородов является наиболее экономически выгодным и легко осуществимым способом. Описаны методики синтеза катализаторов пиролиза. Подробно рассмотрен механизм синтеза УНТ, а также влияние на структуру и выход УНТ различных параметров синтеза, таких как температура пиролиза, состав исходной газовой смеси, состав катализатора, способ приготовления катализатора, доля активной фазы катализатора. Описаны наиболее распространенные кинетические модели синтеза УНТ. Рассмотрены предлагаемые в литературе конструкции реакторов пиролиза для синтеза УНТ. На основании литературного обзора сформулированы задачи диссертационной работы.

Во второй главе приведены результаты экспериментальных исследований по выбору катализатора пиролиза, а также исследования кинетических закономерностей синтеза УНТ. В качестве катализатора взята оксидная система $(\text{Fe}_x\text{Co}_{0,60-x}\text{Al}_{0,40})_2\text{O}_3$, где $0 \leq x \leq 0,60$ (таблица 1).

Таблица 1 - Характеристики УНТ на синтезированных катализаторах

№ п/п	Состав катализатора	Выход УНТ, г/Г _{Кт}	Внешний диаметр УНТ, нм	Внутренний диаметр УНТ, нм	Число слоев	Насып- ная плот- ность УНТ, г/см ³
1	$[\text{Fe}_{0,60}\text{Al}_{0,40}]_2\text{O}_3$	22,4	10-20	2-10	15-20	0,040
2	$[\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,40}]_2\text{O}_3$	31	5-15	2-10	10-17	0,038
3	$[\text{Fe}_{0,30}\text{Co}_{0,30}\text{Al}_{0,40}]_2\text{O}_3$	30,3	10-20	2-15	6-10	0,031
4	$[\text{Fe}_{0,15}\text{Co}_{0,45}\text{Al}_{0,40}]_2\text{O}_3$	30	10-30	5-20	8-25	0,029
5	$[\text{Co}_{0,60}\text{Al}_{0,40}]_2\text{O}_3$	28,13	10-35	5-15	15-30	0,027

Катализаторы получены методом сжигания. Активную фазу составляют железо и кобальт, изначально находящиеся в виде оксидов. Выходы УНТ находятся в пределах 22,4 – 31 г/гКт. Наибольший выход был получен на катализаторе $(\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,40})_2\text{O}_3$ и составил 31 г/гКт. Полученные УНТ имеют 10-17 слоев, внешний и внутренний диаметр составляют 5-15 нм и 2-10 нм соответственно.

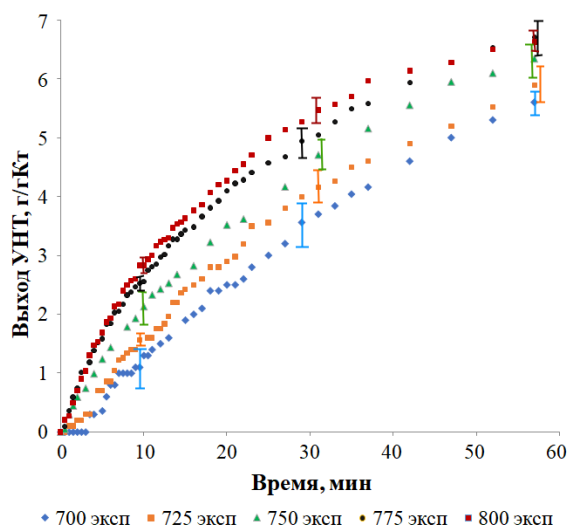


Рисунок 1 - Кинетические кривые синтеза УНТ на катализаторе $[\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,40}]_2\text{O}_3$ при различных температурах пиролиза

Исследования влияния состава исходной метановодородной смеси проводили при температуре 700 °C, катализатор $[\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,40}]_2\text{O}_3$. Суммарный расход газа составлял 450 мл/мин, концентрация водорода менялась от 0 до 60% с шагом в 20% (рисунок 2). При разбавлении метана водородом резко сокращается индукционный период и увеличивается начальная скорость пиролиза. Кроме того, деградация катализатора происходит гораздо медленнее, чем при пиролизе чистого метана. При увеличении

Исследование влияния температуры проводили в диапазоне температур 700 – 800 °C (шаг по температуре 25 °C), навеска катализатора составляла 5 мг (рисунок 1). С повышением температуры увеличивается начальная скорость роста УНТ, уменьшается индукционный период. Статистическая обработка микрофотографий показала, что с увеличением температуры уменьшается разброс по внешним диаметрам УНТ, однако при температуре 800 °C катализатор заметно раньше начинает деградировать, поэтому наибольший выход УНТ может быть получен при 775 °C.

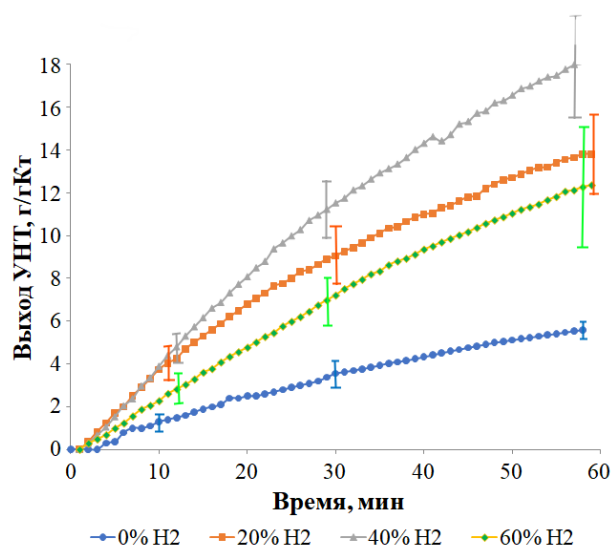


Рисунок 2 – Кинетические кривые синтеза УНТ с варьированием объемного содержания водорода в смеси

содержания водорода до 40% эффект воздействия водорода преобладает над эффектом снижения количества непосредственного источника углерода – метана. При дальнейшем увеличении содержания водорода и, соответственно, уменьшении концентрации метана выход УНТ уменьшается. Продукт пиролиза представлял собой многослойные УНТ внешним диаметром 10-30 нм (рисунок 3).

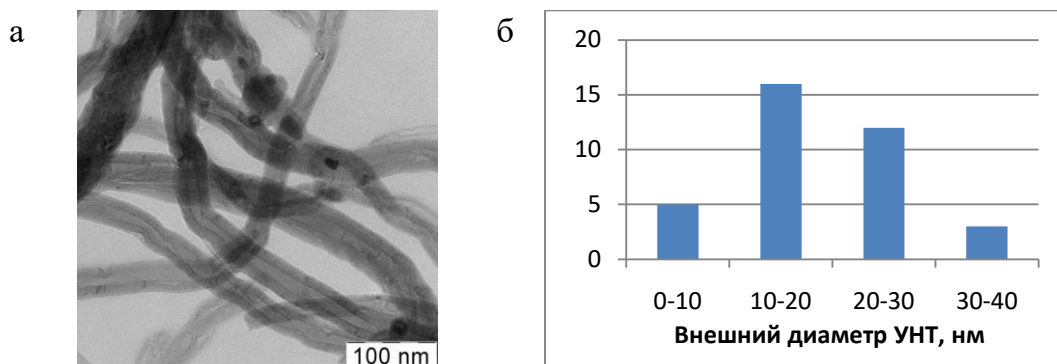


Рисунок 3 – УНТ, полученные пиролизом метановодородной смеси (60% CH_4 , 40% H_2):

а - микрофото УНТ; б – гистограмма распределения УНТ по внешним диаметрам

Таким образом, при разбавлении метана водородом можно достичь увеличения выхода УНТ в 3-4 раза (при содержании водорода 40% об.). По итогам экспериментальных исследований перспективными условиями синтеза УНТ являются: катализатор $[\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,40}]_2\text{O}_3$, температура пиролиза 775°C , содержание водорода в исходной газовой смеси 40% об., позволяющие получить УНТ с внешним диаметром 10-30 нм, выход 18,5 г/гКт.

В третьей главе приведены результаты математического моделирования синтеза УНТ на кинетической установке на основании экспериментальных результатов, полученных в главе 2. В изучаемой системе выделено 2 фазы: сплошная и дисперсная. Сплошную фазу составляют метан, молекулярный и атомарный водород. Химические реакции между компонентами сплошной фазы не рассматриваются. Дисперсная фаза содержит 8 соединений: активные центры катализатора Кт, УНТ, аморфный углерод $[\text{CA-Kt}]$ и промежуточные комплексы на катализаторе $[\text{CH}_3\text{-Kt}]$, $[\text{CH}_2\text{-Kt}]$, $[\text{CH-Kt}]$, $[\text{C-Kt}]$, $[\text{H-Kt}]$. Математическое описание процесса получения УНТ на кинетической установке включает уравнения:

- изменения концентрации компонентов сплошной фазы, учитывающее перемещение среды в реакторе, а также продольную и поперечную диффузию:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + v_1 \frac{\partial C_i}{\partial x} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{D_i}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \quad (1)$$

$$C_i(t=0, x, r) = 0;$$

$$\begin{cases} C_i(x=0, r) = C_i^{ex}(r) \\ \left. \frac{\partial C_i}{\partial x} \right|_{x=l} = 0 \end{cases} \quad \begin{cases} D_i \left. \frac{\partial C_i}{\partial r} \right|_{r=0} = \begin{cases} \sum_{j=1}^{m_2} \nu_j^i \nu_j, & x = l_{ann} / 2 \\ 0, & x \neq l_{ann} / 2 \end{cases} \\ D_i \left. \frac{\partial C_i}{\partial r} \right|_{r=D_{ann}/2} = 0 \end{cases}$$

где t – время; C_i , C_i^{ex} – концентрация i -го компонента сплошной фазы в реакторе и на входе в реактор, соответственно; v_1 – линейная скорость газовой смеси; D_i – коэффициент диффузии i -го компонента газовой фазы; l_{ann} и D_{ann} – длина и диаметр аппарата, соответственно; x и r – продольная и поперечная координаты реактора (начало отсчета по оси x – точка входа питающей газовой смеси в реактор, по оси r – ось реактора); ν_j – скорость j -й поверхностной реакции; ν_j^i – стехиометрический коэффициент i -го компонента сплошной фазы в j -й поверхностной реакции.

- изменения концентраций компонентов дисперсной фазы:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = J_i, \quad (2)$$

$$C_i(t=0) = C_i^0, \quad J_i = \sum_{j=1}^{m_2} \nu_j^i \nu_j$$

где C_i , C_i^0 – концентрация i -го компонента дисперсной фазы, приведенная к единице массы катализатора, в ходе пиролиза и в начальный момент времени, соответственно; $\tilde{J}_i$ – скорость образования или расходования i -го компонента дисперсной фазы по реакциям, протекающим на поверхности катализатора.

Скорость поверхностной реакции определяется по формуле:

$$\nu_j = k_j \prod_{i=1}^{n_2} C_i^{\nu_j^i}, \quad (3)$$

где k_j – константа скорости j -й поверхностной реакции, определяющаяся по уравнению Аррениуса:

$$k_j = k_j^0 \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right), \quad (4)$$

где k_j^0 – предэкспоненциальный множитель; E_j – энергия активации j -й реакции; R – универсальная газовая постоянная.

Разработана кинетическая схема пиролиза метановодородных смесей, подобраны

значения предэкспоненциальных множителей и энергий активации каждой стадии (табл. 2). Стадия (1) – адсорбция метана на активном центре катализатора с образованием поверхностного комплекса $[\text{CH}_3\text{-Kt}]$, стадии (2),(3),(4) – последовательная дегидрогенизация поверхностного соединения $[\text{CH}_3\text{-Kt}]$, стадия (5) включает диффузию атомов углерода сквозь толщу активного центра и встраивание в структуру растущей нанотрубки, стадия (6) – образование аморфного углерода, дезактивирующего активный центр катализатора. Стадия (7) – гидрогазификации аморфного углерода с образованием метана. Стадия (7) не является элементарной и включает в себя последовательное присоединение атомов водорода к атому углерода с образованием молекулы метана. Добавление данной стадии позволило смоделировать экстремальный характер зависимости выхода УНТ от концентрации водорода. Стадии (8)-(9) – стадии адсорбции молекулярного и атомарного водорода на активных центрах катализатора, стадия (10) – это десорбция водорода.

Таблица 2 – Кинетическая схема пиролиза метановодородных смесей

№	Реакции, протекающие на катализаторе	Скорость стадии ν_i	k_j^0	E_j , кДж/моль	k_j 700°С
1	$\text{Kt} + \text{CH}_4 \rightarrow [\text{CH}_3\text{-Kt}] + \text{H}$	$\nu_1 = k_1 C_{\text{Kt}} \overline{C}_{\text{CH}_4}$	$3,82 \cdot 10^{-2}$	65,95	$1,1 \cdot 10^{-5}$
2	$[\text{CH}_3\text{-Kt}] + \text{H} \rightarrow [\text{CH}_2\text{-Kt}] + \text{H}_2$	$\nu_2 = k_2 C_{[\text{CH}_3\text{-Kt}]} \overline{C}_\text{H}$	$1,07 \cdot 10^3$	9,07	350
3	$[\text{CH}_2\text{-Kt}] + \text{H} \rightarrow [\text{CH-Kt}] + \text{H}_2$	$\nu_3 = k_3 C_{[\text{CH}_2\text{-Kt}]} \overline{C}_\text{H}$	$1,07 \cdot 10^3$	9,07	350
4	$[\text{CH-Kt}] + \text{H} \rightarrow [\text{C-Kt}] + \text{H}_2$	$\nu_4 = k_4 C_{[\text{CH-Kt}]} \overline{C}_\text{H}$	$1,07 \cdot 10^3$	9,07	350
5	$[\text{C-Kt}] \rightarrow \text{C}_{\text{НТ}} + \text{Kt}$	$\nu_5 = k_5 C_{[\text{C-Kt}]}$	19,45	5,38	10
6	$[\text{C-Kt}] \rightarrow [\text{C}_\text{А-Kt}]$	$\nu_6 = k_6 C_{[\text{C-Kt}]}$	$4,44 \cdot 10^2$	17,1	53,7
7	$[\text{C}_\text{А-Kt}] + 4\text{H} \rightarrow \text{Kt} + \text{CH}_4$	$\nu_7 = k_7 C_{[\text{C}_\text{А-Kt}]} \overline{C}_\text{H}$	0,38	11,62	0,09
8	$\text{Kt} + \text{H} \rightarrow [\text{H-Kt}]$	$\nu_8 = k_8 C_{\text{Kt}} \overline{C}_\text{H}$	$1,3 \cdot 10^8$	254	$3 \cdot 10^{-6}$
9	$\text{Kt} + \text{H}_2 \rightarrow [\text{H-Kt}] + \text{H}$	$\nu_9 = k_9 C_{\text{Kt}} \overline{C}_{\text{H}_2}$	$3,58 \cdot 10^{-5}$	9,2	$1,2 \cdot 10^{-5}$
10	$[\text{H-Kt}] + \text{H} \rightarrow \text{Kt} + \text{H}_2$	$\nu_{10} = k_{10} C_{[\text{H-Kt}]} \overline{C}_\text{H}$	82,45	61,73	0,04

Сравнение расчетных и экспериментальных кинетических кривых пиролиза приведено на рисунке 4. Средняя относительная ошибка расчета по пяти кинетическим

кривым пиролиза метана составила 4%, по трем кинетическим кривым пиролиза метановодородных смесей – 14%.

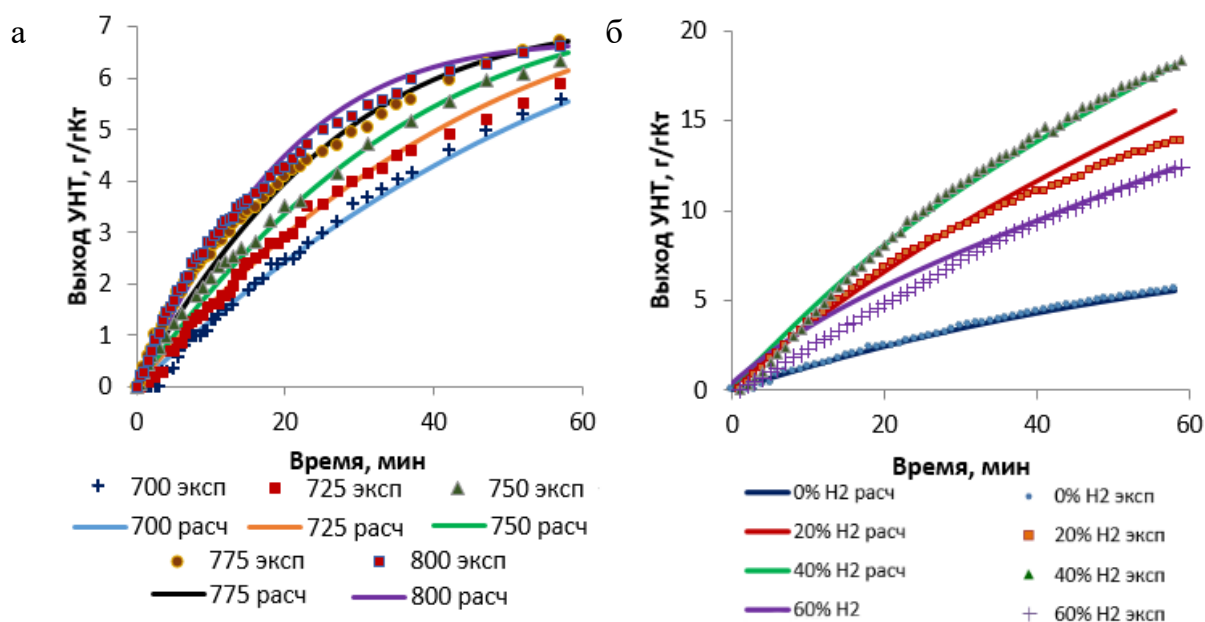


Рисунок 4 - Экспериментальные и расчетные кинетические кривые роста УНТ:

а - пиролиза метана, $T \in [700^{\circ}\text{C} - 800^{\circ}\text{C}]$;

б - пиролиза метановодородных смесей, 700°C , $\text{H}_2 \in [0\% - 60\%]$

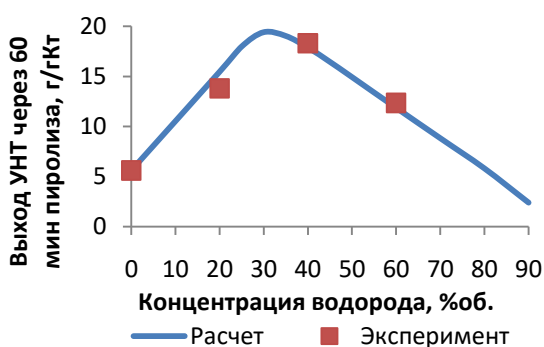


Рисунок 5 – Экспериментальная и расчетная зависимости выхода УНТ через 60 мин пиролиза от концентрации H_2 в исходной газовой смеси

При помощи разработанной математической модели уточнена зависимость выхода УНТ через 60 мин проведения пиролиза от концентрации водорода в исходной газовой смеси (рисунок 5). Согласно прогнозу по результатам математического моделирования, наибольший выход УНТ, равный 19,4 г/гКт, может быть достигнут при концентрации водорода 30%.

На рисунке 6 приведены расчетные кинетические кривые активных центров катализатора, УНТ, аморфного углерода и комплекса $[\text{H-Kt}]$ при различном составе исходной газовой смеси. При пиролизе чистого метана концентрация активных центров падает из-за образования аморфного углерода, дезактивирующего катализатор (рисунок 6.а). При разбавлении метана водородом происходит гидрогазификация аморфного углерода, благодаря чему синтез УНТ происходит на большем количестве активных

центров катализатора (рисунки 6.б, 6.в). При дальнейшем увеличении концентрации водорода катализатор дезактивируется меньше, но выход УНТ падает, так как уменьшается концентрация источника углерода-метана (рисунок 6.г).

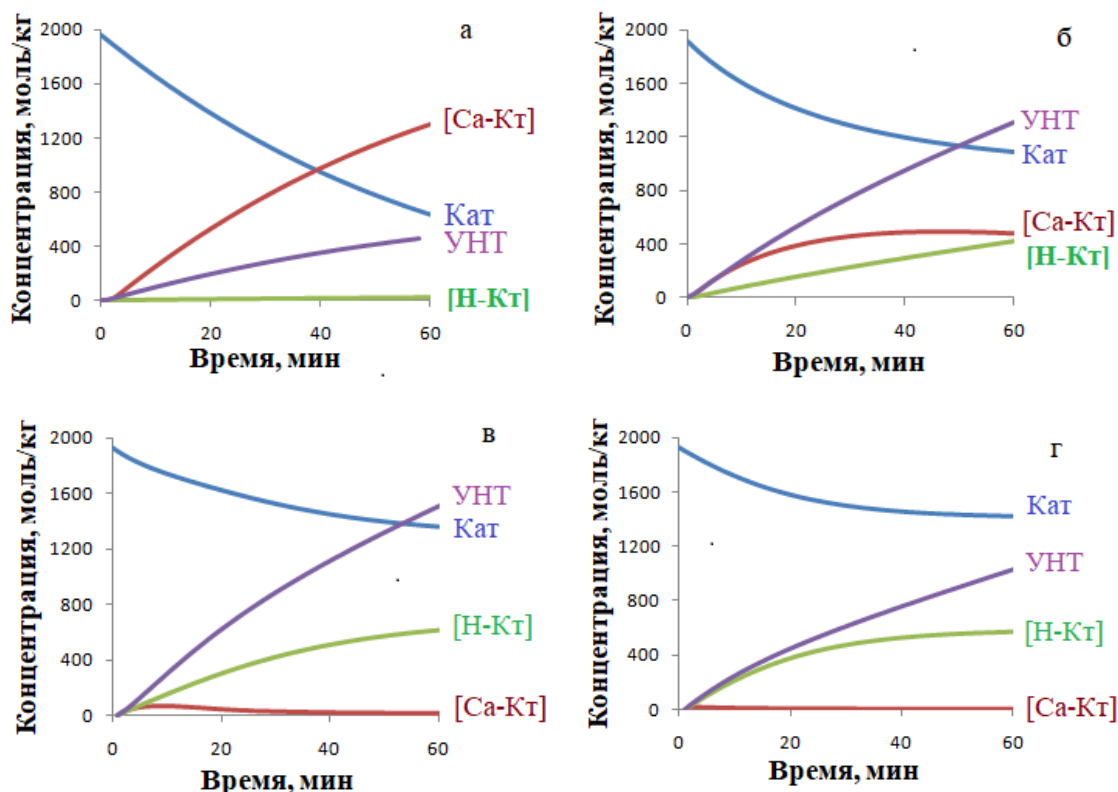


Рисунок 6 - Расчетные кинетические кривые компонентов дисперсной фазы:

а - 100% CH₄, 0% H₂, б - 80% CH₄, 20% H₂, в - 60% CH₄, 40% H₂, г- 40% CH₄, 60% H₂

Четвертая глава посвящена математическому моделированию и оптимизации режима работы шнекового реактора непрерывного действия, а также применению синтезированных УНТ. Шнековый реактор представляет собой трубчатый реактор, в котором перемещение катализатора организовано с помощью шнека. Сплошная и дисперсная фаза движутся противоточно, реакционный канал нагревают с помощью печи. Эксперименты проведены на аналогичном железо-кобальт-алюминиевом катализаторе при температуре 800°C. Производительность реактора по УНТ составила 30 г/ч, по водороду ~100 л/ч при пиролизе метана.

Математическое описание синтеза УНТ в шнековом реакторе непрерывного действия включает уравнения:

- изменения концентрации компонентов сплошной фазы с учетом диффузии и реакций, протекающих на катализаторе:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + v_1 \frac{\partial C_i}{\partial x} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \hat{J}_i, \quad (5)$$

$$C_i(t=0, x) = C_i^0(x); \quad \begin{cases} C_i(x=0) = C_i^{ax} \\ \left. \frac{\partial C_i}{\partial x} \right|_{x=l_{ann}} = 0 \end{cases}$$

где v_1 – линейная скорость сплошной фазы; C_i – концентрация i -го компонента сплошной фазы ($i = 1 \dots 3$); D_i – коэффициент диффузии i -го компонента сплошной фазы; $\hat{J}_i$ – скорость образования или расходования i -го компонента по реакциям, протекающим на поверхности катализатора; t – время; x – продольная координата реактора (начало отсчета для оси x – точка входа сплошной фазы в аппарат).

- изменения концентрации компонентов дисперсной фазы с учетом переноса дисперсной фазы за счет работы шнекового механизма и реакций, протекающих на катализаторе:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} - v_2 \frac{\partial C_i}{\partial x} = J_i \quad (6)$$

$$C_i(t=0, x) = C_i^0(x), \quad C_i(x=l) = C_i^{ex}$$

где C_i – концентрация компонента твердой фазы, приведенная к единице массы катализатора; J_i – скорость образования или расходования i -го компонента дисперсной фазы по реакциям, протекающим на поверхности катализатора; v_2 – линейная скорость движения дисперсной фазы.

- баланса массы катализатора:

$$\frac{\partial m_{Kt}}{\partial t} - v_2 \frac{\partial m_{Kt}}{\partial x} = 0, \quad (7)$$

$$m_{Kt}(t=0, x) = m_{Kt}^0(x), \quad m_{Kt}(x=l) = m_{Kt}^{ex}$$

Дисперсная фаза равномерно распределена по сечению аппарата и движется прямолинейно. Скорость движения дисперсной фазы определяется скоростью вращения шнека по соотношению:

$$v_2 = h \cdot V_{\text{шп}} \quad (8)$$

где h – шаг шнека; $V_{\text{шп}}$ – скорость вращения шнека.

Расчетная производительность реактора по УНТ составила 28,25 г/ч, относительная ошибка расчета – 6%.

Проведена оптимизация шнекового реактора, критерий оптимизации – производительность реактора по УНТ, управляющие параметры – температура, расход катализатора, скорость вращения шнека. Соответственно, задача оптимизации формулируется следующим образом:

$$\Pi(T, G_{\text{Кт}}, V_{\text{вр}}) \rightarrow \max \quad (9)$$

где Π – производительность реактора по УНТ; T – температура; $G_{\text{Кт}}$ – расход катализатора.

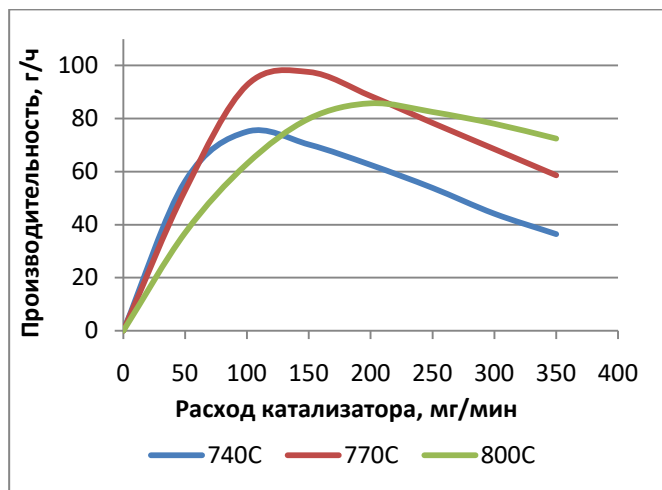


Рисунок 7 – Зависимость производительности реактора от расхода катализатора при различных температурах

С увеличением температуры сдвигаются максимумы производительности в сторону увеличения расхода катализатора (рисунок 7). Максимальная производительность при 770°C имеет наибольшее значение, т.к. при повышении температуры быстрее происходит дезактивация активных центров катализатора. Исследовав влияние каждого управляющего параметра, найден оптимальный режим

работы реактора: температура 770°C, расход катализатора 140 мг/мин, скорость вращения шнека 0,16 об/мин для достижения максимальной производительности реактора по УНТ 106 г/ч.

Пиролиз углеводородов позволяет получить не только УНТ, но и водород, который также является ценным продуктом. В рамках совместного проекта с НИФХИ им. Л.Я. Карпова разработана технологическая схема синтеза УНТ и водорода. Модель технологической схемы каталитического пиролиза метана создана в прикладном пакете, с получением УНТ и метановодородной смеси состава H_2 – 80%, CH_4 – 20% (рисунок 8). Предлагаемая схема состоит из трёх технологических блоков: блока пиролиза природного газа, блока выделения водорода из газообразных продуктов пиролиза и блока утилизации тепла. Источник углерода (метан) подается в шнековый реактор. Образующаяся газовая смесь направляется в котел-утилизатор, а затем в блок короткоциклового адсорбции (КЦА) на разделение. После отделения водорода

углеводороды направляются в камеру сжигания, а водород (чистотой 95 % или более) – на склад. Реакционный блок со шнековым реактором, содержащим один рабочий канал, позволяет получить до 100 л водорода и около 35 г/ч УНТ при пиролизе метана. Для увеличения производительности реактора возможно оформление блока пиролиза в виде нескольких кожухотрубных аппаратов, содержащих несколько реакционных каналов. Технологическая схема рассчитана на блок пиролиза, содержащий одну тысячу каналов с получением УНТ в количестве 35 кг/ч, водород – 100 м³/ч.

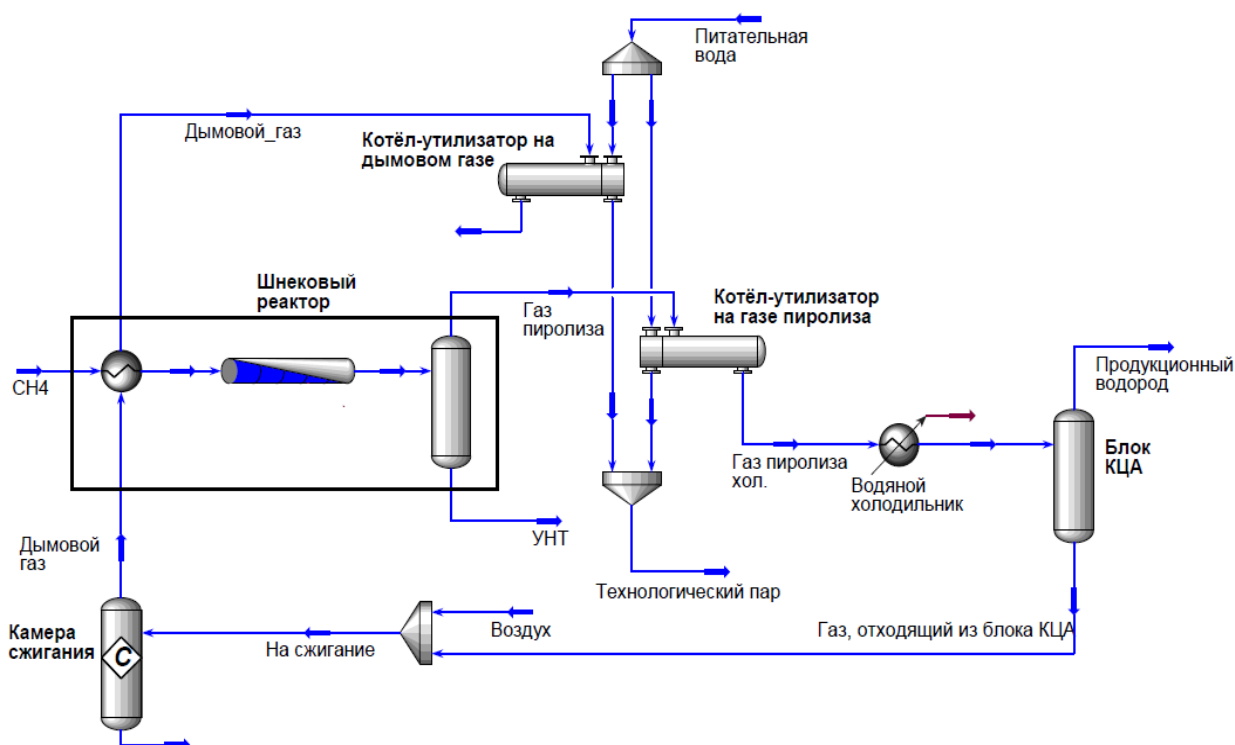


Рисунок 8 – Технологическая схема синтеза УНТ и водорода

УНТ, синтезированные в ходе данной диссертационной работы, были использованы д.х.н. В.А. Богдановской (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН) как носители катодного катализатора PtCoCr водородо-воздушного топливного элемента (ТЭ). Исследована коррозионная устойчивость УНТ в сравнении с сажей ХС72 методом химического воздействия. Количество кислорода (по величине заряда) для ХС72 снижается, а для УНТ несколько увеличивается, что говорит о хорошей коррозионной устойчивости УНТ и перспективности их использования в качестве носителя катодного катализатора. Каталитическая система PtCoCr/УНТ была испытана д.х.н. В.А. Богдановской (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН) в составе активного слоя катода водородо-кислородного ТЭ.

Результаты исследования подтверждают высокую эффективность триметаллической системы PtCoCr/УНТ, т. к. при вдвое меньшем содержании платины ($0,2 \text{ мгPt/см}^2$) ТЭ показывает лучшие характеристики, чем коммерческий катализатор Pt/C с содержанием платины $0,4 \text{ мгPt/см}^2$: объёмная плотность тока больше на 21%, максимальная удельная мощность на 1,2% больше (таблица 3).

Таблица 3 – Характеристики водородо-воздушных ТЭ в зависимости от типа катодного катализатора. МЭБ площадью 25 см^2 , температура 65°C , изб. давление газов – 2 атм

Катализатор	Содержание Pt, мг/см^2	НРЦ, В	$I_{U=0.65}$, А/см^2	$I_{U=0.65}$, А/гPt	P_{max} , мВ/см^2
Pt/C (E-ТЕК)	0,4	0,92-0,95	0,38	950	420
PtCoCr/УНТ	0,2	0,91-0,95	0,46	2300	425

УНТ, синтезированные в ходе данной диссертационной работы, были также использованы в качестве армирующей добавки в керамический композит на основе оксидов алюминия и циркония, стабилизированного оксидом иттрия. Образцы керамики изготовлены методом искрового плазменного спекания при температуре 1600°C . Характеристики полученных образцов сведены в таблицу 4.

Таблица 4 – Характеристики керамического композита $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$, армированного УНТ

Вид и содержание УНТ, %	Открытая пористость, %	Плотность, $\frac{\text{г}}{\text{см}^3}$	Микротвердость, ГПа	Прочность на изгиб, МПа	Трещиностойкость, $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$
0,5%, жесткое окисление	0	4,6	16,8	872	5,8
1 % жесткое окисление	0	4,78	17,1	612	7,3
1%, мягкое окисление	0,12	4,692	17,7	998-1031	6,2

Механические характеристики композита на основе оксида алюминия, армированного УНТ автора работы, соответствуют мировому уровню либо превышают его.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены экспериментальные исследования и разработана математическая модель кинетических закономерностей синтеза УНТ каталитическим пиролизом метановодородных смесей. Разработана математическая модель шнекового реактора синтеза УНТ непрерывного действия, найден оптимальный режим его работы. Изучены возможности применения синтезированных УНТ.

Диссертационная работа рекомендуется для изучения и дальнейшего использования результатов в университетах и предприятиях, занимающихся производством УНТ, керамических композитов, армированных УНТ, а также ТЭ с катодными катализаторами с УНТ в качестве носителя.

Выводы:

1. Синтезированы катализаторы пиролиза углеводородов, представляющие собой оксидную систему $(\text{Fe}_x\text{Co}_{0,60-x}\text{Al}_{0,40})_2\text{O}_3$, где $0 \leq x \leq 0,60$. Определено соотношение металлов активной фазы катализатора $\text{Fe}:\text{Co} = 3:1$ для обеспечения наибольшего выхода УНТ.

2. С помощью ПЭМ-микроскопии установлено, что полученный углеродный продукт представляет собой преимущественно МНТ с внешним и внутренним диаметром 5-30 нм, 2-23 нм соответственно.

3. Экспериментальные исследования кинетических закономерностей синтеза УНТ при варьировании температуры процесса и концентрации водорода в исходной метановодородной смеси показали, что при разбавлении метана водородом можно достичь увеличения выхода УНТ в 3-4 раза (при содержании метана 60% об., водорода 40% об.).

4. Разработана математическая модель кинетических закономерностей синтеза УНТ. Разработана кинетическая схема пиролиза метановодородных смесей, учитывающая стадии механизма карбидного цикла, а также стадию гидрогазификации аморфного углерода с активных центров катализатора. Определены оптимальные условия синтеза УНТ на кинетической лабораторной установке для достижения максимального выхода УНТ 19,4 г/гКт: катализатор $[\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,40}]_2\text{O}_3$, температура пиролиза 775°C , содержание водорода в исходной газовой смеси 30% об.

5. Разработана математическая модель и проведена оптимизация режима работы шнекового реактора по производительности по УНТ. Определены оптимальные условия

проведения пиролиза: температура 770°C, расход катализатора 140 мг/мин, скорость вращения шнека 0,16 об/мин для достижения максимальной производительности реактора по УНТ 106 г/ч.

6. В прикладном пакете построена модель технологической схемы производства двух целевых продуктов: УНТ и водорода, включающая стадии синтеза УНТ и водорода в шнековом реакторе, утилизации тепла газов пиролиза, выделения водорода. Схема рассчитана на производительность по УНТ 35 кг/ч.

7. Синтезированные УНТ продемонстрировали значительно лучшие характеристики по коррозионной устойчивости, чем турбостратный углерод: после 100 ч коррозионного тестирования методом химического воздействия количество кислорода (по величине заряда) для XC72 снижается, а для УНТ несколько увеличивается. Характеристики ТЭ с каталитической системой PtCoCr/УНТ превышают характеристики ТЭ с коммерческим моноплатиновым катализатором.

8. Характеристики керамического композита на основе оксидов алюминия, циркония, стабилизированного оксидом иттрия и армированного УНТ, полученными в ходе данной диссертационной работы, соответствуют характеристикам мировых аналогов, либо превышают их.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Skichko E.A. Physico-chemical properties of carbon nanotubes as supports for cathode catalysts of fuel cells. Surface structure and corrosion resistance / V.A. Bogdanovskaya, G.V. Zhutayeva, M.V. Radina, L.P. Kazanskii, M.R. Tarasevich, E.M. Koltsova, **E.A. Skichko** [et al.] // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2016. – Vol. 52, No. 1. – P. 45-54. – DOI 10.1134/S2070205116010068. (**Scopus, Web of Science**)
2. Скичко Е.А. Разработка программного комплекса для моделирования кинетики синтеза и структуры углеродных нанотрубок, нановолокон / **Е.А. Скичко**, К.В. Кручинин, Э.Г. Раков, Э.М. Кольцова // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2012. – Т. 55, № 2. – С. 93-97. (**Scopus, Web of Science, Chemical Abstracts**)
3. Skichko E.A. Mathematical modelling of the process of spark plasma sintering of a ceramic material composite Al₂O₃ - ZrO₂ - Y₂O₃, modified by carbon nanotubes / N.V. Mamonova, E.M. Koltsova, **E.A. Skichko** [et al.] // Chemical Engineering Transactions. – 2018. – Vol. 70. – P. 1759-1764. – DOI 10.3303/CET1870294. (**Scopus**)

4. Скичко Е.А. Углеродные нанотрубки - перспективные носители для синтеза катодных катализаторов PtCoCr / В.А. Богдановская, М.В. Радина, О.В. Лозовая, М.Р. Тарасевич, А.В. Кузов, Э.М. Кольцова, **Е.А. Скичко** // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – 2012. – № 2(106). – С. 91-106. **(Chemical Abstracts)**
5. Скичко Е.А. Экспериментальное исследование кинетических закономерностей синтеза углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом газовых смесей переменного состава / **Е.А. Скичко**, Д.А. Ломакин, Ю.В. Гаврилов, Э.М. Кольцова // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 3-2. – С. 414-418. **(РИНЦ)**
6. Абубакарова Е.А. Разработка новой технологии получения углеродных нанотрубок и чистого водорода путем каталитического пиролиза углеводородного сырья в реакторе непрерывного действия / Э.М. Кольцова, Ю.В. Гаврилов, Н.Г. Дигуров, В.В. Скудин, Ю.П. Байчток, **Е.А. Абубакарова** [и др.] // Современные наукоемкие технологии. – 2010. – № 7. – С. 141-146. **(РИНЦ)**
7. Скичко Е.А. Моделирование и оптимизация шнекового реактора синтеза углеродных нанотрубок / **Е.А. Скичко**, Е.А. Миронова, Э.М. Кольцова // Математические методы в технологиях и технике. – 2024. – № 12-2. – С. 17-21. **(РИНЦ)**
8. Skitchko E.A. Carbon nanotubes for reinforcement ceramic - matrix nanocomposites: synthesis, modeling, optimization / E.M. Koltsova, **E.A. Skitchko**, E.A. Poriyseva, A.V. Zhensa // International Journal of Applied and Fundamental Research. – 2014. – No. 2. – P. 36.
9. Скичко Е.А. Математическое моделирование кинетических закономерностей синтеза углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом углеводородных смесей переменного состава / Э.М. Кольцова, **Е.А. Скичко**, Е.А. Порысева, А.В. Женса // Евразийский союз ученых. – 2014. – № 6-3. – С. 55-57. **(РИНЦ)**
10. Skichko E. Synthesis of carbon nanotubes by chemical vapor deposition of CH₄/H₂ mixtures: experimental study and Computer modeling / **E. Skichko**, E. Koltsova, A. Shaneva // 20th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2020, Albena, Bulgaria, 18–24 August 2020. – Vol. 6.1. – P. 133-140. – DOI 10.5593/sgem2020/6.1/s24.018.
11. Наунг Т.С. Математическое моделирование синтеза углеродных нанотрубок в

горизонтальном трубчатом реакторе непрерывного действия / Т.С. Наунг, **Е.А. Скичко** // Прикладная математика и информатика: современные исследования в области естественных и технических наук: Сборник материалов IX Международной научно-практической конференции (школы-семинара) молодых ученых, Тольятти, 18–20 апреля 2023 года. – Тольятти: Тольяттинский государственный университет, 2023. – С. 165-169.

12. Скичко Е.А. Моделирование кинетики синтеза углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом метановодородных газовых смесей переменного состава / **Е.А. Скичко**, Э.М. Кольцова // Химическая технология функциональных наноматериалов: Сборник материалов международной конференции со школой и мастер-классами для молодых ученых, Москва, 30 ноября – 01 декабря 2017 года / под ред. Е. В. Юртова. – Москва: Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. – С. 248-250.

13. Skichko E.A. Simulation of carbon nanotube, nanofiber synthesis in methane catalytic decomposition process / **E.A. Skichko**, E.M. Koltsova // 8th ECCE together with ProcessNet-Annual Meeting and 1st ECAB together with 29th DECHEMA Biotechnology Annual Meeting, 2011, Berlin, Germany. (http://www.ecce2011.de/ECCE/Congress+Planner/Datei_Handler-tagung-535-file-2550-p-108.html; дата обращения: 03.03.2025) (устный доклад).

14. Cellular automata for simulation of carbon nanotubes', nanofibers' growth and formation in methane decomposition catalytic process / E.M. Koltsova, **E.A. Skichko**, A.V. Zhensa [et al.] // Proc. Internat. Congress "CHISA 2010, 19th International Congress of Chemical and Process Engineering". CZ, 2010. - V.3. - P. 1163. 7th European Congress of Chemical Engineering 7. 19th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2010, 28 August – 1 September 2010, Prague, Czech Republic. Summaries 3. Hydrodynamic process and system engineering. – Pp. 1162-1163.

15. Скичко Е.А. Математическое моделирование шнекового реактора синтеза углеродных нанотрубок / **Е.А. Скичко**, Е.А. Миронова, Э.М. Кольцова // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38, № 9(288). – С. 83-85.

16. Скичко Е.А. Математическое моделирование синтеза углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом метановодородных газовых смесей / **Е.А. Скичко**, Э.М. Кольцова // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36, № 11(260). – С.

106-107.

17. Скичко Е.А. Экспериментальное исследование синтеза углеродных нанотрубок на железо-кобальт-алюминиевых катализаторах / **Е.А. Скичко**, Д.А. Ломакин, Ю.В. Гаврилов, Э.М. Кольцова // Успехи в химии и химической технологии. – 2011. – Т. 25, № 1(117). – С. 76-80.

СВИДЕТЕЛЬСТВА О РЕГИСТРАЦИИ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ

1. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2010613353 Российская Федерация. Программное обеспечение для моделирования роста и образования углеродных нанотрубок, нановолокон в термохимических процессах («КА_Nano») : № 2010611749 : заявл. 06.04.2010 : опубл. 21.05.2010 / Э.М. Кольцова, **Е.А. Абубакарова** ; заявитель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева).

2. Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2010620487 Российская Федерация. База данных в области углеродных нанотрубок и композитов на их основе («I.S. Nanotube») : № 2010620355 : заявл. 08.07.2010 : опубл. 07.09.2010 / Ф.В. Бацелев, А.С. Егоркин, А.В. Женса, Э.М. Кольцова, Е.А. Порысева, Чан Хыу Кве, **Е.А. Абубакарова** ; заявитель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева).