

## ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УПРАВЛЕНИЯ СИНТЕЗОМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН

В.В. Бурляев<sup>1</sup>, профессор, Е.В. Бурляева<sup>1\*</sup>, профессор,

А.И. Николаев<sup>2</sup>, доцент, В.Б. Пешнев<sup>2</sup>, профессор,

С.В. Разливинская<sup>1</sup>, доцент

<sup>1</sup>кафедра Информационных технологий,

<sup>2</sup>кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива  
им. А.Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

\*Автор для переписки, e-mail: lenbur@ya.ru

**П**редставлены взаимосвязи между направлениями использования, свойствами углеродных нановолокон и условиями их синтеза. Приведены результаты функционального моделирования технологических процессов и процессов управления синтезом углеродных нановолокон.

**Ключевые слова:** функциональное моделирование, лекарственные препараты на основе растительного сырья.

### Введение

Одним из наиболее перспективных компонентов, используемых при создании новых материалов и энерго- и ресурсосберегающих технологий, являются углеродные нановолокна (УНВ). Их рассматривают как усиливающие и функциональные наполнители композитов, катализаторы и носители катализаторов, сорбенты и аккумуляторы водорода для топливных систем двигателей внутреннего сгорания, компоненты (эмиттеры, источники автоэлектронной эмиссии) электронных приборов нового поколения [1].

В зависимости от направления использования создают УНВ с различными физико-химическими свойствами. Взаимосвязь направлений использования УНВ с их свойствами и характеристиками схематично представлена на рис. 1. Прямые зависимости показаны на рис. 1 сплошными линиями, обратные зависимости – пунктирными линиями.

Так, например, если УНВ предполагается использовать в качестве усиливающего наполнителя композитов, важны их удельная адсорбционная поверхность и прочность, которые, в свою очередь, определяются диаметром УНВ, плотностью их углеродной составляющей, степенью графитации углерода и содержанием катализатора.

Среди способов синтеза УНВ можно выделить две большие группы [2]:

- возгонка углеродных материалов в присутствии катализатора с последующей сублимацией нанотрубок,
- химическое осаждение из газовой фазы на каталитическую поверхность.

Второй вариант считается более предпочтительным. В качестве сырья в этом случае используют оксид углерода, насыщенные и ненасыщенные углеводороды, гетероатомные соединения, их смеси, в том числе с водородом, CO<sub>2</sub>,

инертными газами [1]. Синтез УНВ возможен также из технологических газов [3], в том числе, образующихся в процессах электрокрекинга [4]. Использование газа электрокрекинга для синтеза УНВ представляется перспективным направлением, так как этот метод позволяет организовать утилизацию жидких органических отходов химических и нефтеперерабатывающих производств с получением ценных продуктов и полупродуктов [5]. Таким образом, одновременно решаются задачи повышения глубины переработки нефти и квалифицированного использования отходов.

### Цель функционального моделирования

Одним из условий эффективного управления получением УНВ с заданными свойствами является формализованное, лаконичное, удобное для восприятия и анализа представление технологических процессов и процессов управления. Одним из современных методов формализованного описания процессов является методология функционального моделирования, стандартизованная в РФ [6]. Нами предложено применение этой же методологии для совместного описания технологических процессов и процессов управления [7]. Проведение функционального моделирования с последовательной декомпозицией отдельных процессов позволяет четко регламентировать выполняемые действия, используемые материалы и требования к ним, технологическое оборудование, а также выбор управляющих параметров [8].

Функциональное моделирование управления синтезом УНВ предполагает последовательное осуществление следующих этапов:

- вербальное описание технологических процессов;
- установление зависимостей между свойствами УНВ и условиями их синтеза, выявление управляющих параметров;

• последовательная декомпозиция «от общего к частному» технологических процессов и процессов управления.

Далее описаны результаты, полученные на каждом из этих этапов.

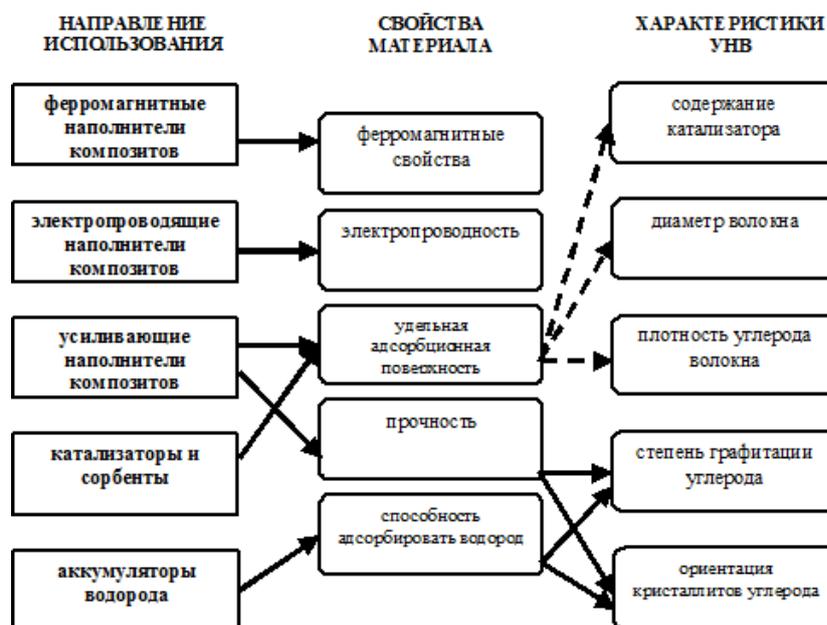


Рис. 1. Взаимосвязь направлений использования, свойств и характеристик УНВ (пунктир – обратная зависимость).

### Вербальное описание технологии получения УНВ

Технология синтеза УНВ с заданными характеристиками из газов электрокрекинга включает в себя следующие этапы:

1. Анализ состава жидких органических отходов.

Необходимость определения состава отходов связана, прежде всего, с тем, что концентрация ацетилена в газах электрокрекинга углеводородов разных классов соединений существенно различается. Кроме того, при наличии в составе отходов гетероатомных соединений в газах электрокрекинга могут появиться оксиды углерода, хлористый и цианистый водород, аммиак [9]. При образовании последних возникает необходимость в дополнительной стадии очистки газа электрокрекинга.

2. Электрокрекинг.

Основными продуктами электрокрекинга являются газ и дисперсный углерод (сажа). Сажа с адсорбированными на ее поверхности высокомолекулярными продуктами реакций уплотнения образует в реакционной зоне суспензию. Суспензия дисперсного углерода в среде жидких углеводородов существенно влияет на безопасное протекание процесса, поэтому необходима постоянная циркуляция жидкой фазы с промежуточной фильтрацией. При фильтрации из жидкой фазы выделяется дисперсный углерод с адсорбированными продуктами реакций уплотнения, а более легкие углеводороды компаундируются с исходным сырьем и воз-

вращаются на стадию крекинга. Регулируя кратность циркуляции, можно варьировать состав жидкой фазы, поступающей на разложение, и регулировать состав образующегося газа.

3. Анализ состава газа электрокрекинга.

Этот этап необходим для определения кратности циркуляции жидкой фазы на стадии электрокрекинга. Кроме того, компаундируя газ электрокрекинга с водородом, образующимся при синтезе УНВ из углеводородов, можно варьировать концентрацию ацетилена в сырьевом газе, меняя этим условия протекания процесса и характеристики образующегося продукта.

4. Синтез УНВ.

Технология синтеза УНВ из газа электрокрекинга включает операции нагрева газа до заданной температуры, подачу газа и катализатора в реактор и проведение синтеза, разделение твердых и газообразных продуктов, отделение УНВ от непрореагировавшего катализатора.

Для синтеза УНВ предлагается много различных типов реакционных устройств, но все их можно объединить в три группы:

- реакторы с псевдооживленным слоем катализатора,
- реакторы, в которых реализуется прямая подача газа и катализатора,
- реакторы с фильтрацией газа через объем катализатора или их противоточным движением.

Один из первых способов синтеза УНВ в реакторе кипящего слоя запатентован в работе

[10]. Он предполагал синтез УНВ из монооксида углерода, образующегося при газификации угля, на высокодисперсных (размер частиц  $0,01 \div 100$  мкм) катализаторах на основе железа, кобальта и никеля. Недостатками процесса являются большой пылеунос; сложность поддержания гидродинамического режима, т.к. в процессе синтеза изменяются объем, масса и плотность твердой фазы; необходимость отделения продукта от унесенного катализатора. Кроме того, возможности варьирования содержания катализаторной составляющей в волокне крайне ограничены, а при проведении процесса в кипящем слое скорость роста волокон велика, что приводит преимущественной ориентации кристаллитов углерода вдоль оси волокна. Аналогичные недостатки характерны и для реакторов с падающим катализатором или виброоживленным слоем.

Вращающиеся реакторы, реакторы, снабженные шнеком или транспортерной лентой [11], предполагают прямоточную подачу катализатора и реагента. Такие конструкции позволяют варьировать содержание катализаторной составляющей в волокне и ориентацию кристаллитов углерода относительно оси волокна, но в них не решается вопрос полного разделения продукта и катализатора, а также сохраняется возможность уноса части УНВ с газовым потоком.

Всех перечисленных недостатков, в основном, лишен реактор ссыпного типа [12]. Его конструкция предполагает размещение катализатора в реакционной ячейке, через которую проходит газовый поток. Газ фильтруется через слой катализатора, образуя УНВ. Реакция протекает только на первых, по ходу газа, слоях катализатора. На нижележащие слои поступает газовая смесь с низким содержанием активного компонента (ацетилена, монооксида углерода) и образования УНВ не происходит. Проходя через ложное дно реакционной ячейки, газ, не содержащий ни унесенных УНВ, ни катализатора, направляется в систему рекуперации тепла.

УНВ, образующиеся на первых, по ходу газа, слоях катализатора, формируют над слоем катализатора своеобразную «шапку», которая удаляется с поверхности реакционной ячейки скребком. Вместе с УНВ при этом из реакционной ячейки эвакуируется и часть катализатора, вовлеченная в волокно. Для компенсации «уноса» катализатора предусмотрена его «подпитка» из шахты, расположенной под реакционной ячейкой. Таким образом, в реакторе организуется противоточное движение катализатора и газа и образуется псевдостационарная реакционная зона.

Содержание катализаторной составляющей в волокне зависит от расстояния от слоя катализатора до верхнего края реакционной ячейки.

Меняя количество катализатора, подающегося в ячейку для компенсации его «уноса» с волокном, можно варьировать это расстояние, что приводит к изменению содержания катализатора в волокне.

### Влияние условий синтеза на характеристики УНВ

Условия синтеза нановолокон определяются требованиями к их характеристикам. Основными технологическими параметрами, которые определяют свойства получаемых УНВ, являются состав газа электрокрекинга (содержание в нем ацетилена и водорода), объемная скорость подачи газа, температура в реакторе и время синтеза. Влияние этих параметров на свойства УНВ представлено на рис. 2. Как и на рис.1, прямые зависимости показаны на рис. 2 сплошными линиями, обратные зависимости – пунктирными линиями. Вид зависимости диаметра волокна от температуры, в свою очередь, зависит от используемого катализатора - при синтезе УНВ на катализаторах, полученных методом пропитки, повышение температуры приводит к возрастанию диаметра волокон, а в случае использования плавленных катализаторов – диаметр волокон с повышением температуры синтеза снижается (на рис.2 эта зависимость обозначена двойной линией).

Отдельно следует остановиться на таком свойстве УНВ, как ориентация кристаллитов углерода относительно оси волокна. Принципиально возможно три варианта ориентации: кристаллиты перпендикулярны оси волокна (пластинчатая укладка или «карточная колода»); кристаллиты расположены под углом к оси волокна (елочная или «рыбья кость»); кристаллиты параллельны оси волокна («труба»). Как показано в [13], ориентация кристаллитов зависит от скорости роста волокна. При высокой скорости роста, что можно обеспечить высокими объемными скоростями подачи газа и высокими концентрациями в нем активного компонента, кристаллиты ориентируются вдоль оси волокна. Такие нановолокна обладают высокими прочностными характеристиками, но низкой сорбирующей способностью по водороду. В случае образования УНВ из ацетилена при повышении температуры скорость роста волокна замедляется, т.к. начинает преобладать реакция термического разложения ацетилена, не приводящая к формированию нановолокон [4]. При низких скоростях роста волокна формируется ориентация кристаллитов типа «карточная колода», а в промежуточных случаях – «рыбья кость». УНВ с такой ориентацией кристаллитов углерода не обладают высокой механической прочностью, но их способность аккумулировать водород значительно выше.

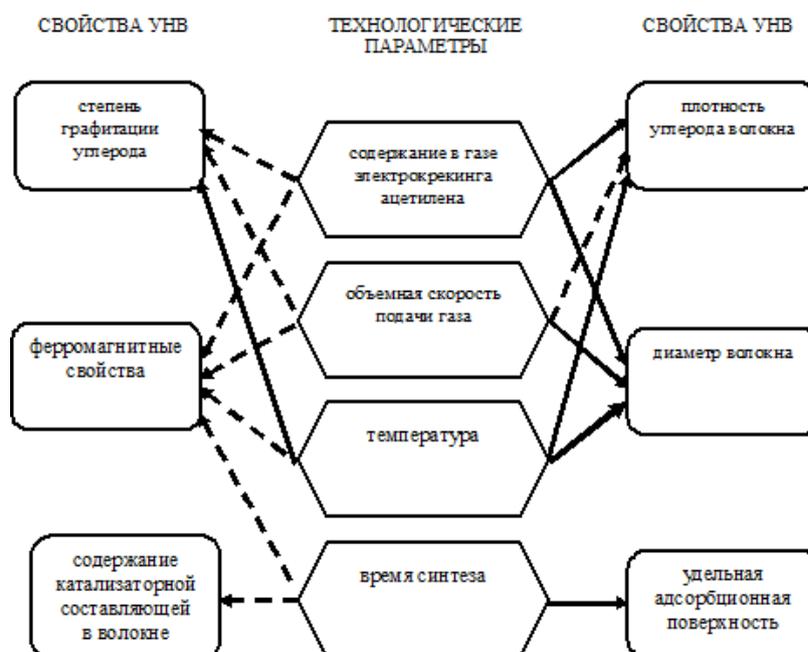


Рис. 2. Влияние технологических параметров на свойства УНВ. (сплошная линия – прямая зависимость, пунктир – обратная зависимость, двойная линия – характер зависимости определяется видом катализатора).

Ферромагнитные характеристики УНВ определяются исходным катализатором, его содержанием в волокне и изменениями, произошедшими с катализатором в процессе синтеза. В промышленном производстве эластичных ферромагнитных материалов используют  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , поэтому для получения ферромагнитных УНВ предпочтительнее использовать именно его, и в процессе синтеза необходимо максимально сохранить в волокне эту фазу.

#### Методы функционального моделирования

Функциональная модель представляет собой совокупность взаимосвязанных графических диаграмм. Графическая диаграмма является основным элементом модели. Взаимосвязь диаграмм задает иерархию декомпозиции описываемых процессов. Каждая диаграмма однозначно идентифицируется своим уровнем в иерархии. Так, корневая диаграмма имеет уровень А0, подчиненные ей дочерние диаграммы – уровни А1, А2 и т.п. Каждая графическая диаграмма состоит из функциональных блоков, описывающих технологические процессы или процессы управления, и соединяющих их стрелок. Каждый функциональный блок может быть детализирован на следующем шаге декомпозиции. Функциональные блоки на каждой диаграмме последовательно пронумерованы. Уровень диаграммы показывает, какой именно функциональный блок она детализирует. Например, уровень А32 означает, что диаграмма детализирует 2-й функциональный блок диаграммы А3.

Функциональные блоки могут быть соединены стрелками, причем рассматривают четыре роли стрелок: интерфейс ввода/вывода, управляющее воздействие и механизм реализации функции. Роль стрелки задается ее расположением относительно функционального блока: стрелка, входящая в блок слева, обозначает входной параметр, стрелка, входящая сверху, – управление, стрелка, входящая снизу, – механизм реализации, стрелка, выходящая справа, – выходные параметры. Таким образом, положение стрелки, связывающей два функциональных блока, задает отношение между ними, например, если стрелка выходит из одного блока и входит в другой, эти блоки связаны отношением «вход-выход» [6].

#### Результаты функционального моделирования

Первоначально получение УНВ рассматривается как единый процесс, входным параметром которого являются жидкие углеводородные отходы химических и нефтеперерабатывающих производств, выходным – УНВ, а управляющим – требования к свойствам УНВ. Далее этот процесс декомпозируется на семь основных процессов:

- компаундирование жидкой фазы,
- анализ состава жидкой фазы,
- электрокрекинг,
- анализ состава газа электрокрекинга,
- синтез УНВ,
- проверка свойств УНВ,
- фильтрация суспензии.

Среди них имеются четыре технологических и три управляющих процесса. Управляющие процессы связаны с анализом состава и свойств жидкой и газообразной фаз. Диаграмма, описывающая результаты декомпозиции, имеет уровень А0 и представлена на рис. 3. Как видно из диаграммы, входным параметром функционального блока, описывающего процесс электрокрекинга, является жидкая фаза, выходными - газ и суспензия. Далее газ поступает на вход функционального блока, описывающего синтез УНВ, а суспензия – на вход блока фильтрации. На диаграмме эти связи показаны

как стрелки, описывающие отношения «вход-выход» между блоками «электрокрекинг» и блоками «синтез УНВ», «фильтрация». Выходными параметрами блока фильтрации являются паста и жидкая фаза. Дальнейшее применение пасты не рассматривается, что показано на диаграмме с помощью туннельной стрелки. Жидкая фаза смешивается с исходным сырьем, таким образом, реализуется обратная связь по входу, показанная с помощью стрелки, идущей от блока фильтрации к блоку компаундирования жидкой фазы.

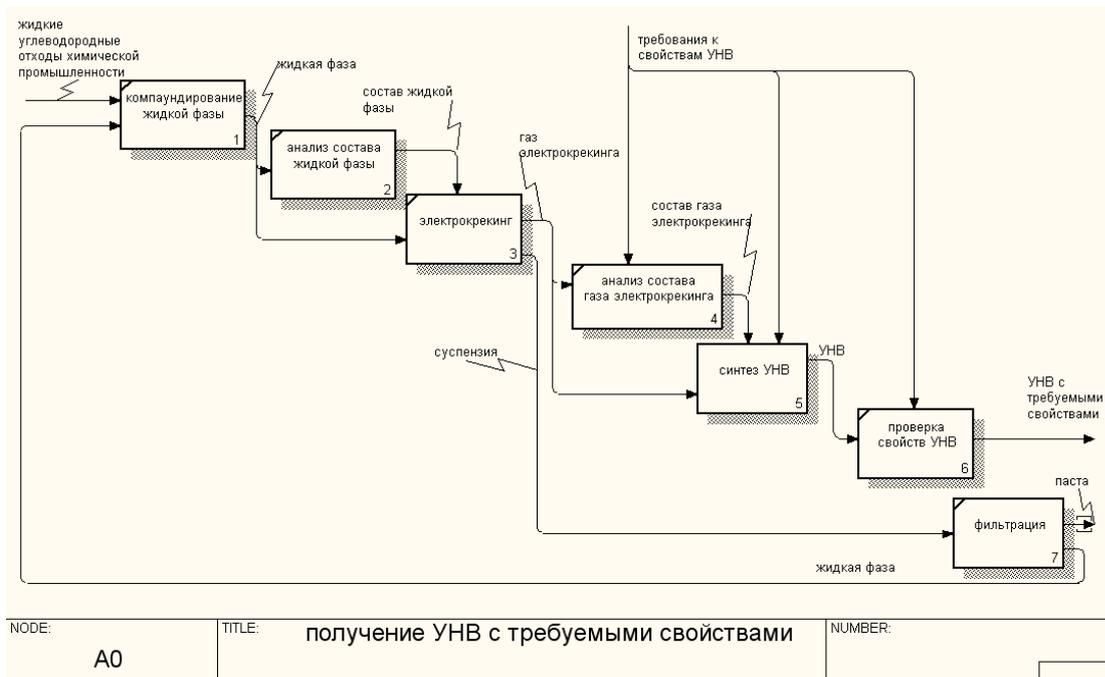


Рис. 3. Диаграмма уровня А0 – получение УНВ с требуемыми свойствами

Функциональные блоки, описывающие процессы управления, связаны с блоками, описывающими технологические процессы, отношением управления: стрелки связывают выходные параметры блока управления с управляющими параметрами технологических блоков. Так, например, состав газа электрокрекинга является выходным параметром блока «анализ состава газа электрокрекинга» и управляющим параметром блока «синтез УНВ».

Более детально выбор технологических параметров при синтезе УНВ рассмотрен при декомпозиции соответствующего функционального блока. Результат декомпозиции – функциональная диаграмма уровня А5 – представлен на рис. 4. Как видно из диаграммы, рассматриваются три процесса управления – выбор способа синтеза УНВ, выбор катализатора и выбор температуры реакции, причем некоторые из этих процессов связаны между собой отношениями управления. Так, стрелка «вид реактора» является как выходным параметром функционального блока «выбор способа синтеза УНВ», так и управляющим параметром

блока «выбор температуры реакции». Управляющими параметрами для этих блоков являются требования к свойствам УНВ, причем на диаграмме уровня А5 эти требования детализируются, что позволяет описать влияние конкретных требований к свойствам УНВ на выбор технологических параметров. Например, для выбора катализатора управляющим параметром являются требования к магнитным свойствам УНВ.

Функциональные блоки, описывающие процессы управления, связаны с функциональными блоками, описывающими технологические процессы, 2-мя видами отношений: отношениями управления и отношениями «вход-выход». Так, например, стрелка «температура» описывает отношение управления, так как является выходным параметром блока «выбор температуры реакции» и управляющим параметром блока «нагрев газа». Стрелка «катализатор» описывает отношение «вход-выход», так как является выходным параметром блока «выбор катализатора» и входным параметром блока «получение УНВ с заданными свойствами».

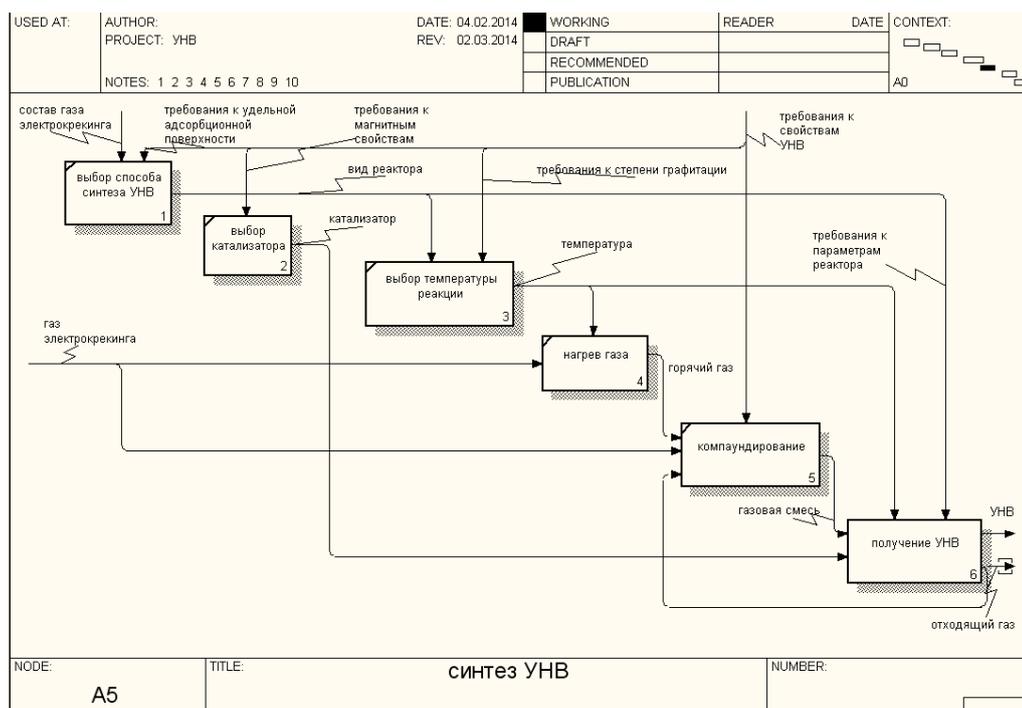


Рис. 4. Диаграмма уровня А5 – синтез УНВ.

На диаграмме описаны два подготовительных технологических процесса – нагрев газа и компаундирование – и основной процесс получения УНВ. Отметим, что состав, объем и температура смешиваемых газов существенно влияют на основной процесс получения УНВ. При этом газ, получаемый после отделения УНВ, может быть частично возвращен и использован для изменения состава газовой смеси. Таким образом, реализуется обратная связь по входу, показанная с помощью стрелки, идущей от блока

«получение УНВ» к блоку компаундирования.

Процесс получения УНВ может быть реализован тремя различными способами. Диаграмма уровня А56 описывает детализацию функционального блока «получение УНВ с заданными свойствами» в виде трех не связанных между собой функциональных блоков. Рассмотрим один из способов синтеза – синтез в реакторе кипящего слоя. Соответствующая диаграмма имеет уровень А561 и приведена на рис.5.

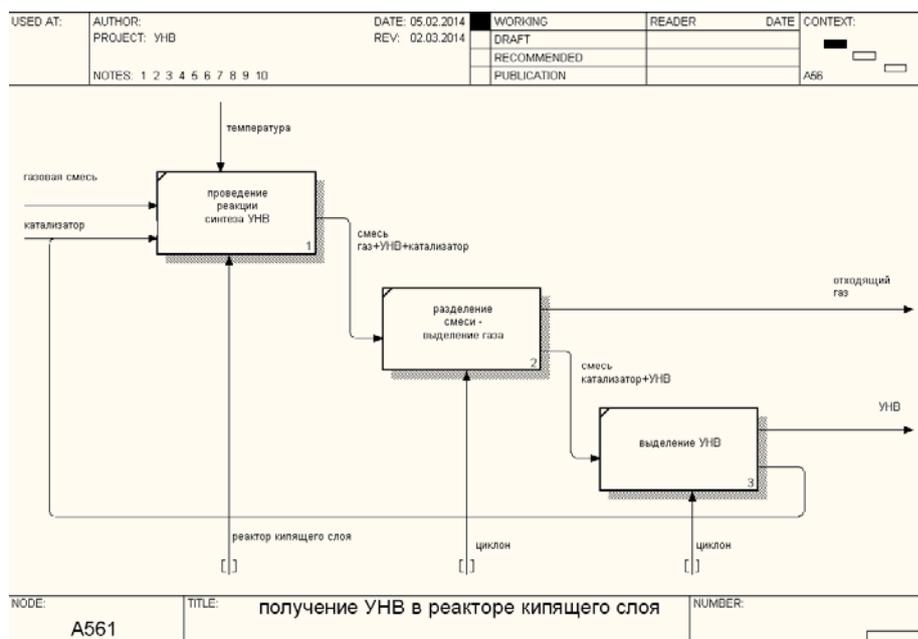


Рис. 5. Диаграмма уровня А561 – получение УНВ в реакторе кипящего слоя.

Диаграмма состоит из трех функциональных блоков, описывающих последовательные технологические процессы. После синтеза УНВ необ-

ходимо выделить из полученной смеси отходящий газ, а затем УНВ. При этом выделенный после синтеза УНВ катализатор может быть

возвращен в реактор. На диаграмме эта возможность представлена с помощью стрелки, реализующей обратную связь по входу между блоками «выделение УНВ» и «проведение реакции синтеза УНВ».

#### Выводы

Применение методологии функционального моделирования для формализации процессов управления получением УНВ с заданными свойствами позволяет получить иерархически упорядоченное, структурированное, наглядное описание. Необходимым условием такого описания являются представленные в настоящей

статье связи между направлениями использования, свойствами УНВ и условиями их синтеза. Результатом моделирования является совокупность взаимосвязанных графических диаграмм, описывающих исследованные процессы и связи между ними, в том числе обратные связи.

Функциональное моделирование технологических процессов и процессов управления синтезом углеродных нановолокон является одним из этапов обеспечения информационной поддержки производства материалов с заданными свойствами.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Французов В.К., Петрусенко А.П., Пешнев Б.В., Лapidус А.Л. Волокнистый углерод и области его технического применения // Химия твердого топлива. 2000. № 2. С. 52–66.
2. Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок // Успехи химии. 2000. Т. 69. С. 41–48.
3. Пешнев Б.В., Петрусенко А.П., Французов В.К. Утилизация СО-содержащих газовых выбросов // Наука и технология углеводородов. 2000. № 4. С. 48–54.
4. Николаев А.И., Пешнев Б.В., Исмаил А.С. Получение углеродных нановолокон из газа электрокрекинга на железооксидном катализаторе // Химия твердого топлива. 2009. № 1. С. 54–57.
5. Исмаил А.С., Даниэль О., Филимонов А.С., Николаев А.И., Пешнев Б.В. Возможные пути использования продуктов электрокрекинга // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 4. С. 23–27.
6. Рекомендации по стандартизации. Информационные технологии поддержки жизненного цикла продукции. Методология функционального моделирования. М.: Госстандарт России, 2001. 19 с.
7. Бурляева Е.В., Колыбанов К.Ю., Панова С.А. Информационная поддержка систем принятия решений на производственных предприятиях химического профиля. М.: Издательство МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2013. 196 с.
8. Бурляева Е.В., Тарасенко Р.Ю. Функциональное моделирование производства метил-трет-бутилового эфира // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 5. С. 136–140.
9. Петрусенко А.П., Бельченко И.Н., Песин О.Ю. Исследование состава жидких продуктов электрокрекинга органического сырья // Химическая промышленность. 1995. № 10. С. 3–6.
10. Такэути Ц., Ниси М., Такаиси И., Исиду М. Способ получения газовой сажи : заявка 58-29862 Япония. РЖХ. 1984. ЮТ23III.
11. Раков Э.Г., Блинов С.Н., Иванов И.Г., Дигуров Н.Г., Ракова Е.В. Непрерывный процесс получения углеродных нановолокон. // Журн. прикладной химии. 2004. Т. 77. № 2. С. 193–196.
12. Печуро Н.С., Французов В.К., Пешнев Б.В., Синельникова Е.А., Полоцкая М.Л. Способ получения волокнистого углерода и устройство для его осуществления : а. с. 1608207 СССР. № 4470621/31-26 заявл. 29.07.1988; опубл. 23.11.1990. Бюл. № 43.
13. Пешнев Б.В., Николаев А.И., Кузьмичева Г.М., Асилова Н.Ю., Подлесная М.В. Формирование углеродных нановолокон диспропорционированием СО // Химия твердого топлива. 2007. № 4. С. 66–70.

## FUNCTIONAL MODELING OF CARBON NANOTUBES SYNTHESIS CONTROL

V.V. Burlyayev, E.V. Burlyayeva<sup>®</sup>, A.I. Nikolaev, V.B. Peshnev, S.V. Razlivinskaya

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

<sup>®</sup>Corresponding author e-mail lenbur@ya.ru

We discover and formalize the relations between set properties of the material and its synthesis conditions. We provide a formal description of carbon nanotubes synthesis control by means of functional modeling. The result is the hierarchical structure visual description that is the set of related diagrams. The diagrams describe the technological and control processes of carbon nanotubes synthesis and its relations including feedbacks.

**Keywords:** carbon nanotubes, functional modeling, the materials with the set properties.