

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН ИЗ ГАЗА ЭЛЕКТРОКРЕКИНГА ОРГАНИЧЕСКОГО СЫРЬЯ В РЕАКТОРЕ «ССЫПНОГО ТИПА»

А.И. Николаев, доцент

кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива

им. А.Н. Башкирова МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

*Автор для переписки, e-mail: nicolaevai@mail.ru

Показано, что реактор «ссыпного типа», предложенный для получения углеродных нановолокон (УНВ) из монооксида углерода, может быть использован для получения УНВ из газа электрокрекинга органического сырья без изменения формы реакционной ячейки. Используя макрокинетические особенности протекания топочимической реакции разложения углеводородов, можно обеспечить бесперебойную длительную работу реактора и получение продукта с заранее заданными свойствами.

Ключевые слова: реактор «ссыпного типа», углеродные нановолокна, газ электрокрекинга.

В научно-технической литературе объемно-пространственные структуры углерода, образующиеся на поверхности металла при его контакте с монооксидом углерода, углеводородами, называются углеродными нановолокнами (УНВ).

Существует несколько способов получения углеродных нановолокон: испарение графита в электрической дуге, диспропорционирование монооксида углерода и термокаталитическое разложение углеводородов. Последний способ считается наиболее перспективным и имеет большое число вариантов по исполнению.

В работе [1] получение УНВ предлагалось осуществлять в реакторе, конструкция которого предусматривала барботаж углеводородного газа через расплав солей металлов и находящийся в нем катализатор. Такой способ получения УНВ характеризуется высокими энергозатратами на его проведение и необходимостью решения проблемы, связанной с извлечением продукта из реакционной среды.

Использование для получения УНВ аппаратов с кипящим слоем [2] позволяло решить проблему удаления образующегося продукта из реакционной зоны реактора. Достоинством аппаратов являлось то, что они позволили организовать постоянную компенсацию потерь катализатора, что увеличило время безостановочной работы реактора. В то же время аппараты с кипящим слоем имеют существенные недостат-

ки, к которым можно отнести сложную систему отбора целевого продукта, что обусловлено выводом из реактора УНВ совместно с исходным катализатором, а также их уносом газовым потоком. Кроме того, нельзя исключить возможность нарушения целостности формы УНВ из-за их взаимодействия с поверхностью стенок реактора, что не может не отражаться на характеристиках образующегося продукта.

В качестве реакционного устройства для получения УНВ рассматривались печи, предназначенные для получения сажистого железа [3]. Одним из существенных недостатков конструкций этих печей являлось то, что газ проходит над слоем катализатора, тем самым создается минимальная площадь их контакта и, как следствие этого, выход УНВ за проход невысок.

Отмеченные недостатки отсутствуют у реактора «ссыпного типа», схема которого представлена на рис. 1, а принципы работы аппарата изложены в работах [4].

Реактор «ссыпного типа» разрабатывался для получения УНВ из монооксида углерода, и при его замене на газ электрокрекинга органического сырья [5] необходимо усовершенствовать конструкцию реакционной ячейки реактора, поскольку в процессе образования УНВ происходит существенное увеличение объема твердой фазы. В таблице представлены данные о влиянии конструкции реакционной ячейки на бесперебойную работу реактора.

Влияние угла наклона боковой грани конуса реакционной ячейки на время бесперебойной работы реактора

Конструкция реакционной ячейки	Время до полной забивки катализаторного слоя, ч
Цилиндр	9
Усеченный перевернутый конус с α , град.	12
от 5° до 15°	
от 20° до 45°	Забивка не наблюдалась

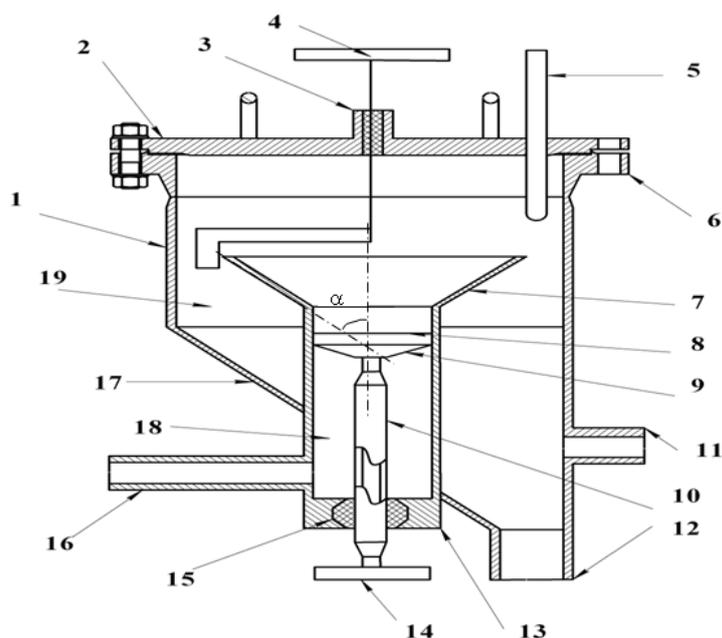


Рис. 1. Схема реактора «ссыпного типа»:

1 – корпус реактора; 2 – крышка реактора; 3 – штуцер для скребка; 4 – скребок; 5 – карман для термопары; 6 – фланцы; 7 – реакционная ячейка; 8 – поршень; 9 – ложное дно; 10 – шток; 11 – штуцер ввода исходного газа; 12 – штуцер вывода УНВ; 13 – механизм подъема штока; 14 – вороток; 15 – сальник; 16 – штуцер отвода газообразных продуктов; 17 – коническое днище реактора; 18 – газоход; 19 – ссыпное пространство; α – угол наклона боковой грани конуса к его оси.

Видно, что цилиндрическая форма реакционной ячейки, а также ячейка с углом наклона боковой грани конуса к его оси до 15° не обеспечивает бесперебойную работу реактора. Начиная с $\alpha \sim 20^\circ$, не наблюдалась забивка катализатора, приводящая к аварийной остановке работы аппарата. Использование ячейки с α больше 45° нецелесообразно, так как приводит к увеличению размеров реактора «ссыпного типа».

Следует отметить, что реактор «ссыпного типа» дает возможность совместить процесс получения углеродных нановолокон и сепарацию образующихся продуктов, а это позволяет упростить технологию получения УНВ. Варьируя скорость подачи катализатора в зону синтеза, при одних и тех же условиях проведения процесса (температура, объемная скорость подачи газа, состав газа) можно получать продукт с различными характеристиками.

При получении УНВ важное значение имеет макрокинетика процесса. Неравномерность развития топомимической реакции разложения ацетилена определяет не только разницу в количестве образовавшегося углерода по слоям катализатора, но и в содержании металла в УНВ.

На рис. 2 представлена зависимость скорости образования УНВ на катализаторе Fe_2O_3 от времени, полученная при температуре 400°C и объемной скорости подачи газа 1600 ч^{-1} . В качестве сырья использовали газ электрокрекинга дизельной фракции, содержащий (% об.): водорода 55.4, ацетилена 17.5 и углеводородов $\text{C}_1\text{--C}_4$ 27.1.

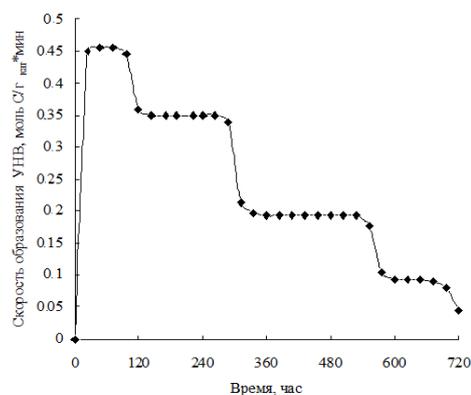


Рис. 2. Изменение скорости образования УНВ во времени (условия см. в тексте).

Видно, что при увеличении времени происходит ступенчатое снижение скорости образования УНВ. Такой характер изменения скорости образования УНВ во времени может быть объяснен с помощью модели «послойной работы катализатора» [6]. Кроме того, с возрастанием времени происходит снижение количества катализатора, находящегося в реакционной зоне, и минеральной составляющей в образующемся продукте. Так, концентрация металла в УНВ уменьшалась с $\sim 60\%$ мас. при времени синтеза 120 мин до $\sim 5\%$ мас. при времени синтеза 720 мин.

Согласно модели «послойной работы катализатора», причиной прекращения работы реактора является исчерпывание в реакционной ячейке катализатора. Для продолжительной работы реактора необходимо обеспечить подачу катализатора в реакционную ячейку в коли-

честве, эквивалентном его количеству, вовлекаемому в УНВ. Конструкция реактора «сыпного типа» позволяет это осуществить.

На рис. 3 представлена зависимость содержания металла в реакционной ячейке от времени.

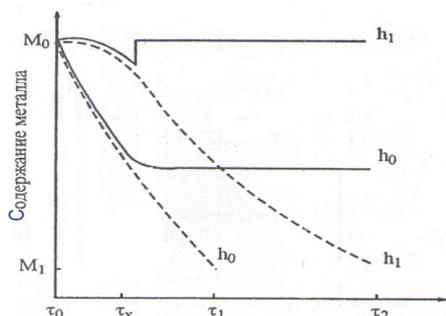


Рис. 3. Изменение содержания металла в реакционной ячейке во времени:

M_0 и M_1 — исходное и минимальное содержание металла; h_0 и h_1 — верхний и нижний уровень реакционной ячейки; τ_0 — время начала получения УНВ; τ_1 и τ_2 — время прекращения получения УНВ в верхнем и нижнем слоях катализатора; τ_x — время подачи катализатора.

Видно, что в результате подачи катализатора в реакционную ячейку для компенсации его потери происходит стабилизация количества металла. Это позволяет получать продукт с неизменными характеристиками (при постоянных условиях процесса) в течение всего периода работы реактора. Так, при температуре 300°C и объемной скорости подачи газа электрокрекинга 2500 ч⁻¹ при времени синтеза 240, 360 или 600 мин получены УНВ со следующими характеристиками: содержание металла 26% мас., адсорбционная поверхность 110 м²/г.

Таким образом, реактор «сыпного типа», предложенный для получения УНВ из монооксида углерода, может быть использован для получения УНВ из газа электрокрекинга органического сырья без изменения формы реакционной ячейки. Используя макрокинетические особенности протекания топочимической реакции разложения углеводородов можно обеспечить бесперебойную длительную работу реактора и получить продукт с заранее заданными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Пат. 4.216.194 US, МПК С 07С 1/04, С 09С 1/48. Method of producing methane and carbon / Robert B. R. № 459,622 ; заявл. 10.04.1974 ; опубл. 06.11.1975. 8 с.
2. Заявка 58-29862 Япония, МПК С 09 С 1/48. Получение газовой сажи / Такэути Цутому, Ниси Минэо, Такаиси Йоити, Исиду Мокото // РЖХ. 1984. 10Т231П.
3. Рукин Б.В., Острик Н.П., Дзенадзе Ж.И. Сажистое железо. М.: Металлургия, 1986. 103 с.
4. Печуро Н.С., Французов В.К. Получение волокнистого углерода из СО-содержащих газов. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1989. Вып. 4.
5. Хусейн Али Сами Исмайл, Абу Даниэль, Филимонов А.С., Николаев А.И., Пешнев Б.В. Возможные пути использования продуктов электрокрекинга // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 4. С. 23–27.
6. Пешнев Б.В. Технология получения высокоадсорбционных материалов на основе углеродных нановолокон : дис. ... д-ра техн. наук. Москва, 2007. 288 с.

PRODUCTION OF CARBON NANOFIBERS FROM ORGANIC RAW MATERIALS ELECTROCRACKING GAS IN THE “BULK TYPE” REACTOR

A.I. Nikolaev[@]

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[@] Corresponding author e-mail: nicolaevai@mail.ru

It is shown that the “bulk type” reactor proposed for obtaining carbon nanofibers from carbon monoxide can be used to obtain carbon nanofibers from organic raw materials electrocracking gas without changing the shape of the reaction cell. The “bulk type” reactor allows to combine the process of obtaining carbon nanofibers and separation of the formed products, and this allows to simplify the technology of carbon nanofibers. Varying the speed of the introduction of the catalyst in the synthesis zone under the same process conditions (temperature, volumetric gas flow rate, the composition of the gas) enables to obtain products with different characteristics. Using the macrokinetics peculiarities of topochemical reactions of hydrocarbons decomposition it is possible to provide uninterrupted continued operation of the reactor and the obtaining of a product with the desired properties.

Keywords: “bulk type” reactor, carbon nanofibers, electrocracking gas.