

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Новосибирский государственный технический университет»

На правах рукописи

КУРМАШОВ ПАВЕЛ БОРИСОВИЧ

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА
НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА НА
КАТАЛИЗАТОРАХ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ
СИНТЕЗА ГОРЕНИЕМ РАСТВОРА**

Специальность 05.17.07 – «Химическая технология топлива и
высокоэнергетических веществ»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель

к.т.н., Баннов А.Г.

Новосибирск – 2021

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Литературный обзор	13
1.1. Аллотропные формы углерода.....	13
1.2. Углеродные нановолокна (УНВ) и нановолокнистые углеродные материалы (НУМ)	20
1.3. Совместное производство УНВ материалов и водорода	33
1.4. Нанесенные катализаторы синтеза УНВ и водорода из метана и методы их приготовления.....	38
1.5. Приготовление катализаторов методом синтеза горением растворов (СГР).....	43
1.6. Перспективы создания крупномасштабных реакторов совместного производства УНВ и водорода из метана/ПГ с использованием катализаторов на носителе.....	46
1.6.1. Реакторы с неподвижным слоем (РНС).....	47
1.6.2. Реакторы с виброожиженным слоем (РВС)	50
1.6.3. Реакторы с псевдоожиженным слоем (РПОС).....	54
1.6.4. Горизонтальные реакторы с вращающимся корпусом (РВК)	58
1.6.5. Другие реакторы с перемешиванием дисперсного материала	60
1.6.6. Преимущества и недостатки перспективных типов реакторов.....	61
Заключение к главе 1.....	62
Глава 2. Методики и экспериментальное оборудование	65
2.1. Используемое сырье и реагенты	65
2.2. Методика приготовления катализаторов методом СГР на основе системы $H_2O-C_6H_{12}N_4-Ni(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-Al(NO_3)_3$	66
2.3. Расчет конверсии метана (X_{CH_4}) и удельного выхода нановолокнистого углеродного материала (y_c).....	71
2.4. Приборы и методы анализа катализаторов и УНВ.....	72
2.5. Лабораторная экспериментальная установка синтеза УНВ	73

Заключение к главе 2.....	77
Глава 3. Термохимический анализ СГР применительно к приготовлению катализаторов $NiO-Ni-CuO-Cu-Al_2O_3$ на основе системы $H_2O-C_6H_{12}N_4-Ni(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-Al(NO_3)_3$	78
3.1. Вывод обобщенного химического уравнения для случая полного окисления ГМТ нитратами Ni , Cu и Al в предположении, что молекулярный кислород может участвовать в реакции в качестве реактанта или продукта...	79
3.2. Вывод обобщенного уравнения для $ГМТ-Ni(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-Al(NO_3)_3$ в случае $\varphi > 1$, избыточное топливо окисляется молекулярным кислородом воздуха	82
3.3. Вывод обобщенного уравнения для системы $ГМТ-Ni(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-Al(NO_3)_3$ в случае $\varphi > 1$, избыточное топливо разлагается на более простые вещества	83
3.4. Обобщенное уравнение реакции горения раствора с образованием оксидов азота (относительно низкие температуры, $\varphi < 1$, $x_{Ni}=x_{Cu}=0$)	84
3.5. Методика расчета адиабатической температуры горения (T_{ad}) и количества образующихся газообразных продуктов	86
3.6. Результаты расчетов T_{ad} и n_g в зависимости от типа обобщенного уравнения и условий СГР	90
Заключение к главе 3.....	95
Глава 4. Экспериментальные исследования процесса приготовления катализаторов методом СГР на основе системы $H_2O-C_6H_{12}N_4-Ni(NO_3)_2-Al(NO_3)_3$	97
4.1. Особенности примененной методики синтеза NiO/Al_2O_3 катализаторов на основе СГР.....	97
4.2. Исследование динамики изменения температуры реакционной смеси в процессе восстановления гексаметилентетрамином (ГМТ) нитратов никеля и алюминия	99
4.3. Результаты физико-химических исследований полученных образцов невосстановленного катализатора	102

4.4. Тестирование катализаторов, приготовленных методом СГР при использовании ГМТ в качестве топлива, в процессе разложения метана на водород и УНВ	106
4.5. Сравнение показателей эффективности катализаторов, синтезированных методом СГР, с соответствующими опубликованными данными, полученными с применением катализаторов, приготовленных другими методами	112
Заключение к Главе 4	117
Глава 5. Разработка горизонтального пилотного реактора с виброожигенным слоем для совместного производства водорода и УНВ из метана	119
5.1. Обоснование выбора типа реактора	119
5.2. Влияние параметров вибрации на поведение виброожигенного слоя в пилотном реакторе	127
5.3. Влияние параметров вибрации на показатели процесса разложения метана в пилотном реакторе и характеристики получаемого УНВ материала	132
Заключение к Главе 5	138
Выводы по диссертации	140
Литература	142
Приложение 1	170

Введение

Актуальность работы. Углеродные нановолокна (УНВ) различной структуры и морфологии, включая углеродные нанотрубки (УНТ), могут найти широкое применение в производствах эффективных сорбентов, носителей катализаторов, биологически активных веществ, катализаторов, полимер-углеродных композитов, мезопористого карбида кремния и других приложениях. Массовое крупномасштабное производство и применение УНВ материалов сдерживается их высокой себестоимостью. УНВ/УНТ могут быть получены различными методами: каталитическими, электродуговыми, лазерными, комбинированными и др.

Каталитические методы являются наиболее перспективными для применения в крупнотоннажных производствах благодаря возможности производить УНВ с наименьшей себестоимостью, за счет более низких температур синтеза ($550-1000^{\circ}\text{C}$), более высоких выходов и чистоты целевого продукта, простоты применяемого оборудования, масштабирования и автоматизации процесса, а также благодаря другим преимуществам, связанным с управлением свойствами получаемых УНВ.

Обзор публикаций показывает, что наименьшая себестоимость углеродных нановолокон может быть достигнута в результате *совместного крупнотоннажного производства УНВ, и водорода* на основе разложения метана или природного газа в присутствии нанесенных катализаторов с высоким содержанием никеля.

Исследования в данной области ведутся во многих странах мира, число научных публикаций стремительно увеличивается. При этом отмечается быстрый рост числа публикаций, посвященных исследованиям технологических особенностей данного процесса, направленных на развитие дешевых и эффективных технологий приготовления катализаторов, разработку специальных каталитических реакторов для процесса синтеза нановолокнистого углерода и

установление оптимальных условий проведения процесса в укрупненном масштабе.

Так как в данном процессе катализатор является расходным материалом, то для снижения себестоимости УНВ чрезвычайно важно, чтобы катализатор характеризовался минимальной себестоимостью и максимальными *удельными выходами УНВ* за период дезактивации катализатора ($y_c, z/z_{кат.}$).

Ранее работы в области синтеза *углеродных нановолокон (УНВ)* проводились на катализаторах, приготовленных в основном традиционными способами, такими, как соосаждение, механохимическая активация, золь-гель синтез и другие. Однако все изученные способы приготовления никельсодержащих катализаторов для процесса синтеза УНВ связаны со значительными проблемами масштабирования, достаточно высокой трудоемкостью, они экологически небезопасны и относительно дороги. В качестве одного из наиболее перспективных нетрадиционных методов приготовления высокопроцентных никельсодержащих катализаторов может рассматриваться *синтез горением раствора (СГР, solution combustion synthesis)* с применением в качестве дешевого топлива *гексаметилентетрамина (ГМТ, $C_6H_{12}N_4$)*. Вместе с тем, публикации по применению ГМТ в процессах СГР применительно к проблеме приготовления катализаторов для синтеза УНВ отсутствуют.

Наибольшие удельные выходы (y_c) при производстве УНВ в укрупненном масштабе достигнуты при осуществлении процесса в периодическом вертикальном реакторе с виброожиженным слоем, поэтому, т.к. крупнотоннажное производство УНВ и водорода должно быть непрерывным, исследованиям, связанным с разработкой непрерывного реактора с виброожиженным слоем, должно быть уделено значительное внимание.

В свете изложенного, данная диссертационная работа, направленная на решение принципиальных научных проблем синтеза никельсодержащих катализаторов методом СГР для процесса разложения метана на УНВ и водород, научное обоснование условий применения данного типа катализатора, а также

разработку пилотного непрерывного реактора с виброожиженным слоем для процесса синтеза нановолокнистого углерода и водорода является актуальной.

Объектом исследования является технология синтеза никельсодержащего катализатора методом СГР и его применение в процессе получения углеродных наноматериалов разложением легких углеводородов.

Предмет исследования процесс приготовления никельсодержащих катализаторов методом СГР на основе системы $H_2O-C_6H_{12}N_4-Ni(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-Al(NO_3)_3$, морфология и текстурные характеристики получаемых катализаторов и нановолокнистого углерода (НВУ), условия применения катализаторов в процессе синтеза НВУ, непрерывный горизонтальный секционированный реактор с виброожиженным слоем, удельный выход НВУ.

Целью работы является совершенствование процесса синтеза нановолокнистого углерода и водорода разложением метана на катализаторе, приготовленном методом синтеза горением раствора.

Задачи исследований:

1. Выполнить исследование процесса синтеза катализатора, приготовленного методом синтеза горением раствора, с целью установления влияния технологических особенностей и параметров синтеза катализатора на эффективность его применения в технологии получения нановолокнистого углерода и водорода.

2. Установить для системы $H_2O-C_6H_{12}N_4-Ni(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-Al(NO_3)_3$ обобщенные химические уравнения горения раствора, соответствующие различным представлениям о характере протекания процесса, выполнить термодинамические расчеты адиабатической температуры горения и выхода газообразных продуктов в процессе синтеза катализаторов в зависимости от вида обобщенного уравнения, температуры начала горения, коэффициента избытка топлива, содержания влаги и соотношения других компонентов.

3. Установить взаимосвязь между характеристиками катализатора (фазовый состав, текстурные характеристики и др.), получаемого методом СГР с использованием системы $H_2O-C_6H_{12}N_4-Ni(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-Al(NO_3)_3$, с одной

стороны, и технологическими параметрами СГР (отношение восстановитель/окислитель, температура горения раствора, скорость роста температуры печи, температура и время выдержки), с другой стороны.

4. Установить влияние параметров синтеза катализатора и процесса разложения легких углеводородов на каталитическую активность катализатора и удельный выход углерода (выход за период деактивации единицы массы катализатора).

5. Установить условия виброожижения дисперсного материала в полупромышленном реакторе с виброожиженным слоем, обеспечивающие равномерное перемещение вдоль реактора подаваемого дисперсного материала и его перемешивание в каждой секции; провести испытание полупромышленного реактора для синтеза НВУ.

6. Разработать рекомендации и технологическую схему процесса получения нановолокнистого углерода и водорода в полупромышленном реакторе.

Научная новизна работы.

1. Впервые проведен синтез высокопроцентных катализаторов методом СГР с применением в качестве восстановителя ГМТ, проведено тестирование катализаторов, полученных методом СГР, содержащего ГМТ в качестве топлива, в каталитической реакции разложения метана на нановолокнистый углерод и водород.

2. Впервые показано, что продукт синтеза горением раствора $H_2O-C_6H_{12}N_4-Ni(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-Al(NO_3)_3$, является эффективным катализатором в реакции синтеза нановолокнистого углерода и водорода; показано, что данный катализатор может применяться без предварительного восстановления водородом; установлена взаимосвязь между параметрами синтеза катализатора по методу СГР (температура горения раствора ($350-650^\circ C$), скорость роста температуры печи ($1-20^\circ C/мин$), относительное содержание ГМТ ($0,5-2,5 з$)) и характеристиками синтезируемого катализатора (каталитической активности катализатора и выходом НВУ).

3. Получены обобщенные химические уравнения, отражающие различные представления относительно процесса горения раствора $H_2O-C_6H_{12}N_4-Ni(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-Al(NO_3)_3$, на основе которых выполнены термодинамические расчеты адиабатической температуры горения и количества газообразных продуктов в процессе синтеза катализаторов в зависимости от вида обобщенного уравнения горения, температуры начала горения (423 K), коэффициента избытка GMT ($\varphi=0,3-2$), содержания влаги ($m=1,5-6$) и других компонентов.

4. Предложен способ реализации технологии синтеза нановолокнистого углерода в полупромышленном реакторе и установлены основные параметры вибрации (частота $f=35-39$ Гц, статические моменты дебалансов – $M_{st.1}=5,7$ кг·см (левый), $M_{st.2}=2,5$ кг·см (правый), угол наклона реактора к горизонту в сторону выгрузки $\alpha_r=1^\circ$) специально разработанного трубчатого непрерывного горизонтального секционированного реактора с виброожженным слоем, с внутренним диаметром 0,147 м и длиной 1,5 м, определяющие особенности виброожжения дисперсного материала, характер его перемещения вдоль реактора и перемешивания в каждой секции, а также эффективность синтеза НВУ в этом реакторе.

Теоретическая значимость. Расширены представления и получены новые научные данные о процессе приготовления методом СГР катализаторов для синтеза нановолокнистого углерода и водорода путем каталитического разложения метана; о характере влияния технологических параметров синтеза катализатора на структуру и свойства катализатора, а также синтезируемого нановолокнистого углерода.

Результаты исследований процессов СГР и синтеза НВУ могут быть использованы при дальнейшем развитии теоретических основ технологии синтеза нановолокнистого углерода с заданными свойствами на основе каталитического разложения метана.

Практическая значимость.

1. Получены исходные данные для реализации коммерческой технологии приготовления катализаторов методом СГР применительно к процессу синтеза НВУ в укрупненном масштабе.

2. Опыт разработки и испытания полупромышленного реактора с виброожиженным слоем (Патент РФ №2462293) в «холодном» режиме и в режиме синтеза НВУ может быть использован при выборе конструкции и оптимальных условий эксплуатации промышленного реактора, используемого в технологии синтеза НВУ, работающего в диапазоне температур ($673–1073\text{ K}$) и давлениях ($0,1–20\text{ МПа}$).

3. Получены обобщенные и термодинамические уравнения, описывающие процесс синтеза катализатора методом СГР и позволяющие определить изменение адиабатической температуры (T_{ad}) и количества газообразных продуктов (n_g) в результате адиабатно-изобарного процесса СГР в зависимости от состава исходного раствора $H_2O–C_6H_{12}N_4–Ni(NO_3)_2–Cu(NO_3)_2–Al(NO_3)_3$, температуры воспламенения (T_l), содержания воды на момент воспламенения катализатора (m) и коэффициента избытка топлива (φ).

Методология и методы исследования. Методология диссертационной работы включает обоснование выбора состава применяемого катализатора, способа его приготовления, диапазонов технологических параметров синтеза и тестирования образцов катализатора в реакции разложения метана, средств изучения характеристик и свойств катализатора и нановолокнистого углерода.

Исследование характеристик и свойств образцов катализатора и НВУ проводились методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии (микроскопы Hitachi S3400N, JEOL JEM-2010), исследования элементного состава образцов катализатора и нановолокнистого углерода проводились с помощью энергодисперсионного анализа, исследование фазового состава проводились с помощью рентгенофазового анализа (ДРОН-3), анализ образующихся газообразных продуктов реакции проводился с помощью хроматографической системы Хромос ГХ-1000 и Кристалл 2000.

Положения и результаты, выносимые на защиту.

1. Обобщенные химические уравнения, отражающие различные представления об особенностях процесса горения раствора $H_2O-C_6H_{12}N_4-Ni(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-Al(NO_3)_3$, и полученные на их основе результаты термодинамических оценок влияния на адиабатическую температуру горения и выход газообразных продуктов в зависимости от вида обобщенного уравнения, коэффициента избытка топлива (φ), содержания влаги и состава получаемого катализатора.

2. Утверждение о том, что в продуктах $H_2O-C_6H_{12}N_4-Ni(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-Al(NO_3)_3$ при $\varphi \geq 0,7$ наряду с оксидом никеля образуется металлическая фаза никеля, что позволяет применять продукты синтеза в качестве катализатора в реакции разложения чистого метана без предварительного восстановления.

3. Принципиальная схема полупромышленного реактора с виброоживленным слоем, способ и основные параметры вибрации, обеспечивающие перемещение дисперсного материала вдоль реактора и его перемешивание в каждой секции реактора.

Достоверность работы обеспечена проведением исследований с использованием современного аналитического и технологического оборудования, применением комплексных методов исследования синтезируемых материалов; проведена термодинамическая оценка процесса синтеза катализатора с оценкой адекватности модели с экспериментальными данными, проведена статистическая обработка экспериментальных данных полученных в процессе планирования экспериментов.

Апробация результатов работы. Основные научные результаты работы докладывались на Региональной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука. Техника. Инновации», Новосибирск, 2010, 2014. XVII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии», Томск, 2011. Всероссийской школе-конференции молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности», Томск, 2011. XX Международной научно-практической

конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии», Томск, 2014. XV Всероссийской научно-технической конференции «Наука. Промышленность. Оборона», Новосибирск, 2014.

Личный вклад состоит в сборе и анализе литературных данных по теме диссертации; участии в постановке цели и задач работы; проведении термодинамических расчетов (осуществлялось совместно с соавторами, фамилии которых указаны в опубликованных по теме диссертации работах), планировании и проведении экспериментов по синтезу и исследованию характеристик катализаторов, в проведении исследований зависимости показателей процесса синтеза НВУ от параметров синтеза катализатора и технологических параметров разложения легких углеводородов в лабораторном масштабе и масштабе пилотного реактора; в модернизации, отладке и испытаниях пилотного реактора; участии в обработке и интерпретации полученных данных; подготовке к публикации текстов статей и патента.

Публикации. По результатам исследований опубликовано 13 работ, включая 5 публикаций в изданиях, входящих в перечень ВАК ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, из них 3 публикации в журналах, входящих в базы Scopus и WoS, 1 патент РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 173 страницах машинописного текста, содержит 25 рисунков и 8 таблиц. Библиографический список содержит 264 наименований.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Аллотропные формы углерода

Углерод имеет атомный номер 6, атомный вес 12 и формулу электронной конфигурации¹ в основном состоянии $1s^2 2s^2 2p^2$. Благодаря своей электронной конфигурации атомы углерода обладают уникальной способностью соединяться между собой с образованием множества разнообразных аллотропных форм (алмаз, графит, карбин, стеклоуглерод, аморфный углерод, графен, фуллерен, нанотрубки и многие другие) [1–4].

В случае углерода при образовании химических связей в условиях даже относительно небольшого энергетического воздействия один $2s$ -электрон переходит на $2p$ -орбиталь (для этого необходимо около 96 ккал/моль [1]). Формула электронной конфигурации в этом состоянии атома приобретает вид $1s^2 2s^1 2p^3$ или более детально $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. То есть в этом состоянии атом углерода имеет 4 неспаренных электрона, один из которых соответствует

¹ Формула электронной конфигурации характеризует энергию электронов и их «удаленность» от ядра атома. Числа в строке формулы соответствуют значению главного квантового числа n (порядковый номер главного разрешенного энергетического уровня электрона; в общем случае для любых элементов $n=1, 2, 3$ и т.д.), символы (s, p , и др.) обозначают энергетические подуровни, значение индекса в формуле отражает число электронов, находящихся на соответствующем подуровне (например, $1s^2$ означает, что на подуровне s главного уровня 1 находятся 2 электрона). Энергия уровней и подуровней тем выше, чем дальше от ядра располагаются соответствующие им электроны (чем больше n).

Движущимся вокруг ядра атома электронам соответствуют определенные атомные орбитали, характеризующиеся пространственным распределением и конкретными значениями энергии. Первый уровень содержит только один подуровень (s -подуровень). Для любых атомов s -подуровень любого уровня содержит одну орбиталь, p -подуровень любого уровня содержит три орбитали (p_x, p_y, p_z). В общем случае, чем больше n (больше удаление от центра атома), тем больше подуровней на каждом последующем уровне и тем больше число орбиталей на каждом последующем подуровне. На каждой орбитали может находиться 1 электрон (неспаренный электрон) или 2 электрона (спаренные электроны). Неполное заполнение орбитали (неспаренный электрон) возможно только во внешней электронной оболочке (на наиболее удаленном от ядра атома уровне), при этом спаренные электроны не могут появиться ни на одной орбитали данного подуровня, если хотя бы одна орбиталь подуровня не содержит ни одного электрона. Химические связи между атомами возникают за счет взаимодействия *неспаренных (валентных)* электронов.

$2s$ -орбитали и три – $2p$ -орбиталям. При этом, очевидно, что если бы химические связи между атомами углерода образовались за счет $2s$ - и $2p$ - электронов, то они не были бы равноценными. Однако на самом деле для каждой аллотропной формы углерода все сильные химические связи (σ -связи) имеют практически одну и ту же длину, прочность и подобную по отношению к ядру атома пространственную ориентацию.

Наблюдаемое образование одинаковых σ -связей за счет атомных орбиталей разного вида объясняется на основе введения понятия «гибридизация (смешивание) атомных орбиталей». Чтобы объяснить равноценность связей $C-C$, говорят о sp -гибридизации валентных атомных орбиталей углерода, при которой одна s -орбиталь и одна или несколько p -орбиталей как бы смешиваются и выравниваются по форме и энергии, давая, соответственно, две или более одинаковых sp -гибридных орбиталей (рисунок 1.1). Для углерода возможны три вида гибридизации: sp , sp^2 и sp^3 [1].

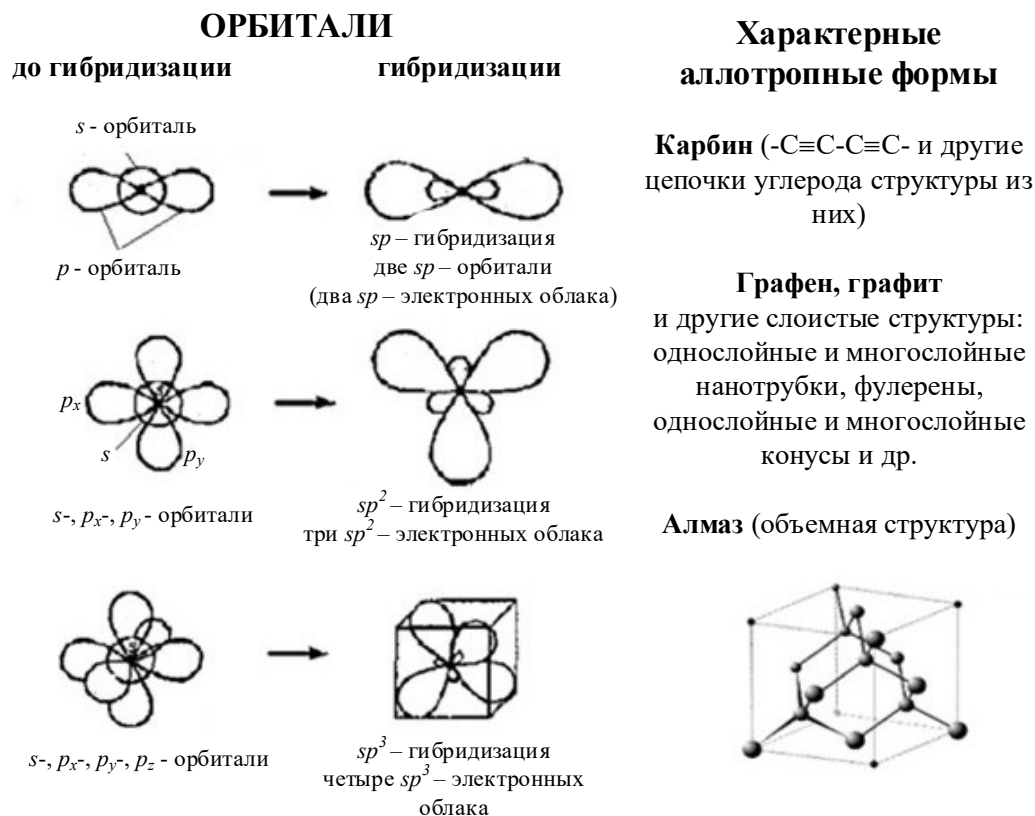


Рисунок 1.1 – Схема гибридизации электронных состояний [1] и соответствующие характерные аллотропные формы углерода

Карбин. В случае объединения одной s - и одной p -орбитали создаются две одинаковых противоположно направленных sp -орбитали (рисунок 1.1), обеспечивающих образование с другими атомами углерода две σ -связи, оставшиеся две p -орбитали образуют две более слабые π -связи. За счет sp -гибридизации образуется линейная форма углерода – **карбин** [5], структура которого представлена цепочками углеродных атомов, соединенных двойными связями $(=C=C=)_\infty$ или чередующимися одинарными и тройными связями $(-C\equiv C-)_\infty$. Карбин характеризуется высочайшей удельной прочностью и химической активностью, но очень неустойчив, в природе практически не встречается.

Алмаз. В случае sp^3 -гибридизации одна s - и три p -орбитали превращаются в четыре одинаковых расходящихся под углом $109,5^\circ$, sp^3 -орбитали, благодаря которым атомы углерода объединяются в объемную структуру **алмаза** (рисунок 1.1,в), в которой каждый атом углерода связан с четырьмя другими на основе одинаковых σ -связей. При этом каждый атом углерода расположен на одном и том же расстоянии от ближайшего, равном $0,154$ нм. Алмаз является самым твердым природным материалом.

Графит и другие слоистые формы углерода (идеальные структуры).

В случае sp^2 -гибридизации один s - и два p -электрона образуют три одинаковых гибридных sp^2 -орбитали, находящиеся в одной плоскости и направленные от ядра атома под углом 120° относительно друг друга (рисунок 1.1,б). Благодаря sp^2 -гибридизации образуется множество аллотропных модификаций углерода, характеризующихся слоистой структурой (рисунок 1.2).

Графен². «Простейшей» аллотропной модификацией углерода, основанной на sp^2 -гибридизации, является **графен** [4], состоящий из слоя атомов углерода толщиной в один атом (рисунок 1.2,а [2], 1.2,з [6]). Показано, что графен является уникальным материалом, открывающим множество новых технологических

² За приоритет в получении и исследовании графена Андрей Гейм (Нидерланды) и Константин Новоселов (Великобритания, Россия), получившие образование и начинавшие свою научную деятельность в Советском Союзе, в 2010 году были удостоены Нобелевской премии по физике.

направлений в физике и химии. В графене каждый атом углерода соединен с тремя ближайшими посредством трех σ -связей, образованных тремя sp^2 -электронами, в двумерную (плоскую) кристаллическую структуру, в которой атомы углерода размещены в узлах гексагональной решетки. При этом, расстояние между ближайшими атомами составляет $0,142$ нм, угол между σ -связями (гибридными орбиталями) одного атома – 120° , слабая π -связь валентного $2p$ -электрона реализуется между каждым атомом углерода и одним из его соседей. Графен можно условно рассматривать как исходный одиночный слой при образовании всех слоистых углеродных структур.

Графит. Так, графит представляет собой структуру, состоящую из последовательно наложенных друг на друга графеновых слоев. Термодинамически устойчивыми являются две разновидности графита [3]: **α -графит** (гексагональный, наиболее устойчивый из всех аллотропных форм углерода) (рисунок 1.2,б [2]) и **β -графит** (ромбоэдрический, метастабильный, на рисунке не показан), в которых межслоевое расстояние равно $0,335$ нм. α - и β -структуры различаются только укладкой графеновых слоев. Так, если все графеновые слои в идеальном кристалле графита пронумеровать, окажется, что в α -графите все нечетные слои (пусть на рисунке 1.2,б это будут слои А) находятся строго друг под другом, а все четные слои (слои В), оставаясь так же строго друг под другом, будут одинаково смещены, как это показано на рисунке 1.2,б, по отношению к слоям А параллельно плоскости графена. То есть в структуре α -графита число характерных положений плоскости графена равно двум (А и В). В β -графите число характерных положений графеновых плоскостей равно трем (неизменное положение сохраняет каждый четвертый слой). В графите, как и в отдельном графене, три валентных sp^2 -электрона каждого атома углерода участвуют в образовании 3-х σ -связей внутри слоя, а четвертый валентный p -электрон является общим для всего слоя атомов, благодаря чему графит имеет высокую электропроводность в параллельном слоям направлении [3]. Структура и прочие свойства монокристалла графита характеризуются высокой анизотропией (зависят от направления). Взаимодействие между слоями графита осуществляется

за счет сил Ван-дер-Ваальса. Благодаря слабому межслоевому взаимодействию, в частности, единичный графен удалось впервые получить путем механического отделения его от графита и закрепления на подложке из поверхностно окисленного кремния [7]. Массивные графитовые тела имеют поликристаллическую структуру.

Фуллерены³. Если в решетке графена часть шестиугольников заменить на пятиугольники, оставив приблизительно неизменными расстояния между ближайшими атомами, то плоскость графена должна искривиться. Установлено [8], что при определенных условиях, благодаря наличию таких «дефектов», края ограниченных фрагментов графена могут сомкнуться с образованием сферических (точнее сфероподобных или каркасных) молекул, называемых **фуллеренами**. Схематично структура одной из таких молекул показана на рисунке 1.2,в, заимствованном из [9]. В макроскопических количествах выделены фуллерены, содержащие, по крайней мере, 60, 76, 78, 82, 84, 90, 94, 96 атомов [2]. Форма фуллерена, в зависимости от числа атомов, может достаточно существенно отклоняться от сферической [9]. Самым устойчивым из фуллеренов является C_{60} (Buckyball, рисунке 1.2,в), в котором каждый атом углерода принадлежит двум шестиугольникам и одному пятиугольнику (все пятичленные циклы отделены друг от друга шестичленными). В твердом состоянии фуллерены объединяются за счет Ван-дер-Ваальсовых сил в кристаллы, называемые фуллеритами [3]. Энергия сублимации фуллеренов ниже энергии атомизации (для C_{60} – 180 и 714 кДж/моль, соответственно), благодаря чему переход из твердой фазы в газообразную даже при температурах более 1000°C происходит без разложения фуллеренов.

Углеродные нанотрубки совершенной структуры (с-УНТ). Под совершенными УНТ (с-УНТ) будем понимать углеродные нанотрубки, представляющие бесшовные цилиндры из одного или нескольких слоев графена, не имеющие существенных структурных дефектов.

³ За открытие фуллеренов H.W. Kroto, R.E. Smalley и R.F. Curl были удостоены Нобелевской премии по химии за 1996 год.

Формально идеальную *одностенную углеродную нанотрубку (ОУНТ)* можно получить, сворачивая вырезанный определенным образом прямоугольный фрагмент графена (см. рисунке 1.2,з) вокруг оси, *перпендикулярной* вектору $R(n,m)$.

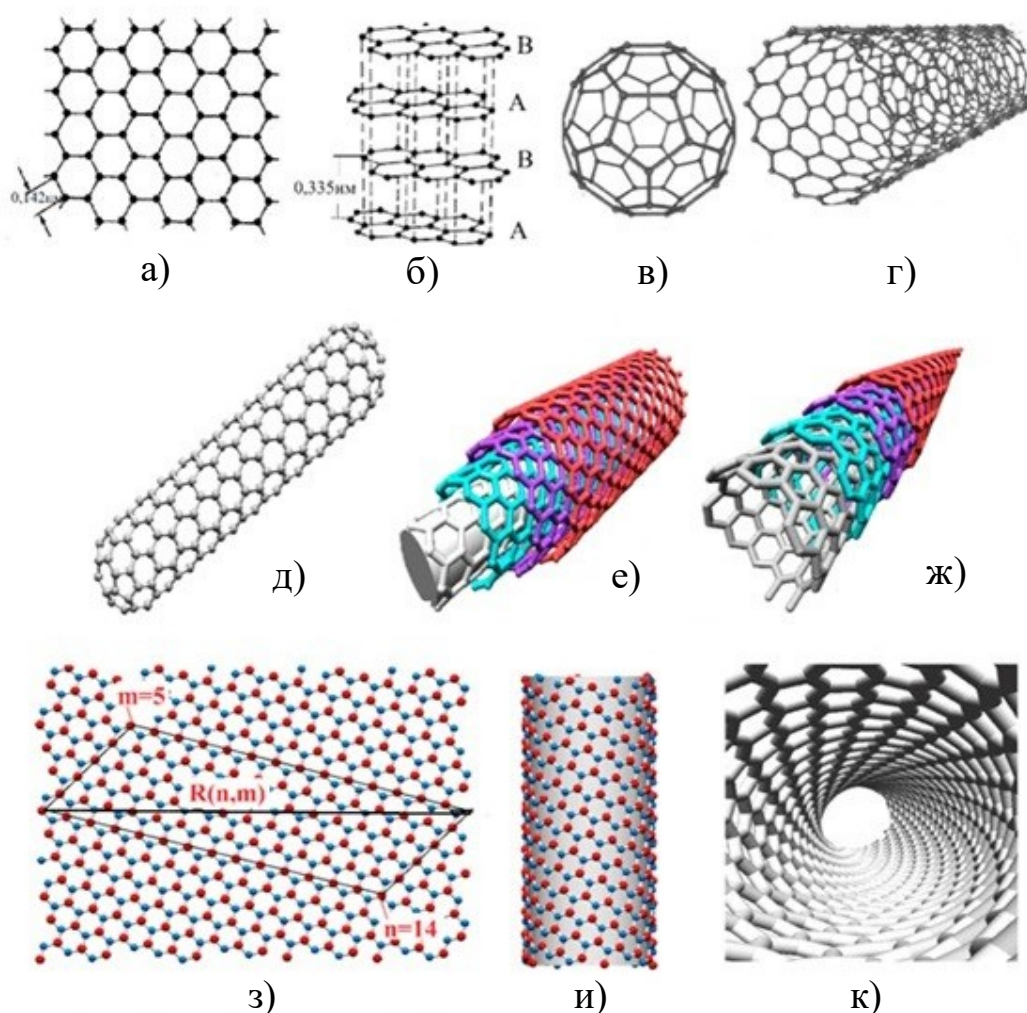


Рисунок 1.2 – Идеальные структуры основных слоистых (sp^2 -гибридизация) аллотропных модификаций углерода

- а) графен; б) α -графит; в) фуллерен C_{60} ; г) однослойная углеродная нанотрубка (ОУНТ) $(n, 0)$ – «зигзаг»; д) закрытая ОУНТ $(n=m)$ – «седло»; е) многослойная УНТ (МУНТ); ж) вложенные конусы; з) развертка хиральной ОУНТ $(14,5)$; и) ОУНТ $(14,5)$; к) ОУНТ $(14,5)$ (вид изнутри)

При этом, чтобы нанотрубка получилась бесшовной, а значит с минимальной энергией, необходимо соблюдать следующие правила: (1) стороны

прямоугольного фрагмента должны быть параллельны или перпендикулярны вектору $R(n,m)$, (2) ширина фрагмента в направлении вектора R должна быть строго равна длине (модулю) вектора, (3) координатные числа n и m – целые, определяются, как показано на рисунке 1.2,з. Числа n и m , очевидно, задают пространственное расположение атомов углерода (шестиугольников графена) и периметр ОУНТ (равен модулю вектора R). В зависимости от расположения атомов углерода на поверхности ОУНТ (выбора координат n и m), ОУНТ можно разделить на 3 группы [2,10]: (1) *ахиральные* УНТ типа «зигзаг» (рисунок 1.2,г), в которых две стороны каждого шестиугольника ориентированы параллельно оси УНТ (для этого типа $m=0$, направление вектора R совпадает с направлением оси координат n , линия атомов на торце трубки зигзагообразная), (2) *ахиральные* УНТ типа «кресло» или «седло» (рисунок 1.2,д), в которых две стороны каждого шестиугольника ориентированы перпендикулярно оси УНТ (для этого типа $n=m$, вектор R делит угол (n,m) пополам, линия атомов на торце трубки напоминает ряд кресел), (3) *хиральные* УНТ, в которых любая пара сторон шестиугольника расположена под углом к оси УНТ, отличным от 0 или 90° . Для хиральных УНТ $m \neq 0$, $m \neq n$, каждая цепочка из многоугольников графена располагается на поверхности УНТ в виде спирали, как это показано для УНТ (14,5) [6] на рисунке 1.2 и (внешний вид) и рисунке 1.2, к (вид изнутри УНТ).

Углеродные нанотрубки могут быть *открытыми* (рисунок 1.2,г) или *закрытыми*, представляющими собой фактически фуллерен вытянутой формы (tubular fullerenes [11]) (рисунок 1.2,д). Необходимо отметить, что для большинства приложений УНТ должны быть открытыми [12].

Если подобрать ОУНТ разного диаметра и вставить коаксиально одну трубку в другую так, чтобы межслоевые расстояния у смежных ОУНТ были близки к межслоевому расстоянию графита, то получится *многослойная углеродная нанотрубка (МУНТ)*, схематично изображенная на рисунке 1.2,е.

Можно представить так же графеновую развертку в виде круга с удаленным сектором. Свертывание такой развертки вокруг оси, проходящей через центр круга, дает конус. Если множество таких конусов вставить один в другой, то

получится *углеродное нановолокно (УНВ)* из *вложенных конусов*, структура которого схематично представлена на рисунке 1, 2, ж [6]. В научной литературе такой тип нановолокон (см. рисунок 1.5.) называют «елочка», «рыбья кость», «вложенные конусы» и др. (по виду изображения нановолокна на снимках просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР)). Очевидно, чтобы конус оказался бесшовным, свертывание графена должно сопровождаться появлением определенных дефектов в структуре графена, обеспечивающих замыкание всех σ -связей атомов углерода на поверхности конуса.

1.2. Углеродные нановолокна (УНВ) и нановолокнистые углеродные материалы (НУМ)

Общие замечания. Следуя [13] в данной работе под углеродными нановолокнами (*УНВ/CNF*) и углеродными нановолокнистыми материалами (*НУМ*) будем понимать графито-подобные материалы, состоящие преимущественно из углеродных нановолокон слоистой (в том числе каркасной) структуры, любой поперечный размер которых составляет сотни и менее нанометров, а длина на порядок и более превышает поперечный размер. То есть в рамках данного определения углеродные нанотрубки, как это принималось и ранее [14-16] до появления термина «nanotube», являются одной из разновидностей УНВ. Необходимо помнить о различиях масштабов УНВ и углеродных волокон (УВ) (см. рисунок 1.3 [17]).

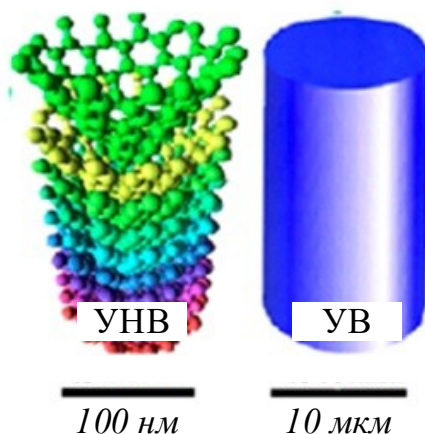


Рисунок 1.3 – Различие масштабов между УНВ и обычными УВ

Исследования, связанные с УНВ, можно разделить на три этапа:

1. Первый этап охватывает интервал с начала первых публикаций по тематике УНВ⁴ (патент T.V. Hughes и C.R. Chambers 1889 г. [18], статья P.L. Schultzenberger, опубликованная в 1890 г. – см. ссылку в [19]) до начала исследований структуры УНВ на основе электронной микроскопии, в результате которых российские ученые Л.В. Радужкевич и В.М. Лукьянович в 1952 году впервые представили снимки нанотрубчатых УНВ/УНТ [14], полученных при разложении *CO* на железном контакте, хотя эта работа в то время и осталась практически незамеченной [20].

2. Второй этап, длившийся с начала 1950-х до начала 1990-х годов, характеризуется развитием, особенно с начала 1970-х годов, представлений о структуре, морфологии, механизмах зарождения и роста УНВ на наночастицах переходных металлов [15,21-27]. На этом этапе исследования в области УНВ проводились в основном *под флагом борьбы* с углеродными отложениями на катализаторах, содержащих переходные металлы (*Ni, Fe, Co* и др.) и их сплавы, в процессах переработки углеродсодержащих газов (углеводороды, *CO* и др.), поскольку углеродные отложения дезактивируют и разрушают катализатор [28,29]. Тем не менее, по мере выявления все новых уникальных свойств УНВ

⁴На протяжении первого и второго этапов любые субмикронные углеродные волокна именовались в литературе как углеродные нити («филаменты» или «carbon filaments») или нитевидный углерод («филаментарный углерод» или «filamentous carbon»).

материалов [30,31], проявлялся интерес и к их производству, как целевому продукту [32].

3. Начало третьего этапа, продолжающегося до настоящего времени, характеризуется резким всплеском исследований в области углеродных наноструктур, связанным с открытием в 1985 году фуллеренов, публикацией в 1991 году японским физиком S. Iijima детального описания структуры многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ/multi walled carbon nanotubes), полученных как побочный продукт синтеза фуллеренов в процессе электродугового испарения графитовых электродов [33], а также с открытием в 1993 году однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ), полученных с применением металлических катализаторов [34,35]. Если на первых двух этапах работы в области УНВ проводились химиками и материаловедцами, то, начиная с 1991 года, рост числа публикаций стимулируется в значительной мере физиками и другими специалистами, преобладающий интерес которых связан с фундаментальными проблемами синтеза, описания свойств и применения **c-УНТ**, т.е. УНТ, обладающих высокой степенью структурного совершенства (совершенных УНТ, structurally perfect nanotubes [36], perfect CNTs [37], high degree of structural perfection [38]), которые характеризуются отсутствием структурных дефектов, существенно изменяющих (ухудшающих) их свойства.

Всплеск интереса к c-УНТ стимулировал также дальнейшее ускоренное развитие работ и в области каталитического синтеза и применения несовершенных УНВ различной структуры и морфологии [13,31,39,40-45]. Необходимо отметить, что принципиально методы синтеза УНВ/УНТ не зависят от степени их структурного совершенства. Главные преимущества несовершенных УНВ по сравнению с c-УНТ, несмотря на относительное снижение индивидуальных свойств, это технологическая простота, дешевизна и перспективы массового коммерческого производства.

Основные методы синтеза УНВ по физико-химической природе можно разделить на три группы.

1. Синтез УНВ на основе каталитического разложения углерод содержащих газов/паров при температурах порядка $500\text{--}1000^\circ\text{C}$ на наночастицах переходных металлов, преимущественно *Fe*, *Co*, *Ni*, *Pd*, и их сплавов, включая сплавы с другими металлами [14,21,23,28,43,46-50]. В современных англоязычных публикациях все эти методы часто объединяются под названием *Catalytic Chemical Vapor Deposition (CCVD)* [10,51]. Метод CCVD может быть реализован в аппаратах различного исполнения, как в непрерывном, так и периодическом режиме. Каталитический метод в сравнении с другими методами легче масштабируется. В качестве источника углерода в данном процессе можно использовать любые углеродсодержащие газы и газовые смеси.

2. Синтез на основе термической сублимации – десублимации углерода без катализатора при температурах $> 1000^\circ\text{C}$ (электродуговой [33,52,53], лазерный [54] и др. [2]).

3. Гибридные методы, совмещающие элементы чисто каталитических и чисто сублимационных методов: (а) сублимация-десублимация углерода в присутствии наночастиц переходных металлов (электродуговое и лазерное испарение графита, содержащего переходные металлы [52,54-56]), (б) совмещение процессов сублимации-десублимации углерода и каталитического разложения углеродсодержащих газов [57] и др.

По типу оборудования методы синтеза УНВ часто делят на электродуговые (Arc-discharge), лазерные (Laserablation) и каталитические (CCVD). Сравнение этих методов, как следует из таблицы 1.1, заимствованной из [58], указывает на существенные преимущества каталитического метода, особенно в контексте разработки крупнотоннажных коммерческих производств.

Тем не менее, и электродуговой метод, и метод лазерной абляции по-прежнему находят достаточно широкое применение, особенно в лабораторных исследованиях, связанных с получением с-УНТ, когда себестоимость продукта не имеет определяющего значения.

Более высокие перспективы создания крупнотоннажных производств УНВ/УНТ низкой себестоимости на основе каталитических методов отмечаются и в ряде других публикаций [10,13,37,48-51,59,60]. Поэтому основное внимание в диссертации будет уделено методам синтеза УНВ на основе разложения углеводородов в присутствии нанесенных катализаторов.

Таблица 1.1 – Сравнение различных методов синтеза УНВ [58]

Метод синтеза (по оборудованию)	Э-дуговой*	Лазерный*	Каталитический
Температура реакции, °С	3000-4000	3000	500-1100
Стоимость конструкции	Высокая	Высокая	Низкая
Селективность по УНВ/УНТ	Низкая	Низкая	Высокая
Источник углерода	Сложно	Сложно	Доступный
Затраты на очистку УНВ/УНТ	Высокие	Высокие	Низкие
Выход УНВ/УНТ	<30%	Около 70%	95-99%
Тип процесса	Периодический	Периодический	Непрерывный
Контроль параметров	Сложно	Сложно	Легко
Потребность в энергии	Высокая	Высокая	Низкая
Проектирование реактора	Сложно	Сложно	Просто
Степень графитации УНВ/УНТ	Высокая	Высокая	Средняя

* Сюда же относятся и соответствующие гибридные методы

Представления о каталитическом механизме роста УНВ на наночастицах переходных металлов, находящихся на носителе, в процессе разложения углеродсодержащих газов/паров впервые были сформулированы Бейкером с соавторами (R. Baker) [21] в 1972 г. и Рострупом-Нельсеном (J. Rostrup-Nielsen) [23] в 1977 г. Их общие положения сводятся к следующим пунктам (см. ниже рисунок 1.4, заимствованный из [21]):

1) рост УНВ протекает на наночастице переходного металла при температуре, обеспечивающей разложение углеродсодержащего газа и способность металлической наночастицы к структурной перестройке или к переходу в жидкое/жидко подобное состояние (рисунок 1.4,а);

2) образующиеся в процессе разложения газообразные продукты десорбируются в газовую фазу, а углерод растворяется в объеме металлической наночастицы, вызывая ее структурную перестройку (рисунок 1.4,в);

3) стадии растворения адсорбированного углерода в объеме наночастицы и выделения из нее в виде УНВ протекают на различных участках поверхности – межфазных границах газ/частица и частица/(подложка), соответственно;

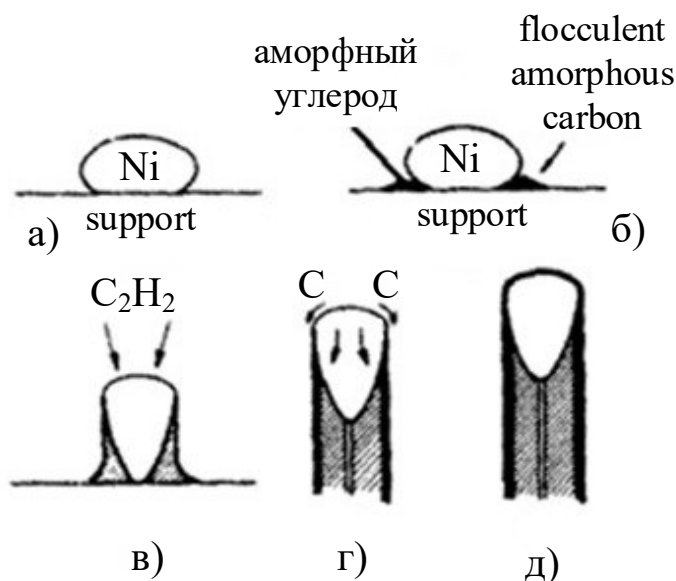


Рисунок 1.4 – Стадии роста УНВ

4) растворимость углерода у активной поверхности газ/частица выше, чем у поверхности частица/носитель или частица/графит, в результате чего, по мере насыщения частицы углеродом, на границе раздела частица/подложка (на рисунке 1.4,в под частицей) из объема частицы начинает выделяться углерод в виде УНВ (рисунок 1.4,в,г);

5) в дальнейшем непрерывный рост нановолокна поддерживается за счет диффузионного переноса углерода в объеме частицы⁵ от реакционной части поверхности к части поверхности, примыкающей к углеродному нановолокну, под действием разности концентраций углерода, соответствующих рассматриваемым поверхностям раздела фаз;

⁵ В модели Бейкера и соавторов допускается перенос углерода и за счет поверхностной диффузии.

б) наночастица (рисунок 1.4,г) оттесняется от подложки выделяющимся углеродом и далее остается на конце растущего УНВ («рост от наконечника» или «верхушечный рост»)⁶;

7) процесс роста нановолокна прекращается после объединения устойчивых углеродных кластеров, адсорбированных на реакционной поверхности, в сплошную углеродную пленку, блокирующую от газовой фазы все активные центры металлической наночастицы.

В большинстве публикаций, например, в [47,61], отмечается, что, как правило, одна металлическая наночастица является центром роста одного нановолокна, при этом размер наночастицы и диаметр растущего на ней нановолокна практически совпадают. Однако, в случае относительно больших размеров наночастиц, это правило может нарушаться [62,63].

Рассмотренная модель применима с небольшими оговорками и в случае гибридных методов синтеза УНВ, когда углерод поступает на поверхность наночастицы не за счет каталитической реакции, а непосредственно из газовой фазы, например, после испарения графита в дуговом разряде, за счет лазерного облучения и других средств высокоэнергетического воздействия, в том числе одновременно с испарением и сублимацией соответствующих переходных металлов.

Данная модель получила дальнейшее развитие и была применена, в частности, Н. Kanzow и А. Ding [64] для объяснения зависимости структуры и морфологии УНТ от температуры. В последующих работах уточнялись лишь представления о влиянии отдельных факторов на особенности роста и характеристики образующихся углеродных нановолокон [48,65].

Наиболее общими, но до конца нерешенными вопросами механизма роста УНВ/УНТ, по-прежнему остаются такие, как (1) вопрос о роли поверхностной и объемной диффузии в доставке углерода от активной поверхности частицы к

⁶ При сильной связи частица-носитель частица может оставаться на носителе неподвижной, волокно будет расти от верхней части частицы, а каталитически активной будет свободная поверхность между волокном и подложкой. В этом случае говорят о росте УНВ «от основания волокна» или о «корневом росте».

участку формирования УНВ, (2) вопрос о движущей силе диффузионного процесса, обеспечивающего доставку углерода к поверхности раздела частица/УНВ, а также (3) вопрос о зарождении фазы углерода на поверхности металлической наночастицы.

Что касается первого вопроса, то в большинстве работ предпочтение отдается объемной диффузии [21,23,66,67], хотя до сих пор встречаются публикации, в которых, подобно Баирду (Т. Baird) и др. [68] и Оберлину (А. Oberlin) и др. [15], определяющей считают поверхностную диффузию, особенно на стадии постоянной скорости роста УНВ [69]. Второй вопрос тоже до сих пор является неоднозначным. Бейкер в своей модели роста УНВ [21], разработанной по данным разложения ацетилена (экзотермическая реакция), предполагал, что первопричиной выделения углерода из насыщенной углеродом металлической наночастицы и роста УНВ за счет диффузионного потока углерода является *градиент температур* в объеме наночастицы, возникающий из-за того, что *экзотермическая* реакция и растворение углерода в объеме частицы происходят на одной части поверхности, а *эндотермический* процесс выделения углерода из частицы – на другой. При насыщении металлической частицы углеродом предельная концентрация углерода, а следовательно, и его выделение из частицы в первую очередь достигается в области более низких температур, т.е. градиент температур приводит к однонаправленному градиенту концентраций и, соответственно, к возникновению диффузионного потока углерода. Данная гипотеза поддерживается в ряде работ до сих пор [51,64], несмотря на то, что еще Роструп-Нельсен [23] показал, что это положение неприемлемо, т.к. рост УНВ характеризуется теми же особенностями и в случае *эндотермической* реакции разложения метана. Опираясь на термодинамические данные других авторов, Роструп-Нельсен обосновал альтернативное положение о том, что различие между концентрациями на рассматриваемых участках поверхности металлической частицы обусловлено тем, что и при одной и той же температуре растворимость углерода в объеме частицы вблизи границы раздела газ/металл выше, чем вблизи поверхности раздела графит/металл.

Р.А. Буянов и В.В. Чесноков [43,70], Альstrup (I. Alstrup) [71] и другие [65,67,72] считают, что существенную роль в процессе роста УНВ на наночастицах переходных металлов играет стадия образования в зоне реакции приповерхностного карбида соответствующего металла, обеспечивающего существенно большую концентрацию углерода в объеме наночастицы вблизи реакционной поверхности газ/частица.

Количественные результаты при описании стадии зародышеобразования углерода на поверхности металлической наночастицы на основе термодинамических расчетов получены в работах В.Л. Кузнецова и А.Н. Усольцевой [73-75].

Разновидности УНВ и УНВ-материалов далеко не исчерпываются рассмотренными выше совершенными структурами (с-УНТ). К с-УНТ можно отнести ОУНТ, ДУНТ (двустенные УНТ), МУНТ с небольшим числом слоев, УНТ с заданной хиральностью, сопряженные УНТ (сростки), модифицированные с-УНТ и другие точно воспроизводимые структуры, проявляющие уникальные индивидуальные свойства [37]. Совершенные УНТ, как правило, имеют минимальные поперечные размеры (ОУНТ – 0,8–2 нм, МУНТ – 5–20 нм [37]), за что их иногда называют тонкими УНТ (т-УНТ) [39]. Исследования в области синтеза и применения с-УНТ являются весьма специфичными и развиваются в настоящее время как отдельное научно-техническое направление, выходящее за рамки данной диссертационной работы. Поэтому в дальнейшем с-УНТ будут рассматриваться лишь в общем контексте.

УНВ несовершенной структуры, в зависимости от условий их синтеза и природы катализатора, могут быть самой разной толщины (от единиц до сотен нм) и длины (от мкм до нескольких см [76]), УНВ могут быть правильной формы, деформированными, непостоянной толщины, многократно изогнутыми, пережатыми, разветвленными и т.д. К еще большему разнообразию УНВ приводит их химическая [77-81] и высокотемпературная обработки [82,83].

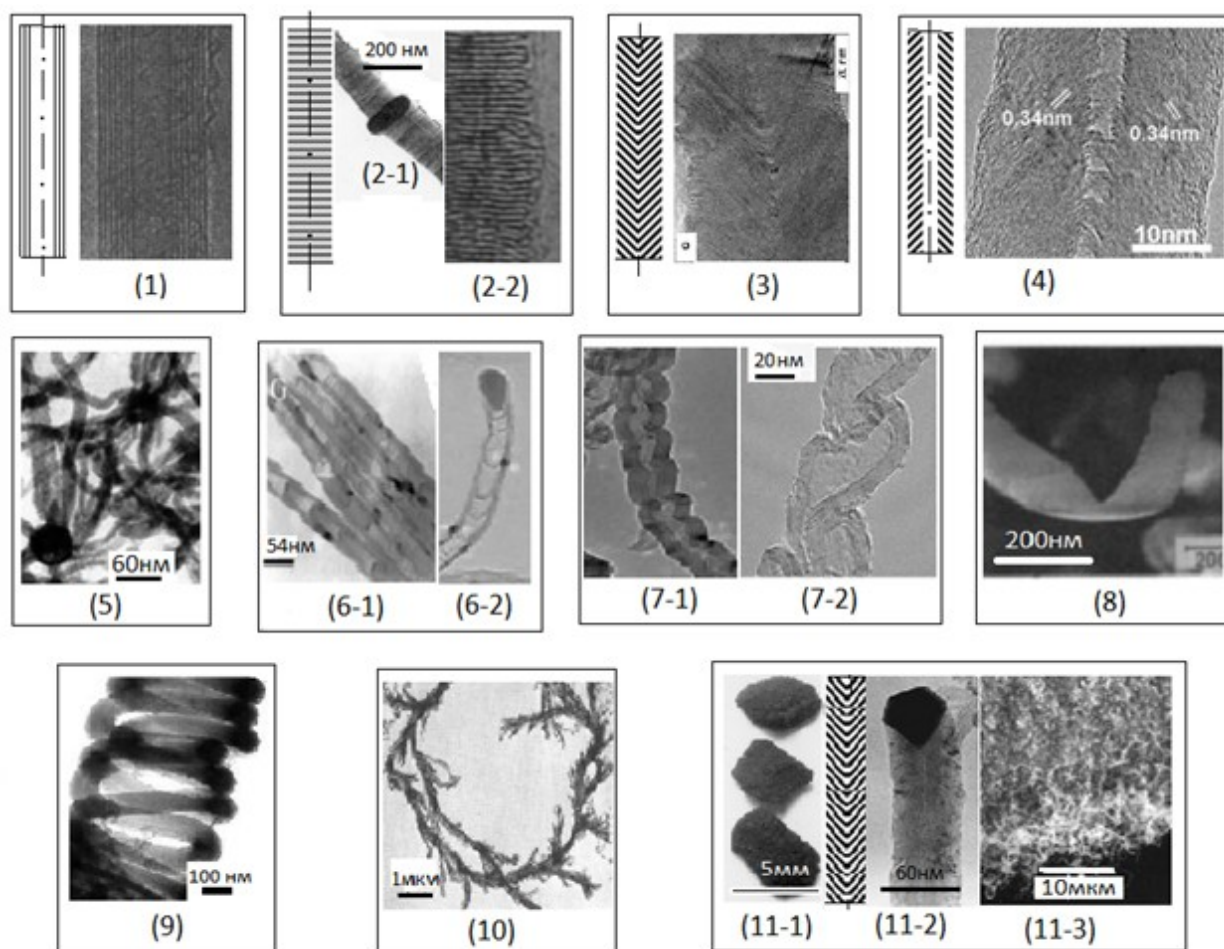


Рисунок 1.5 – Разновидности УНВ и УНВ-материалов

(1) многослойная УНТ [84]; (2) УНВ «колода карт» (фрагмент (2-1) заимствован из [48], (2-2) из [85]); (3) УНВ «вложенные конусы» (из [82]); (4) УНВ «усеченные вложенные конусы» (из [86]); (5) УНВ типа «октопус» (из [87]); (6) УНВ типа «бамбук» ((6-1) из [87], (6-2) из [88]); (7) УНВ типа «цепь» ((7-1) из [89], (7-2) из [90]); (8) УНВ типа «лента» (из [85]); (9) УНВ типа «спираль» (из [91]); (10) УНВ типа «ветвь» (из [31]); (11) УНВ гранулы ((11-1) внешний вид (из [92]), (11-2) фрагмент типичного УНВ в грануле (из [47]), (11-3) внешний вид скола гранулы (из [93]))

Кроме с-УНТ, обычно выделяют еще четыре характерные структуры УНВ: многослойные нанотрубки с большим (до 100 и более) числом слоев (свернутые графеновые слои параллельные оси волокна – рисунок 1.5,(1)), УНВ типа «колода карт» (рисунок 1.5,(2)), в которых плоскости графенов перпендикулярны оси волокна [94], УНВ типа «вложенные конусы» (рисунок 1.5,(3)), УНВ типа

«вложенные чашки» [95] или «вложенные усеченные конусы» [96], как показано на рисунке 1.5, (4). Угол раскрытия конуса может составлять от 0 до 180° [97] в зависимости от состава активной фазы катализатора, температуры и содержания водорода в реакционной среде [98,99]. В случае «усеченного конуса» УНВ имеет, как и в случае МУНТ, полый приосевой канал, однако структура стенки в этом случае совсем иная [100]. Структура УНВ во многом определяет и его свойства. Так УНТ обладают большей механической прочностью и электропроводностью, а УНВ, у которых края графена выходят на поверхность волокна – большей способностью вступать в химические взаимодействия с окружающей средой, модифицироваться под воздействием химической [77-80], высокотемпературной [82,83] и других видов обработки [101].

Как правило, на одной металлической наночастице образуется одно углеродное волокно с поперечным размером, приблизительно равным размеру наночастицы. Но может быть и иначе.

Так в случае синтеза УНВ на Ni/Cu катализаторе при температурах порядка $500-600^\circ C$ в среде CH_4/H_2 образуются структуры типа «октопус» (англ. Octopus – осьминог), т.е. на одной металлической наночастице образуется сразу несколько более тонких нановолокон, как это показано на рисунке 1.5,(5), в то же время при температуре $750-800^\circ C$ и повышенном содержании водорода на Ni/Cu катализаторе образуются «бамбукообразные» нановолокна (см. рисунок 1.5,(6)). На железном катализаторе в области температур $800^\circ C$ можно получить «цепеобразные» нановолокна, подобные показанным на рисунке 1.5,(7). По-видимому, такого типа УНВ образуются в результате циклического повторения состояний равновесия и пересыщения углеродом металлических наночастиц, находящихся на границе фазового перехода. Механизм такого роста предложен в [65]. УНВ могут быть получены в форме лент (рисунок 1.5,(8)), спиралей (рисунок 1.5,(9)), ветвей (рисунок 1.5,(10)).

Применение нанесенных катализаторов с большим содержанием металлического никеля [102] в процессе разложения метана при температурах порядка $550^\circ C$ позволяет получать не только отдельные УНВ, но и готовые УНВ

материалы в виде мезопористых гранул (рисунок 1.5,(11-1)), состоящих из плотно переплетенных УНВ (рисунок 1.5,(11-2, 11-3)).

В целом, исследования по синтезу УНВ продолжаются. Установлено, что условия синтеза УНВ (характеристики катализатора, температура, давление, состав исходного сырья) оказывают определяющее влияние на свойства получаемых углеродных наноструктур (тип УНВ, структура, морфология, геометрические характеристики, химия поверхности, физические свойства УНВ и др.) [48,59,69], однако обобщить эти данные в виде универсальных моделей, позволяющих заранее предсказывать свойства УНВ в зависимости от условий синтеза, пока не удалось.

Мировое производство и применение УНВ материалов в настоящее время и в перспективе. Исследования, выполненные в последние десятилетия, показывают, что углеродные нановолокна, благодаря их малым размерам и структурным особенностям [51], обладают уникальными электрическими [103], оптическими [104,105], механическими [106], термическими [107], эмиссионными [108], адсорбционными [109], химическими свойствами. УНВ обладают способностью к функционализации для целенаправленного улучшения объемных и поверхностных свойств, включая смачиваемость, кислотно-основные свойства, адсорбционную способность [110,111].

Ожидается, что индивидуальные и организованные в определенные системы с-УНТ окажут революционизирующее воздействие на развитие таких отраслей, как микроэлектроника и фотоника (3D интегральные схемы, транзисторы, интерконнекторы, системы обработки, генерации и индикации световых сигналов) [105,112-115], медицина и биотехнология (средства диагностики, биосенсоры, средства доставки лекарств, молекулярные носители) [60,116], энергетика (электроды, солнечные батареи, топливные элементы, систем хранения и передачи энергии) [117-120], измерительные приборы (сенсоры, прецизионные датчики вибрации и деформации) [121], а также другие приложения, в которых индивидуальные свойства и порядок углеродных наноструктур имеют решающее значение.

С увеличением дефектности индивидуальные свойства УНВ снижаются, однако, как показывает обзор публикаций, существует множество приложений, для которых структурное совершенство и упорядоченность УНВ не являются решающими требованиями, по крайней мере, исходя из критерия цена/качество, являющегося основным для приложений, предполагающих крупнотоннажное производство. Многие УНВ, как с-УНТ, *так и неупорядоченные и содержащие структурные дефекты*, уже применяются или имеют перспективу эффективного применения в технологиях таких материалов и изделий, как биосенсоры [122-124], умные материалы (например, исполнительные механизмы типа мышечных тканей [125]), электроды аккумуляторов, электрические емкости, топливные элементы и солнечные батареи [126,127], ультрадисперсные карбиды [128,129], сверхлегкие конструкционные композиты с улучшенными электрическими, тепловыми и оптическими характеристиками, антистатические покрытия и экранирующие материалы [17,130-132], адсорбенты для очистки сред от вредных примесей [133,134], катализаторы, носители катализаторов и биологически активных веществ [135-139].

Тем не менее, в настоящее время коммерческое производство УНТ пока относительно не развито. Это объясняется тем, что потребность в дорогих с-УНТ связана пока в основном с решением научных и рекламных задач: исследование свойств с-УНТ, создание макетов компонентов микроэлектроники и других изделий. А большая часть производимых УНТ, относящихся к неорганизованным архитектурам несовершенных УНТ, которые, по данным [37], сегодня используются в основном в объемных композитных материалах и тонких пленках, так же пока не выдерживают конкуренции. В [37] уделено внимание на то, что стоимость объемных очищенных МУНТ находится на уровне 100 \$ за кг, что в 1–10 раз больше, чем у коммерчески доступного углеродного волокна, а цены на с-УНТ еще на несколько порядков выше. Тем не менее, на основе этих материалов создаются демонстрационные образцы и ограниченные партии различных коммерческих продуктов от аккумуляторов, автомобильных деталей и спортивных товаров до корпусов лодок и фильтров для воды, однако для перехода

к массовому промышленному производству этих изделий необходимо дальнейшее существенное снижение стоимости углеродных наноматериалов [37].

Эта задача решается, в том числе, за счет вовлечения в производство более широкого ассортимента УНВ. По данным [13] мировые мощности производств, всех типов углеродных наноматериалов с диаметром до 800 нм в 2008 году составили 390 т/год, в 2009 – 500 т/год, в 2010 – 710 т/год, в 2015 – 9300 т/год (темп роста – 67% в год). Обзор публикаций показывает, что наиболее дешевые УНВ/УНТ в больших объемах производятся за счет каталитического синтеза (CCVD) [13,37,140,141] в том числе такими компаниями, как Hyperion Catalysis International (США), Bayer Materials Science (Германия), Nano Lab (США), Nanocyl (Бельгия), South West Nanotechnology (США), Carbon Nanotechnologies Inc. (США), Arkema (США), Pjin Nanotech (Южная Корея), Thomas Swan Co. (Великобритания, США, Китай) и другими, представленными, например, в списке [142].

Обзор публикаций показывает, что наиболее перспективными для крупнотоннажных производств УНВ представляются рынки композитов, адсорбентов, катализаторов, носителей катализаторов и биологически активных веществ. При этом коммерческий успех и на этих направлениях невозможен без дальнейшего снижения себестоимости УНВ. Очевидно, что решение этой проблемы следует искать на пути разработки более дешевых и эффективных катализаторов, процессов и оборудования синтеза УНВ.

1.3. Совместное производство УНВ материалов и водорода

Одним из перспективных направлений в решении задачи существенного снижения себестоимости УНВ является каталитическая технология *совместного* производства УНВ и водорода в соответствии с реакцией



В реакции (1.1), ΔH^0 – зависит от n и m , $\Delta H^0 = 74,8$ кДж/моль).

Концепция технологии совместного промышленного производства УНВ материалов и водорода путем разложения углеводородов на катализаторах, содержащих переходные металлы группы железа, впервые была представлена и экспериментально обоснована на уровне пилотного реактора в работах Г.Г. Кувшинова и соавторов [39,92,143-150]. В рамках этой концепции предложен ряд технологических схем экологически чистых процессов

– превращения природного и попутных газов в УНВ и метано-водородное топливо с последующим использованием последнего в двигателях внутреннего сгорания и дизельных электрогенераторах;

– безотходной переработки углеводородного сырья в УНВ, тепловую энергию и воду;

– переработки углеводородных газов в УНВ и водород с последующим использованием последнего для производства электроэнергии на основе водородных топливных элементов;

– каталитическое разложение метана/природного газа на УНВ и водород на основе солнечной энергии.

Данная технология удовлетворяет, в том числе, критериям применимости в районах Сибири и Крайнего Севера с неразвитой инфраструктурой и может быть реализована на базе автономных малогабаритных установок, что актуально, в том числе, при освоении Арктических месторождений.

На рисунке 1.6, заимствованном из [92], представлена простая технологическая схема совместного производства УНВ и метано-водородного топлива из природного или попутного газов. В соответствии с [92] в реактор 1 с псевдо- или виброоживленным слоем (или с применением другого способа перемешивания) подается высокопроцентный никельсодержащий катализатор на носителе (Al_2O_3 , SiO_2 и др.) в виде частиц размером <1 мм и углеводородный газ. В реакторе поддерживается определенная температура в диапазоне $450-600^\circ C$. При этой температуре углеводороды разлагаются на углерод (в виде УНВ диаметром $50-150$ нм), водород и метан (термодинамически равновесное соотношение метан/водород зависит от температуры и давления). Образующиеся

УНВ остаются на частицах катализатора, который постепенно теряет активность, превращаясь в мезопористые углеродные гранулы с удельной поверхностью $100\text{--}300\text{ м}^2/\text{г}$ углерода, состоящие из плотно переплетенных углеродных нановолокон. Внешний вид гранул показан на рисунке 1.5,(11).

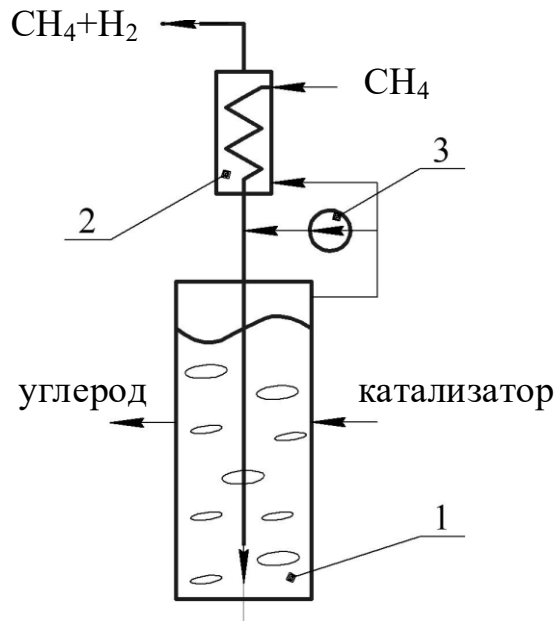


Рисунок 1.6 – Схема совместного производства УНВ и метано-водородного топлива из природного или попутного газов:

1 – реактор; 2 – рекуперативный теплообменник; 3 – рециркуляционный контур

Метано-водородная смесь охлаждается и направляется к потребителю в качестве более эффективного по сравнению с природным газом топлива двигателей внутреннего сгорания. Актуальность решения проблемы обогащения газового топлива водородом связана прежде всего с повышением экологической эффективности и к.п.д. двигателей внутреннего сгорания [151,152]. Рекуперативный теплообменник 2 позволяет сократить энергозатраты на поддержание необходимой температуры в реакторе. Рециркуляционный контур 3 обеспечивает поддержание необходимого состава смесей в реакционной зоне, а в случае периодического по катализатору реактора – еще и поддержание оптимальной скорости псевдооживления увеличивающихся в размере углеродных

частиц. Перемешивание дисперсного материала требуется для исключения агломерации получаемого твердого продукта.

Необходимо отметить, что УНВ можно получать не только в виде мезопористых макрогранул, но и в виде порошков, однако это неизбежно приведет к повышению себестоимости продукта при промышленном производстве из-за появления дополнительных затрат на удержание пылевидного продукта в реакторе, улавливание тонких порошков, компактирование и на другие операции.

Катализатор в данном процессе является расходным материалом, поэтому важнейшими показателями процесса являются **удельный выход УНВ и водорода на единицу массы катализатора** (или активного компонента) **за время полной дезактивации катализатора** (y_c , $KZ_{(УНВ)}/KZ_{(кат.)}$, $KZ_{(УНВ)}/KZ_{(Ni)}$ и т.д.) и (y_H , $МОЛЬ_{(H_2)}/Z_{(кат.)}$, $МОЛЬ_{(H_2)}/МОЛЬ_{(кат.)}$), соответственно, а также **активность** катализатора в реакции разложения метана, определяемая как скорость превращения метана при фиксированных условиях (A_X , $МОЛЬ_{(CH_4)}/(ч \cdot Z_{кат.})$) и **стабильность**, определяемая как время стабильной работы (t , $ч$) или время дезактивации катализатора (t_d , $ч$) [153]. Очевидно, что в случае разложения метана

$A_X = X \cdot q_{CH_4}$, $y_c = \int_0^{t_d} A_X dt = q_{CH_4} \int_0^{t_d} X dt$ или при постоянной активности $y_c = A_X \cdot t_d$, где X – конверсия метана, q_{CH_4} – удельный расход метана ($МОЛЬ_{(CH_4)}/(ч \cdot Z_{(кат.)})$) или ($Л_{(CH_4)}/(ч \cdot Z_{(кат.)})$).

В [149] показано, что в случае разложения природного газа в пилотном реакторе с виброожиженным слоем достигается удельный выход $y_c > 100$ г/г_{кат.}, хотя и меньший, чем при разложении метана на том же катализаторе в лабораторном реакторе. При этом содержание УНВ составляет более 99%, основные примеси – компоненты исходного катализатора.

Внастоящее время число публикаций, связанных с разработкой технологии **совместного** производства УНВ и водорода/метано-водородной смеси из метана/природного газа, весьма велико. Обобщенную информацию о состоянии

исследований в данной области можно найти в обзорах и публикациях [59,69,154-159].

Обоснование перспективности совместного производства УНВ и метано-водородной смеси из природного газа/метана (рисунок 1.6) можно получить из следующих оценок. В [160] при обсуждении экономических перспектив создания крупномасштабного промышленного производства водорода на основе прямого разложения природного газа, ссылаясь на [161], отмечают, что даже без учета стоимости производимого одновременно углерода (углерод здесь сжигается при регенерации катализатора), благодаря простоте процесса и, соответственно, снижению капитальных затрат, себестоимость водорода, получаемого прямым разложением природного газа, оказывается на 25–30% ниже по сравнению с наиболее эффективными на сегодня процессами паровой конверсии или селективного окисления. Процесс совместного производства УНВ и метано-водородной смеси в соответствии со схемой рисунок 1.6 эквивалентен процессу производства водорода со 100%-й конверсией углеводородов (здесь непрореагировавший метан входит в состав целевого газообразного продукта и до определенного нижнего предела концентрация водорода не имеет существенного значения). В этом случае все расходы, кроме стоимости катализатора (в случае производства УНВ он является, как отмечалось, расходным материалом), можно отнести на счет водорода. Тогда нижний предел себестоимости УНВ, очевидно, можно оценить по стоимости катализатора, расходуемого на единицу массы углерода, а в случае простой технологии синтеза катализатора – по стоимости никеля, расходуемого на единицу массы УНВ. При этом, если принять цену на никель $C_{Ni}=(10-20) \text{ \$/кг}$, а удельный выход углерода $y_c \approx 100 \text{ кг}_{(УНВ)}/\text{кг}_{(Ni)}$ (по данным испытаний пилотного виброреактора [149]), то себестоимость УНВ $CC_{УНВ} \approx C_{Ni}/y_c \approx (10-20)/100$ или $CC_{УНВ} \approx 0,1-0,2 \text{ \$/кг}_{(УНВ)}$. Можно видеть, что полученные величины более, чем на порядок ниже требований Волдера и др. [37] к себестоимости УНВ, претендующих на массовое коммерческое производство. Необходимо отметить, что в реальности, в случае крупномасштабного производства, себестоимость УНВ может оказаться, как выше (из-за большей

стоимости катализатора по сравнению с никелем и снижения удельного выхода УНВ (y_c) при переходе к большему масштабу реактора, на что обращается внимание в [149]), так и ниже, если удельный выход y_c в условиях промышленного производства окажется, благодаря прогрессу в технике приготовления катализатора выше, чем принятый в расчете. Эти обстоятельства указывают на то, что вопросы (1) разработки более эффективной технологии приготовления катализаторов синтеза УНВ для снижения себестоимости катализаторов до величин порядка рыночной стоимости никеля в условиях крупномасштабного производства, а также (2) разработки эффективного реактора и (3) решения проблемы масштабного перехода без существенного снижения удельного выхода УНВ по сравнению с достигнутыми в лабораторных условиях величинами являются наиболее актуальными.

1.4. Нанесенные катализаторы синтеза УНВ и водорода из метана и методы их приготовления

Роль катализаторов при осуществлении процессов синтеза УНВ оказывается решающей, как с точки зрения получения УНВ с заданными свойствами и соответствующего назначения, так и обеспечения экономической эффективности промышленного производства углеродных наноструктур [13]. Как уже отмечалось выше, при каталитическом разложении углеродсодержащих газов рост УНВ происходит на наночастицах из переходных металлов группы железа *Fe, Co, Ni, Pd, Pt* и их сплавов, а также сплавов с другими металлами такими, как *Cu, Mo, K, W, La, Ce* и др. При этом размер металлической наночастицы, в большинстве случаев, напрямую определяет диаметр растущего на ней волокна [51,162].

В зависимости от контакта металлических наночастиц с неактивной твердой фазой катализаторы синтеза УНВ можно разделить на две группы: (1) катализаторы без носителя/подложки (*аэрозольные или плавающие*

катализаторы (floating catalysts) [105,163,164]) и (2) катализаторы на носителе/подложке (*нанесенные катализаторы*).

В случае аэрозольных/плавающих катализаторов металлические наночастицы формируются в движущемся потоке газа, направляемом в реакционную зону, или непосредственно в реакционной зоне, из предшественников. При этом они находятся в реакционной среде во взвешенном состоянии и контактируют только с газовой фазой. Несмотря на то, что катализаторы такого типа применяются относительно давно [48,163,165], они имеют недостатки, заключающиеся в том, что их применение связано обычно с относительно низкими временами пребывания катализатора в реакторе, низкими значениями u_c и широким распределением частиц активной фазы по размерам из-за сложностей контроля процесса их формирования и предотвращения их коалесценции [166], особенно в условиях крупномасштабных производств. Эти катализаторы не представляются привлекательными для применения в технологии крупномасштабного *совместного* производства УНВ и водорода/метано-водородной смеси еще и из-за того, что применение аэрозольных катализаторов связано с введением в реакционный объем предшественников катализаторов (например, разлагающиеся при высоких температурах ферроцены, карбонилы, карбоксилаты и фталоцианины металлов, а также металлы, испаряемые непосредственно в зону реакции [105,163,164,167,168]), растворов, содержащих предшественники, а также инертных газов-носителей, которые вместе могут существенно изменять состав газообразных продуктов и, тем самым, приводить к значительному усложнению *совместных* производств и увеличению себестоимости целевых продуктов.

К нанесенным относят катализаторы, в которых наночастицы активной фазы находятся на макро поверхности [48,169,170] или поверхности микропор пористой матрицы-носителя или промотора [159,171-173]. Как правило, см. [10,26,174,175] и др., в качестве носителей и промоторов применяются Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , TiO_2 , La_2O_3 , ZrO_2 , CaO , K_2O , CeO_2 , цеолиты, другие трудно восстанавливаемые носители, а также углеродные носители, включая УНВ [176].

Применение нанесенных катализаторов позволяет выделить стадию приготовления катализатора в отдельное производство, что существенно упрощает как проведение исследований, так и масштабирование процесса разложения углеводородного сырья на водород и УНВ. Катализаторы данного типа позволяют получать наибольшие удельные выходы УНВ (y_C) и водорода (y_H). Нанесенные катализаторы могут стать основой наиболее простой и дешевой технологии совместного массового производства УНВ и водорода/метано-водородной смеси, в том числе из природного газа.

Учитывая отмеченные обстоятельства, в дальнейшем основное внимание будет уделено нанесенным порошковым и гранулированным катализаторам, применяемым в процессе разложения метана на водород и УНВ.

Каталитические системы с нанесенным катализатором, особенности и результаты их применения в процессах разложения углеводородов с получением УНВ и метано-водородных смесей рассмотрены в обзорах [61,156,174] и цитируемых там источниках.

Обзор публикаций показывает, что выходы продуктов (y_C , y_H), стабильность (t_d , ч) и активность катализаторов (A , моль/(ч·г_{мет.})), а также свойства синтезируемых УНВ зависят от размеров, формы и состояния металлических наночастиц (активной фазы) [47], от способности противостоять процессу спекания металлических наночастиц на стадии активации катализатора, от состава и структурных характеристик носителя [177], а также от характера взаимодействия активной фазы с носителем [71]. Эффективность катализаторов, свойства получаемых УНВ и состав газообразных продуктов зависят также от температуры реакции, давления [158] и состава исходного газа. Интересно, что разбавление метана инертным газом, при прочих равных условиях, может приводить к критическому снижению стабильности катализатора и удельного выхода УНВ [178].

В [179], основываясь на результатах исследований [180-184], сказано, что при разложении CH_4 на никелевых катализаторах размер наночастиц Ni , соответствующий максимальным y_C и y_H , снижается с увеличением температуры:

для температур 500°C , 550°C , 580°C , 700°C соответствующие оптимальные размеры активной фазы составляют $60\text{--}100\text{ нм}$, $30\text{--}40\text{ нм}$, 34 нм , $10\text{--}20\text{ нм}$.

В случае никелевых катализаторов с высоким содержанием Ni прочность получаемых гранул УНВ возрастает с увеличением содержания никеля вплоть до содержания $90\text{--}95\text{ масс.}\%$ [93,172].

Зависимости удельного выхода продуктов от содержания активного компонента в моно- и биметаллических нанесенных катализаторах, а также от соотношения металлов в биметаллических катализаторах имеют максимумы [185,186], положения которых, как показывает сравнение результатов [181,182] и [185,187], полученных, соответственно, на никелевых и никель-медных катализаторах в экспериментах по разложению метана, зависят, вероятно, от способа приготовления катализатора.

Таблица 1.2 – Максимальные удельные выходы (y_c) в реакции разложения метана ($P=1\text{ атм.}$) для различных катализаторов (взято частично из [158])

№	Состав катализатора	T, K	$y_c, \text{ г/г}_{мет.}$	$q, \text{ л/(ч}\cdot\text{г}_{мет.})$	$X, \%$	$t_{д}, \text{ ч}$	$A, \text{ моль/(ч}\cdot\text{г}_{мет.})$	Тип УНВ (см. рисунок 1.5)	Ист.
1	$15Fe/SiO_2$	1073	45	48	14,5	≈ 12	0,26	5.1, 5.6, 5.7	[65]
2	$75Co/Al_2O_3$	773	60	–	–	–	–	–	[188]
3	$(62Fe+8Co)/Al_2O_3$	898	207	64	10	60	0,29	5.6, 5.7	[189]
4	$(62Fe+8Ni)/Al_2O_3$							5.4	
5	$90Ni/SiO_2$	823	385	120	12,9	46	0,69	5.3 (предп.)	[180]
6	$40Ni/SiO_2$	773	491	225	5,8	70	0,58	5.3	[182]
7	$5Ni/Al_2O_3$	773	3,75	14400	0,01	4,5	0,064	5.3 (предп.)	[190]
8**	$5Ni/Al_2O_3$ ($P=10\text{ атм}$)	773	78	14400	0,135	7,5	0,87	5.3 (предп.)	[190]
9	$(75Ni-15Cu)/Al_2O_3$	898	583	100	20	54	0,89	5.2, 5.5	[187]
10		948	449	100	30	27,5	1,34		
11	$37(Pd+Ni)/УНВ,$ $Pd/Ni=1$	1010	1170	405	18	30	3,25	5.3	[191]

* Состав: числитель – металл или сплав, числа отражают содержание металлов в катализаторе (масс.%), знаменатель – текстурный промотор или

носитель (здесь *масс.%*, определяется как разность 100% - *масс.%* металлической фазы).

** Давление в данном эксперименте $P=10$ атм; (предп.) предположительно.

$$X = \frac{22,4 \cdot y_c}{12 \cdot q \cdot t_d} \cdot 100, \%; A = \frac{X}{100} \cdot \frac{q}{22,4} \cdot \frac{\text{моль}}{\text{ч} \cdot \text{г}_{\text{мет.}}}, \text{ г}_{\text{мет.}} - \text{грамм металла; } X - \text{средняя за}$$

время t_d конверсия; t_d – стабильность (время дезактивации); q – удельный расход метана; A – средняя за время t_d активность катализатора.

При приготовлении нанесенных катализаторов активная фаза в виде наночастиц металлов или сплавов обычно получается путем восстановления соответствующих оксидных предшественников катализатора водородом [182]. Невосстановленные катализаторы могут восстанавливаться и непосредственно в процессе разложения углеводородов [149], однако исключение предварительной стадии восстановления может приводить к снижению удельного выхода продуктов за период дезактивации [192].

Как следует из таблицы 1.2, заимствованной из [158] и дополненной, температуры, соответствующие максимальному удельному выходу y_c , как и значения самих удельных выходов, могут существенно изменяться в зависимости от состава и содержания активной фазы.

Из таблицы 1.2 можно также видеть, что в зависимости от максимального удельного выхода y_c , нанесенные катализаторы с большим содержанием металлической фазы можно расположить в следующей последовательности [157,158]:

$$(Pd + Ni) > (Ni + Cu) > Ni > (Fe + Co) = (Fe + Ni) > Co > Fe.$$

То есть, если исключить катализаторы, содержащие Pd , то наиболее привлекательными для технологий массового совместного производства УНВ и водорода по критерию максимального удельного выхода продуктов представляются нанесенные никелевые и никель-медные катализаторы с большим содержанием активного компонента.

Методы приготовления нанесенных катализаторов синтеза УНВ и водорода из метана весьма разнообразны [48,61]. При этом наиболее часто применяются методы соосаждения [184,187], пропитки [185], золь-гель синтез [172,193,194], метод механохимической активации порошков оксидов и гидроксидов соответствующих металлов [195], а так же синтеза горением растворов (СГР) (в англоязычных публикациях именуется как Solution Combustion Synthesis (SCS)) [196-201].

Метод СГР, благодаря быстротечности, простоте, экологической эффективности, однородности и высокой дисперсности получаемых в одну стадию оксидов металлов, представляется наиболее привлекательным с точки зрения промышленного освоения катализаторов для процессов совместного производства водорода и углеродных наноструктур, поэтому рассмотрим его более подробно.

1.5. Приготовление катализаторов методом синтеза горением растворов (СГР)

Впервые метод СГР предложен индийскими учеными в 1988 году [202], как метод получения в одну стадию высокодисперсного оксида алюминия и более сложных подобных оксидных систем. В этой работе гидрат нитрата алюминия $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (окислитель) и мочевины CH_4N_2O (топливо) смешивали в стехиометрическом соотношении (мольное отношение 1:2,5) и растворяли в минимальном количестве воды. Полученную перемешанную пасту (раствор) помещали в муфельную печь с температурой около $500^\circ C$, где раствор закипал, частично обезвоживался и самопроизвольно возгорался с подъемом температуры в пламени до $1600^\circ C$. В результате получали большое количество газообразных продуктов и твердый остаток в виде нанокристаллического пенообразного $\alpha-Al_2O_3$. Продолжительность всего процесса составляла около 5 минут, период пламенного горения – 2 минуты.

Метод СГР может быть реализован в режиме фронта горения (самораспространяющегося синтеза) и объемного горения [203]. В первом случае применяется относительно тонкий слой гелеобразной исходной смеси, горение инициируется локально за счет перегрева небольшого участка слоя, далее горение распространяется на всю поверхность в виде движущегося фронта горения. В случае объемного горения вся смесь нагревается равномерно, после достижения температуры начала реакции происходит самовоспламенение, горение продолжается одновременно по всему объему. Каждый из режимов имеет свои «плюсы» и «минусы». Режим фронтального горения перспективен для организации непрерывного производства катализаторов методом СГР, но его сложно реализовывать в лабораторных условиях в малых объемах с хорошей степенью воспроизведения результатов. Режим объемного горения более прост, легко реализуется в лабораторном масштабе.

К настоящему времени известно большое количество работ по СГР, в которых получено огромное число нанокристаллических металл-оксидных материалов, перспективных для использования в различных приложениях, включая катализ. Информацию о современном состоянии научных исследований в данной области и перспективах применения получаемых методом СГР оксидных систем можно найти в обзорах [198,204-207] и цитируемых там публикациях.

Необходимо отметить, что чаще всего, хотя и не обязательно, в качестве растворителя в процессах СГР используется вода, а в качестве окислителей и одновременно источников оксидов (обычно) или металлов [208] (в случае больших избытков топлива) – нитраты соответствующих металлов. В роли топлив (восстановителей) применяются растворимые в соответствующих растворителях линейные и циклические органические амины, кислоты и аминокислоты. Наиболее часто применяются промышленно производимые мочевины (CH_4N_2O), глицин ($C_2H_5NO_2$), лимонная кислота ($C_6H_8O_7$), гексаметилентетрамин ($C_6H_{12}N_4$), а также приготавливаемые в лабораторных условиях топлива на основе гидразина, например, карбогидразид (CH_6N_4O) и другие [202,203,209-212]. Большое число

восстановителей, фигурирующих в научных публикациях, обусловлено тем, что они выполняют не только роль топлива, но и роль агента, образующего комплексы ионов металлов [206,207,212,213]. Благодаря этим двум функциям вид топлива оказывает существенное влияние на температуру процесса, однородность, размер и форму кристаллитов твердого продукта [213] и, соответственно, на свойства получаемого на основе СГР катализатора.

Существенное влияние на характеристики получаемых методом СГР оксидных наноматериалов оказывает режим горения раствора. В зависимости от состава исходной реакционной смеси, особенностей внешних тепловых воздействий синтез может протекать при температурах от нескольких сот до нескольких тысяч градусов Кельвина. Процесс СГР протекает с большим выделением газообразных продуктов в двух основных режимах – в режиме объемного горения (самовоспламенение всего реакционного объема при его равномерном нагреве, обычно в лабораторных условиях) или в режиме самораспространяющегося фронта горения, перспективном для применения в укрупненном масштабе [203,214]. Стоит отметить, что в процессе СГР существенная часть растворителя может удаляться из реакционной смеси до момента воспламенения на отдельной предварительной стадии сушки или на стадии, которая является частью непрерывного процесса нагрева реакционной смеси, заканчивающегося ее воспламенением.

Так как при разложении углеводородов на водород и нановолокнистый углерод применяются катализаторы, в которых активной фазой являются наночастицы металлов или металлических сплавов, то получаемый в результате СГР твердый продукт, состоящий преимущественно из оксидов металлов, будем в дальнейшем называть невосстановленным катализатором. Обычно перед применением невосстановленный катализатор рассматриваемого назначения восстанавливают в токе водорода [181,215].

Обзор имеющихся публикаций показывает, что влиянию вида топлива, на свойства катализаторов, полученных методом СГР для процессов разложения углеводородов на водород и углеродные наноматериалы, уделяется недостаточное

внимание: известно лишь о применении в качестве топлива лимонной кислоты [215-217], мочевины [217] и глицина [199,214]. Сведения об использовании при приготовлении катализаторов рассматриваемого назначения такого промышленно выпускаемого, дешевого и безвредного топлива, как гексаметилентетрамин [211], отсутствуют.

В этой связи изучение возможности применения гексаметилентетрамина в технологиях приготовления *Ni* и *Ni-Cu* катализаторов с высоким содержанием активной фазы методом горения растворов для процессов совместного производства водорода и углеродных наноматериалов на основе каталитического разложения метана представляет несомненный интерес.

1.6. Перспективы создания крупномасштабных реакторов совместного производства УНВ и водорода из метана/ПГ с использованием катализаторов на носителе

Разработка высокоэффективных катализаторов и оптимизация реакторов являются наиболее актуальными проблемами промышленного освоения процессов каталитического разложения метана [218]. Обзор публикаций показывает, что крупномасштабные реакторы для производства УНВ и водорода с использованием нанесенных катализаторов необходимо разрабатывать с учетом следующих основных требований:

1. Обеспечение заданной температуры во всем реакционном пространстве из-за высокой чувствительности скорости дезактивации катализатора к температуре;

2. Обеспечение заданной концентрации газообразной среды во всем реакционном пространстве из-за высокой чувствительности скорости дезактивации катализатора к парциальному давлению водорода;

3. Обеспечение предотвращения агломерации макро частиц катализатора в процессе роста УНВ или управления процессом агломерации;

4. Одновременное предотвращение уноса потоком газа наиболее мелких частиц и обеспечение перемешивания увеличивающихся в размере и массе крупных частиц⁷;

5. Необходимость длительного времени пребывания частиц катализатора в реакторе (до полной потери активности – десятки и сотни часов);

6. Обеспечение эффективности процесса при наличии термодинамических ограничений⁸ на достижение полной конверсии метана;

7. Производство УНВ материалов с характеристиками, обеспечивающими их массовое применение в крупнотоннажных процессах;

8. Недопустимость разбавления производимой метано-водородной смеси другими компонентами.

1.6.1. Реакторы с неподвижным слоем (РНС)

Большинство *лабораторных* исследований по синтезу УНВ/УНТ в присутствии нанесенных катализаторов проводят в периодических по загрузке катализатора и выгрузке углерода трубчатых реакторах с тонким (<1 мм) неподвижным слоем (НС) катализатора, имеющим возможность свободно расширяться при отложении в нем углерода [219-222]. В *лабораторных реакторах*, как правило, применяются электрообогреваемые трубы из кварцевого стекла или нержавеющей стали внутренним диаметром до нескольких

⁷ При использовании нанесенных катализаторов в виде порошков или гранул в процессе образования УНВ частица катализатора может разрушаться в мелкодисперсную пыль (это происходит в случае низкопроцентных катализаторов с малым выходом УНВ), превращаться в рыхлую массу из УНВ с металлической наночастицей на конце или в основании (низкопроцентные катализаторы с высоким относительно активного компонента удельным выходом УНВ), превращаться в относительно прочные гранулы из переплетенных УНВ с наночастицей в основании УНВ (высокопроцентные никель-медные катализаторы с большим выходом УНВ), превращаться в прочные гранулы из плотно переплетенных УНВ с наночастицей на конце (*высокопроцентные никелевые катализаторы с большим выходом УНВ*).

⁸ При разложении углеводородов в диапазоне температур 500-1000°C практически единственными компонентами после достижения термодинамического равновесия оказываются метан (газ), водород (газ) и углерод (твердая фаза). В соответствии с термодинамическими ограничениями метан разлагается не полностью: соотношение водород/метан повышается при увеличении температуры и снижении давления.

сантиметров. Катализатор массой порядка $10-100$ мг может находиться в трубе непосредственно на ее стенке, в поддоне (лодочке), на проницаемой для газа решетке или на поверхности специальной подложки, имитирующей покрываемое углеродом изделие. В [223] приводятся данные об успешном синтезе МУНТ в неподвижном слое в реакторе с микроволновым обогреваемом. Реактор авторы называют крупномасштабным, однако масса загрузки катализатора в этом реакторе составляла всего 100 мг. Данные об исследовании равномерности подвода энергии и распределения температуры по объему слоя не приводятся.

Опытно-промышленный реактор с неподвижным слоем производительностью 2 т/год по углероду, схема которого изображена на рисунке 1.7, заимствованном из [224], разработан в ТамбГТУ. Корпус 1 реактора, периодического по загрузке катализатора и выгрузке углеродного продукта, выполнен в виде вертикального цилиндра диаметром $1,3$ м. Внутри реактора размещены теплозащитные экраны 2, нагревательные элементы 3, диск-подложка 4 диаметром 1 м, приводимый во вращение вокруг вертикальной оси от специального привода (на схеме не показан), корпус камеры осаждения катализатора 5, выполненный в виде усеченного конуса с основанием, имеющим диаметр, соответствующий диаметру диска-подложки, слой катализатора 6, размещенный на подложке 5, газораспределитель 7, штуцер отвода продуктов пиролиза 8, штуцер подвода углеродсодержащих газов 9, распылитель катализатора 10, выполненный в виде перевернутого стакана с сечением в форме сектора (угол 45°), скребок 11 для удаления углеродного продукта в конце каждого цикла работы реактора и сборник продукта 12.

Цикл работы реактора включает следующие операции:

1. Продувка инертным газом (Ar);
2. Напыление катализатора 6, сопровождаемое поворотом диска-подложки 4 на угол 315° ;
3. Нагрев реакционной зоны до температуры $630-650^\circ C$ нагревателями 3;
4. Подача углеродсодержащей газовой смеси через штуцер 9;
5. Пиролиз углеводорода, сопровождаемый синтезом УНМ (30 мин);

6. Выгрузка готового материала с помощью скребка 11 при вращении диска-подложки 4 без разгерметизации аппарата.

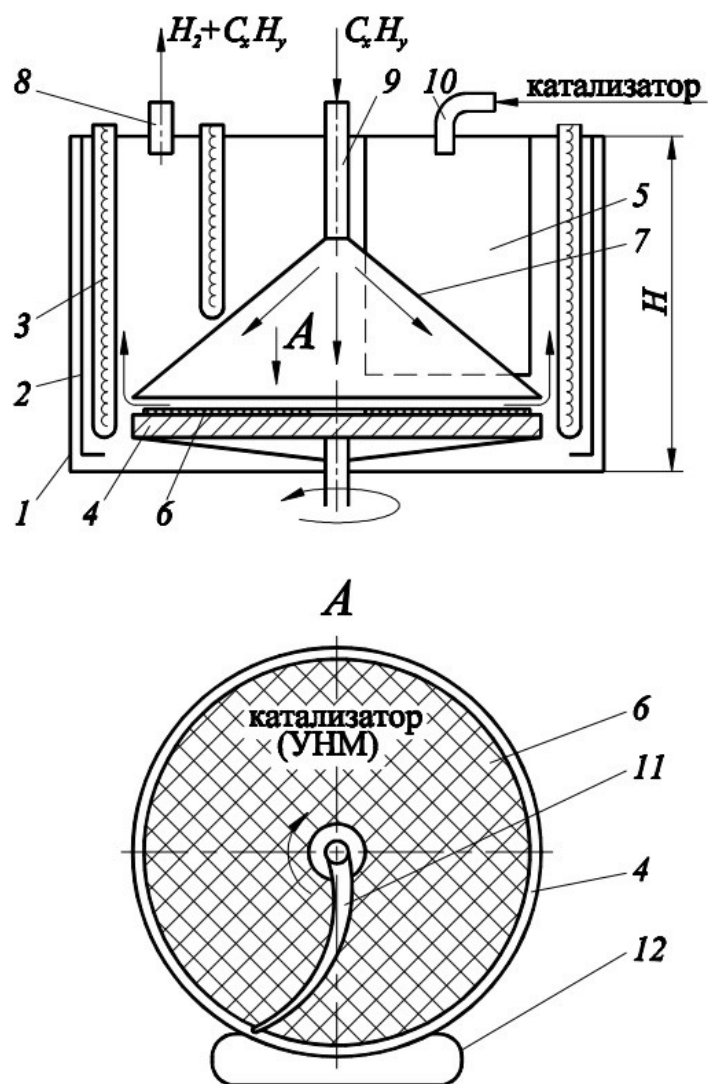


Рисунок 1.7 – Опытно-промышленный реактор с неподвижным слоем:
 1 – корпус; 2 – теплозащитный экран; 3 – нагревательные элементы;
 4 – диск-подложка; 5 – камера осаждения катализатор; 6 – слой катализатора;
 7 – газораспределитель; 8 – штуцер отвода продуктов реакции (газа);
 9 – штуцер подвода газа; 10 – распылитель катализатора; 11 – скребок;
 12 – сборник продукта

Основные характеристики реактора: температура $620\text{--}650^\circ\text{C}$, давление – атмосферное, толщина слоя катализатора $< 1\text{ мм}$, состав катализатора: Ni/Y/MgO ,

размер частиц катализатора $>0,06$ мм, инертная среда – Ar , Источник углерода (ИУ) – $0,7 C_4H_{10}/0,3 C_3H_8$ (возможна работа реактора в режиме рециркуляции газа), расход исходного газа – 500 л/ч, время синтеза УНМ в одном цикле $t < 30$ мин, расчетная производительность по углероду за один цикл – около $1,5$ кг (исходя из представленных в [224] данных об удельном выход углеродного продукта – 10000 г/г_{кат.}; толщине слоя катализатора – $0,3$ мм; насыпной плотности катализатора – 650 кг/м³).

Необходимо отметить, что, наряду с относительно низкой производительностью реакторов с неподвижным слоем весьма критичным параметром является высота исходного слоя катализатора. В [224,225] показано, что изменение высоты слоя от $0,1$ мм до 1 мм может приводить к многократному снижению выхода УНВ. В реакторах большого масштаба при высоких температурах могут происходить деформации диска-подложки, превышающие высоту слоя, что, в свою очередь, не позволит контролировать высоту слоя должным образом и может критически сказаться на эффективности работы реактора.

1.6.2. Реакторы с виброоживленным слоем (РВС)

В ряде работ в качестве *лабораторных* использовались реакторы с виброоживленным слоем, обладающие улучшенными по сравнению с неподвижным слоем тепломассообменными характеристиками, и способностью противостоять агломерации частиц в процессе роста УНВ. Лабораторные виброреакторы обычно выполняются в виде проточных по газу цилиндрических емкостей из кварцевого стекла [102] диаметром $10-20$ мм и высотой $30-50$ мм, размещенных внутри электропечи, в которой поддерживается необходимая температура. Вибрация осуществляется в вертикальном направлении с частотой около 50 Гц, амплитудой $0,3-1,0$ мм, масса катализатора – порядка $0,1$ г. При реализации эндо- или экзотермических процессов разложения углеводородов в виброоживленном слое обеспечиваются эффективный подвод/отвод тепла в слой

катализатора при равномерном распределении температуры по слою и, как следствие, постоянные условия протекания реакции во всем реакционном объеме в течение длительного времени, а также постоянный состав получаемого УНВ материала. Применение Ni и $Ni-Cu$ катализаторов с высоким содержанием активной фазы при разложении метана в лабораторных реакторах с виброожиженным слоем позволяет получать УНВ в виде гранул 3–5 мм с удельным выходом u_c ($z_{УНВ}/z_{кат.}$) до нескольких сотен [102,145,172].

Впервые крупномасштабные реакторы совместного производства УНВ и метано-водородной смеси из природного и других газов были разработаны и созданы в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН [149]. Это два периодических вертикальных трубчатых реактора с виброожиженным слоем $D=50$ мм (реактор 1, реакционный объем – 1,5 л, загрузка катализатора – до 7 г) и $D=100$ мм (реактор 2, реакционный объем 5 л, загрузка катализатора – до 30 г). Схема более производительного и совершенного реактора 2 представлена на рисунке 1.8, заимствованном из [149]. Корпус 1 реактора высотой 1 м выполнен из стали 12X18H10T. Верхний конец трубы реактора заглушен фланцем, а к нижней части приварен массивный, обладающий тепловой инерцией элемент того же диаметра, имеющий коническую выточку, образующую коническое дно реактора. В вершине конуса имеется отверстие, в котором установлен вентиль 2 для выгрузки УНВ материала. Подача газа в реактор организована в область вершины конуса через трубку 3, расположенную внутри реактора и имеющую спиральный участок, выполняющий функцию предварительного нагревателя газа. Температура внутри реактора измеряется по его оси с помощью подвижной термопары. Постоянство температуры в реакторе обеспечивается с помощью секционированного нагревателя 4 и внешней теплоизоляции. Каждая секция нагревателя управляется автоматическим регулятором температуры и управляющей термопарой, расположенной на стенке реактора в области нагревательной секции. Вибрация в вертикальном направлении (частота – 50 Гц, амплитуда – 0,5 мм) обеспечивается электромагнитным вибратором 5.

Реактор 1 отличался от реактора 2 наличием в нижней части фланца (вместо конического элемента), газораспределительной решетки и отдельного предварительного подогревателя подаваемого под решетку исходного газа. Эти отличия создавали сложности при эксплуатации реактора 1, связанные с попаданием катализаторной пыли в поры решетки и ее забиванием образующимися УНВ. Кроме того, имели место проблемы, связанные с разгрузкой реактора и сложностями термостатирования нижней части реактора из-за наличия фланца.

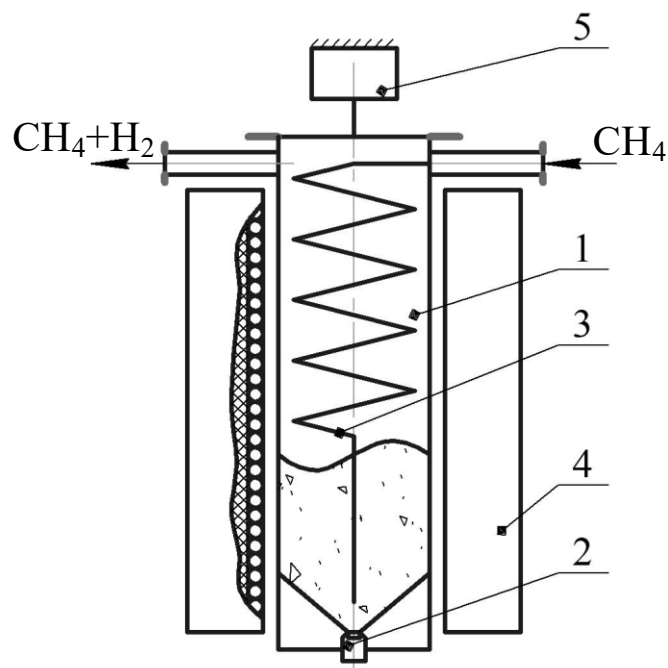


Рисунок 1.8 – Периодический вертикальный трубчатый реактор с виброожиженным слоем:

- 1 – корпус; 2 – вентиль; 3 – трубка подачи газа; 4 – нагреватель;
5 – электромагнитный вибратор

Испытания реакторов проводили с применением двух типов катализатора ($90\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $82\text{NiO}-8\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) с исходным размером частиц $0,25-0,6$ мм, расход природного газа – $50-100$ л/(ч·г_{кат.}), температура – $500-550^\circ\text{C}$. Анализ концентрации газов на входе и выходе производили с помощью газового хроматографа. После загрузки порции катализатора в реактор подавали

углеводородсодержащий газ и включали нагреватели. Примерно через два часа после включения нагревателей устанавливался требуемый тепловой режим, и реактор работал далее до тех пор, пока степень превращения метана не снижалась до 2%. После этого нагреватели выключали, и реактор охлаждали в токе исходного газа или азота. После разгрузки реактора полученный продукт взвешивали и определяли выход углерода на единицу массы исходного катализатора.

Испытания показали, что в случае никелевого катализатора при переходе от микро реактора с загрузкой катализатора 0,1 г к пилотному реактору с загрузкой катализатора 6 г удельный выход УНВ (y_c) снижается примерно в 2 раза, а затем практически не меняется вплоть до загрузки в 30 г, оставаясь на уровне 80; полученный при этом УНВ материал представлял собой прочные мезопористые гранулы из плотно упакованных УНВ. При использовании никель-медного катализатора в случае больших загрузок катализатора происходит агломерация продукта, что, видимо, связано с более рыхлой структурой макро частиц этого типа УНВ, при которой частицы в верхней части слоя (высота слоя до 0,7 м) при заданных параметрах вибрации теряют подвижность. В ходе испытаний было установлено, что предотвращению агломерации и повышению удельного выхода УНВ способствует добавление к катализатору на начальной стадии процесса частиц инертного материала размером порядка 1 мм [226].

Известны данные [227] о создании в РХТУ им. Д.И. Менделеева *непрерывного* горизонтального трубчатого реактора с виброоживленным слоем для синтеза УНВ из метана. Корпус реактора представлял собой трубу диаметром 54 мм, длиной 1 м. Катализатор вдоль трубы двигался под воздействием вибрации в противотоке с газом.

Испытание реактора проводили при следующих условиях: газ – городской газ (98-99% метан, вода, меркаптаны), катализатор – Ni(23 вес. %)/La₂O₃, исходная толщина слоя катализатора – 1 мм, время пребывания катализатора 30 мин, температура 600°C, линейная скорость газа 20 см/мин.

В результате испытаний установлено, что выход УНВ составляет $3,2 \text{ г}/(ч \cdot \text{г}_{\text{кат.}})$, что соответствует содержанию УНВ в катализаторе на выходе – $1,6 \text{ г}/\text{г}_{\text{кат.}}$ (неприемлемо низкие выходы), размер частиц на выходе реактора – $1\text{--}10 \text{ мкм}$ (большие размеры указывают на агломерацию частиц катализатора).

Необходимо отметить, что в рассматриваемой публикации отсутствуют данные о производительности реактора и прямые данные о выходе УНВ на единицу массы катализатора за период его дезактивации, необходимые для заключения об эффективности реактора, а данные о размерах частиц на выходе реактора представляются нереалистичными, если только не происходит агломерация частиц. Действительно, т.к. толщина слоя катализатора равна 1 мм , то исходный размер частиц катализатора должен быть менее 1 мм , следовательно, при содержании углерода $1,6 \text{ г}/\text{г}_{\text{кат.}}$ частица не может увеличиваться в размере более, чем в 10 раз, а ее объем, соответственно, – более, чем в 1000 раз.

В целом, рассмотренные данные по реакторам с виброожиженным слоем показывают, что этот тип реакторов является перспективным для применения в крупнотоннажных производствах УНВ; при этом дальнейшее наращивание производительности реакторов с виброожиженным слоем целесообразно проводить в отношении горизонтальных периодических или непрерывных реакторов, с высотой слоя до десятков сантиметров.

1.6.3. Реакторы с псевдоожиженным слоем (РПОС)

Опубликованные результаты по исследованию синтеза углеродных наноматериалов в РПОС обобщены в обзорах [67,218,228,229].

На лабораторном уровне данные по этой проблеме впервые получены Г.Г. Кувшиновым с сотрудниками [102,145-147] (*Ni*-, *Ni-Cu*-содержащие катализаторы с высоким содержанием *Ni*, $T=500\text{--}600^\circ\text{C}$, источник углерода (ИУ) – CH_4 , $u_c > 100 \text{ г}_{\text{УНВ}}/\text{г}_{\text{кат.}}$, результаты аналогичны полученным в реакторе с виброожиженным слоем) и Hernadi с сотрудниками [230] (*Fe*-содержащий катализатор с низким содержанием *Fe*, $T=650\text{--}800^\circ\text{C}$, МУНТ, ИУ – C_2H_2 , сказано,

что псевдооживленный слой (ПОС) не подходит для синтеза УНТ из-за их разрушения в динамическом потоке газа и значительного образования аморфного углерода). Полагают [228], что неудачный опыт применения ПОС в [230] связан со слишком малым диаметром реактора ($D=6,4$ мм), однако причина может быть так же в использовании неподходящего для рассматриваемых условий катализатора.

Как установлено в [93] при использовании *Ni*-содержащих катализаторов с **высоким содержанием активной фазы (АФ)**, на начальном этапе под воздействием растущих УНВ частица катализатора разрыхляется и превращается в относительно непрочный агломерат, состоящий из металлических наночастиц, переплетенных между собой углеродных нановолокон и остатков носителя. Далее за счет растущих УНВ частица продолжает увеличиваться в размере, упрочняется и превращается в однородную твердую мезопористую гранулу из плотно упакованных нановолокон, содержащую более 99% УНВ и менее 1% примесей, состоящих из веществ, входивших в состав катализатора. При больших выходах УНВ рост гранулы продолжается и после достижения плотной упаковки. Это происходит за счет растрескивания и заполнения трещин переплетающимися нановолокнами. После достижения плотной упаковки кажущаяся плотность гранулы практически не меняется в процессе дальнейшего роста, а прочность остается на высоком уровне. Если выход u_c мал, плотная упаковка гранул и высокая прочность не достигаются.

Возможность совместного производства УНВ и водорода из метана в РПОС *Ni-Cu/Al₂O₃* катализатора с **высоким содержанием АФ** подтверждена в [231] (двухсекционный РПОС, $D=0,04$ м, $m=10$ г, $CH_4/N_2=0,78$), где показано, что катализатор может работать более 15 часов, обеспечивая конверсию метана на уровне 40%. Интересно отметить, что высокая конверсия и стабильность катализатора в этой работе были достигнуты за счет подъема температуры до 850°C (оптимальный диапазон температур для *Ni*-, *Ni-Cu* катализаторов составляет 550–650°C – см. таблицу 1.2 и [180,187]) и одновременного снижения расхода метана со 100–120 до приблизительно 5–6 л $CH_4/(ч \cdot г_{Ni})$. При этом выход

УНВ за 15 часов составил порядка 20 г/г_{Ni} (расчет по данным [231]) вместо полученных в [187] 450-580.

В случае применения катализаторов с **низким содержанием активной фазы** частицы катализатора разрушаются под воздействием отлагающегося углерода на множество более мелких частиц, которые затем объединяются в псевдооживленном слое и превращающиеся постепенно в так называемые **наноагломераты** – субмиллиметровые частицы относительно малой прочности и низкой кажущейся плотности с размерами порядка $d_a=10-500 \text{ мкм}$, состоящие преимущественно из переплетенных УНТ [232,233]. В [222] представлены данные о преимуществах синтеза нанougлерода в ПОС наноагломератов по сравнению с неподвижным слоем. Возможность эффективного синтеза УНТ в ПОС наноагломератов была подтверждена также во многих других работах, например, в [234] (предшественник катализатора – $LaCoO_3$ (катализатор $2Co/La_2O_3$, моль/моль), загрузка $m=0,1 \text{ г}$, температура $T=700^\circ\text{C}$, источники углерода (ИУ): C_2H_2 ($C_2H_2/N_2=1/9$, v/v , 700 мл/мин или $420 \text{ л}_{\text{смеси}}/(ч \cdot \text{г}_{\text{кат}})$), или $42 \text{ л}_{C_2H_2}/(ч \cdot \text{г}_{\text{кат}})$), CH_4 – 460 мл/мин или $276 \text{ л}_{CH_4}/(ч \cdot \text{г}_{\text{кат}})$), в [232] ($D=0,05 \text{ м}$, $Fe/SiO_2/Al_2O_3$, ИУ – C_2H_4 , рекомендуется пузырьковый или турбулентный режим ПО, получены УНТ в виде наноагломератов $d_a=0,1-100 \text{ мкм}$, отмечается сложность поддержания псевдооживления в течение всего периода синтеза из-за меняющихся характеристик агломератов), в [235] ($D=0,053 \text{ м}$, $2,5\%Fe/Al_2O_3$ (w/w), $T=650^\circ\text{C}$, $m=100 \text{ г}$, время реакции $t=10-120 \text{ мин}$, $y_c(t=2ч)=3,2 \text{ г/г}_{\text{кат}}$ или 128 г/г_{Fe}), в [236] ($D=0,065 \text{ м}$, $67Fe/33Al_2O_3$ (моль/моль), $T=700-900^\circ\text{C}$, $m=20 \text{ г}$, время реакции $t=6 \text{ ч}$, ИУ – $1,5-12 \text{ л}/(ч \cdot \text{г}_{\text{кат}})$ CH_4 , $y_c(t=6ч)=2,3-4,8 \text{ г}_{УНТ}/\text{г}_{\text{кат}}$) и других публикациях.

В [19] применялся катализатор с низким содержанием активной фазы ($2,5\%Fe/SiO_2$ (% вес.)), именно это могло быть причиной разрушения МУНТ в динамическом ПОС в условиях малого диаметра реактора.

Крупномасштабный реактор с псевдооживленным слоем (РПОС) для синтеза УНТ впервые был разработан и создан Y. Wang с сотрудниками [237] в Китае (Tsinghua University) ($D=0,25 \text{ м}$, ПОС наноагломератов МУНТ чистотой 70–80%, производительность – 50 кг/день (до 5 кг за цикл $0,5 \text{ ч}$), Fe/Al_2O_3

(порошок), ИУ: этилен, пропилен, $T=500-700^{\circ}\text{C}$), авторы сообщили также о создании пилотной установки непрерывного действия производительностью 15 кг/час [238] и патентах на непрерывный процесс синтеза УНТ в ПОС [239,240]. Необходимо отметить, что сведения о количественном составе, размерах частиц и других характеристиках катализаторов, режимных параметрах и особенностях псевдоожижения, важных для успешной реализации процесса и воспроизведения декларируемых результатов, в вышеупомянутых публикациях не сообщаются. В то же время в [238] подчеркивается, что в процессе синтеза УНТ структура и размеры агломератов меняются (по неизученным пока в должной мере законам), поэтому вопрос о закономерностях трансформации частиц катализатора в углеродные гранулы/наноагломераты является ключевым для расчета реактора данного типа.

Вместе с тем, пока опубликованные данные на эту тему носят частный характер. Так в [233], наряду с общими представлениями о механизме формирования наноагломератов и изменения их структуры и размеров в процессе синтеза, представлены данные (для $D=0,196 \text{ м}$, $\text{Fe/Mo/Al}_2\text{O}_3$, размер частиц $d_k=100 \text{ мкм}$, насыпная плотность – 1110 кг/м^3), из которых следует, что УНТ образуются в виде легко разрушаемых нажатием пальцев мягких и рыхлых частиц, имеющих средний размер $d_a=500 \text{ мкм}$ и насыпную плотность 40 кг/м^3 ($1/20$ от исходного катализатора). Поэтому, задача поддержания устойчивого псевдоожижения в течение всего времени пребывания катализатора в реакторе, определяемого временем полной дезактивации (может достигать десятков часов), является весьма непростой, особенно в том случае, когда характеристики эмульсионной фазы являются неизвестной функцией процесса. В [241] сообщается о том, что введение в ПОС инертного материала может приводить к повышению устойчивости ПОС и снижению среднего значения d_a , а в [242] отмечается, что на невосстановленном катализаторе синтез может происходить более эффективно, чем на предварительно восстановленном катализаторе. В [243], в экспериментах по влиянию исходных размеров частиц катализатора ($2,5\text{Ni}/2,5\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (% , вес.), $d_k=10-20 \text{ мкм}$, $20-53 \text{ мкм}$, $53-75 \text{ мкм}$, $75-100 \text{ мкм}$,

100–200 мкм и 200–300 мкм, $m=5$ г, $D=0,053$ м, $T=600^\circ\text{C}$, $t=0,5$ ч, ИУ: этанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:Ar=2\text{см}^3(\text{ж})/\text{мин}:2000\text{см}^3(\text{г})/\text{мин}$), установлено, что, чем меньше d_k , тем выше y_c ($t=0,5$ ч) и выше селективность по УНТ. В [244] показано, что удельные выходы УНТ, полученные в начальный период в реакторе с тонким неподвижным слоем и в РПОС при прочих одинаковых условиях сопоставимы.

Стоит отметить, что ни в одной публикации по синтезу УНТ с образованием наноагломератов данные о периоде полной дезактивации катализатора и выходе нанougлерода за период дезактивации не представлены. Это можно объяснить, с одной стороны, тем, что главной проблемой, исследуемой в этих публикациях, был синтез УНТ из углеводородов C_2 и выше, а не совместное производство УНВ и водорода, а с другой – тем, что авторам, вероятно, все же не удавалось контролировать режим псевдооживления в течение всего периода дезактивации. Поэтому в большинстве работ по синтезу УНВ/УНТ в ПОС время разложения углеродсодержащих газов составляло порядка 1 ч, а выходы углерода на единицу массы катализатора за это время не превышали нескольких относительных массовых единиц, что в десятки и сотни раз ниже рассмотренных выше соответствующих показателей за полный период дезактивации, установленных в условиях неподвижного и виброоживленного слоя с применением Fe- , Ni- , Ni-Cu -содержащих катализаторов с высоким содержанием АФ.

К существенным недостаткам псевдооживленного слоя (вероятно в случае мало прочных наноагломератов) причисляют такие, как большое изменение плотности материала во время реакции, разрушение каталитической подложки и разрушение углеродных нанотрубок из-за сильного перемешивания [245].

1.6.4. Горизонтальные реакторы с вращающимся корпусом (РВК)

Горизонтальный реактор с вращающимся корпусом представляет собой вращающуюся вокруг своей оси цилиндрическую трубу, расположенную внутри коаксиального электронагревателя параллельно (периодический реактор) или под небольшим углом (angle) (непрерывный реактор) к горизонту. Скорость вращения

(n) и диаметр (D) РВК определяют степень перемешивания, а угол (*angle*) – скорость перемещения частиц вдоль непрерывного реактора. Представленная в известных публикациях [195,246-249] информация о работе РВК весьма ограничена и относится к реакторам относительно малого масштаба. При этом, в [246,247] сообщается о создании непрерывного РВК для «крупномасштабного» производства УНТ из C_2H_2 в присутствии ($5Fe$ (% , вес) или $Co/CaCO_3$ – катализатора ($D=0,08$ м, $L=0,750$ м, рабочий объем $V_R=3,76$ л, $T=750^\circ C$, $y_c=0,3$ г/г_{кат.}, 100 г_{МУНТ/день}), в [248] рассмотрен непрерывный РВК и представлены данные о его испытаниях в циклическом режиме синтеза УНТ из C_2H_4 в присутствии $FeAlMo_{0,07}$, $FeAlMo_{0,105}$, $FeAlMo_{0,2}$ – катализаторов ($V_R=2,1$ л, $angle=8^\circ$, $n=60-90$ об/мин, $m=2-12$ г, $t=1,5-3$ ч, $y_c=34-82$ г/г_{Fe}, до 68 г_{МУНТ} за 3 ч, продукт мог сбиваться в рыхлую твердую массу, но этот эффект исключался за счет добавления в катализатор Аэросила в пропорциях 1/1–1/3 и др.).

Данные о применении периодических РВК для совместного производства УНВ/УНТ и водорода из метана/природного газа в присутствии Ni -содержащих катализаторов представлены в [249] ($D=0,065$ м, $L=0,8$ м ($L_{раб}=0,3$ м), $V_R=1$ л, $n=1-20$ об/мин, $Ni/Cu/Al_2O_3=78/6/16$ моль/моль), $d_k=150$ мкм, $q=12$ л/(ч·г_{кат.}), $T=700^\circ C$, $t=7$ ч, $X=80-70\%$) и [195] ($V_R=0,4$ л, $n=1$ об/мин, $70Ni-10Cu-10Fe/Al_2O_3$ (% , вес), $T=700^\circ C$, природный газ, $q=2,9$ л/(ч·г_{кат.}), $m=1,5$ г, $cH_2=70\%$, $t=14$ ч, $y_c=12$ г_{УНВ/г_{кат.}}, 18 г/цикл). В [249] установлено, что при одних и тех же прочих условиях концентрация водорода на выходе РВК выше, чем на выходе РПОС: 80–70% и 70–45%, соответственно.

Крупномасштабные РВК в открытых публикациях не освещаются, хотя в [245], без рассмотрения характеристик, режимов работы и показателей реактора, сообщается, что компания Nanocyl SA успешно применяет наклонный вращающийся реактор с подвижным слоем для производства УНТ. Авторы [245] предполагают, что эта технология была выбрана потому, что выходы УНТ в реализуемом процессе достаточно велики ($y_c > 50$ г/г_{кат.}), а кинетика синтеза углеродных нанотрубок при разложении углеводородов довольно медленная. Кроме того, за счет вращения реактора достигается хорошее перемешивание

частиц и при этом скорость потока, в отличие от ПОС, не зависит от характеристик частиц. Тем не менее, имеющихся сведений по данному типу реакторов недостаточно, чтобы сделать вывод о преимуществах применения этих реакторов в технологиях массового совместного производства УНВ и водорода.

1.6.5. Другие реакторы с перемешиванием дисперсного материала

Можно полагать, что агломерация слоя при отложении углерода не будет происходить в любом реакторе, в котором обеспечивается перемешивание дисперсного материала. Кроме рассмотренных выше к реакторам такого типа можно отнести трубчатые реакторы с перемешиванием дисперсного материала за счет вращения коаксиального шнека [250] или специальных лопастей [251], реакторы с пульсирующим слоем [252] и др. Однако, следует отметить, что научные публикации и экспериментальные данные по каталитическому синтезу УНВ в этих реакторах отсутствуют.

Крупномасштабные реакторы с механическим перемешиванием дисперсного материала за счет шнека или других элементов представляются наименее привлекательными для применения в процессах совместного производства УНВ/УНТ и водорода. Это связано с проблемами передачи тепла от поверхностей нагрева в объем слоя, приводящих к локальным перегревам катализатора в области поверхности теплообмена, и резкому повышению (вследствие этого) средней скорости дезактивации перемешиваемого катализатора в целом и/или резкому снижению производительности аппарата.

Таким образом, обзор известных типов реакторов показывает, что наиболее перспективными для применения в крупнотоннажных каталитических производствах УНВ/УНТ и водорода из углеводородов являются реакторы с псевдооживленным слоем (РПОС), реакторы с виброоживленным слоем (РВОС) и реакторы с вращающимся корпусом (РВК), в которых достигается наиболее равномерное перемешивание и распределение дисперсного материала и

температуры по объему реактора. Эти реакторы могут работать как в периодическом, так и непрерывном режиме.

1.6.6. Преимущества и недостатки перспективных типов реакторов

Преимуществами РПОС по сравнению с реакторами других типов являются более интенсивное взаимодействие дисперсного материала и газовой фазы, высокая эффективная теплопроводность слоя, обеспечивающая постоянство его температуры по всему объему, возможность размещения в слое крупномасштабного реактора теплообменных поверхностей и излучателей, высокая интенсивность теплообмена между поверхностью теплообменника и эмульсионной фазой, простота реактора и большая производительность единицы его объема.

К недостаткам РПОС можно отнести слабую изученность процессов разрушения частиц катализатора и образования в слое наноагломератов непредсказуемых размеров и плотности, состоящих из УНВ и остатков катализатора, разрушение и объединение вновь наноагломератов, сопровождающееся разрушением УНВ/УНТ, повышенные требования к прочности частиц, повышенная истираемость дисперсного материала в псевдооживленном слое. Кроме того, при широком разбросе значений характеристик частиц не всегда могут одновременно выполняться критерии отсутствия неподвижного состояния и уноса частиц на протяжении всего периода их пребывания в слое (периода полной дезактивации катализатора).

К преимуществам РВК относятся хорошее взаимодействие частиц и газовой фазы, наиболее мягкое механическое воздействие потока газа на частицы и гарантированное поддержание перемешивания частиц при сколь угодно малой скорости газа.

К недостаткам РВК относятся относительно малая производительность единицы объема, сложности в размещении внутри крупномасштабного вращающегося реактора теплообменных поверхностей и излучателей,

ограничение производительности из-за сложностей подвода тепла в слой при одновременном ограничении перегрева стенки реактора, сложность конструкции пилотного реактора непрерывного действия из-за наличия вращения корпуса (установка датчиков и пробоотборников, электрические коммуникации, подвод и отвод высокотемпературных газов во вращающийся реактор и т.п.). К недостаткам РВК следует отнести также тот факт, что максимальные производительности по углероду, о которых сообщается в публикациях, остаются достаточно малыми: для циклических не превышают десятков граммов, а для непрерывных – 100 г/день .

К преимуществам РВОС относятся предотвращение агломерации слоя и интенсификация взаимодействия между твердой и газовой фазой за счет возникновения относительного движения частиц в результате вибрации, высокая эффективная теплопроводность слоя и интенсивный теплообмен между слоем и погруженной в слой теплообменной поверхностью. Необходимо так же особенно отметить, что из всех типов реакторов, привлекательных для применения в крупнотоннажных производствах, наибольшие удельные выходы УНВ и водорода достигнуты при осуществлении процесса разложения метана и природного газа в присутствии катализаторов с большим содержанием активной фазы в РВОС.

К недостаткам РВОС относятся недостаточная изученность зависимости структуры ВОС от параметров вибрации и характеристик дисперсного материала и газовой фазы, возможность образования внутренних циркуляционных и застойных зон, сложности виброожижения рыхлого и неупругого дисперсного материала, ограничения по допустимой высоте виброожиженного слоя.

Заключение к главе 1

Обзор публикаций по проблеме разработки научных основ крупнотоннажного производства нановолокнистых углеродных материалов позволяет заключить следующее.

1. Углеродные нановолокна (УНВ) представляют собой семейство новых уникальных наноматериалов, отличающихся различной степенью структурного совершенства, в которых атомы углерода находятся в состоянии, близком к sp^2 -гибризации.

2. УНВ можно условно разделить на два класса: с-УНТ (углеродные нанотрубки совершенной структуры, характеризуются высочайшими физико-химическими свойствами, уникальным потенциалом приложений и *наиболее высокой себестоимостью*) и УНВ (МУНТ с большим числом слоев и прочие УНВ, характеризующиеся относительной разупорядоченностью, но также обладающие достаточно высоким потенциалом экономически эффективного применения во многих отраслях промышленности, отличаются от с-УНТ пониженными свойствами, но *меньшей на 2–3 порядка себестоимостью*).

3. Основной проблемой широкого промышленного применения УНВ материалов по-прежнему остается их высокая себестоимость.

4. Перспективным направлением в решении задачи снижения себестоимости и создания крупнотоннажного производства УНВ является каталитическая технология *совместного* производства УНВ и метано-водородной смеси из природного газа на основе дешевого нанесенного катализатора, обладающего высоким выходом продуктов, и непрерывного реактора, в котором обеспечивается возможность длительного пребывания катализатора при эффективном перемешивании слоя.

5. Наибольшими удельными выходами УНВ (сотни $g_{УНВ}/g_{кат.}$) характеризуются *Ni*-содержащие катализаторы с высоким содержанием *Ni* (*Ni*, *Ni-Cu* на Al_2O_3 , SiO_2 , MgO и т.п.), однако, как правило, методы приготовления этих катализаторов являются многостадийными, характеризуются большой длительностью цикла приготовления, требуют разнообразного оборудования, что приводит к увеличению себестоимости катализатора.

6. Предпочтительным для крупнотоннажной технологии приготовления катализаторов совместного производства УНВ и водорода представляется одностадийный метод синтеза горением растворов (СГР) с использованием в

качестве топлива гексаметилентетрамина (ГМТ), однако сведения об использовании ГМТ, промышленно выпускаемого, дешевого и безвредного топлива, при приготовлении катализаторов рассматриваемого назначения отсутствуют.

7. Преимуществами для применения в крупнотоннажных каталитических производствах УНВ/УНТ и водорода из углеводородов обладают реакторы с псевдооживленным слоем (РПОС), реакторы с виброоживленным слоем (РВОС) и реакторы с вращающимся корпусом (РВК), в которых достигается наиболее равномерное перемешивание и распределение дисперсного материала и температуры по объему реактора в течение длительного времени.

8. Наибольшие удельные выходы УНВ ($y_c > 120 \text{ г}_{УНВ}/\text{г}_{кат.}$) и времена пребывания катализатора в реакторе ($t > 100 \text{ ч}$), на порядок превышающие соответствующие показатели для других типов реакторов с перемешиванием дисперсного материала, достигнуты в периодических реакторах с виброоживленным слоем.

Глава 2. Методики и экспериментальное оборудование

2.1. Используемое сырье и реагенты

Сведения об использованных в диссертационной работе веществах представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристика используемых веществ

Вещество	Химическая формула	Марка	Технические требования
Никель (II) азотнокислый 6-водный	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	ч.д.а.	ГОСТ 4055-78 (изм. 1, 2)
Медь (II) азотнокислая 3-водная	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	ч.д.а.	ГОСТ 4163-68
Алюминий азотнокислый 9-водный	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	ч.д.а.	ГОСТ 3757-75
Уротропин пищевой	$C_6H_{12}N_4$	E239	СанПиН 2.3.21078-01
Аргон	Ar	в.ч.	ГОСТ 10157-79
Аргон	Ar	о.ч.	–
Азот	N	п.ч., 1 сорт	ГОСТ 9293-74
Водород	H_2	в.с.	ГОСТ Р 51673- 2000
Метан	CH_4	в.ч.	ТУ 51-841-87
Природный газ	CH_4	в.ч.	–

Массу исходного сырья и конечного продукта взвешивали с помощью:

– аналитических весов марки ЛВ-120-А, класса точности 1, максимальный предел взвешивания 120 г, цена деления 0,1 мг, ГОСТ 24104-2001;

– технических весов марки Soehnle 66130 PageProfi, максимальный предел взвешивания 15 кг , цена деления 1 г .

Разложение кристаллогидратов при постоянном перемешивании в процессе приготовления катализаторов осуществляли в магнитной мешалке C-MAGHS 7 с максимальной рабочей температурой 500°C и стабильностью температуры в установившемся режиме $\pm 10^\circ\text{C}$.

Термообработка катализаторов осуществлялась в лабораторной электропечи SNOL 6,7/1300, объемом камеры $6,7\text{ л}$, с максимальной рабочей температурой 1300°C , и стабильностью температуры в установившемся режиме $\pm 2^\circ\text{C}$.

2.2. Методика приготовления катализаторов методом СГР на основе системы $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4-\text{Ni}(\text{NO}_3)_2-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2-\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

В диссертационной работе металлические катализаторы с высоким содержанием активного компонента готовились методом СГР [211,253] с применением гексаметиленetetрамина (ГМТ, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) в качестве топлива и нитратов соответствующих металлов в качестве окислителей и источников оксидов металлов. При этом топливо и нитраты никеля, меди и алюминия в форме $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ марки ч.д.а. перемешивались (с добавлением или без добавления воды) в пропорции, необходимой для получения нужного состава катализатора и необходимого коэффициента избытка топлива, без добавления воды водный раствор получался за счет выделения воды при нагревании кристаллогидратов.

После перемешивания часть влаги удалялась из реакционной смеси путем предварительного испарения при температуре 423 К до пастообразного состояния (обычно около 15 мин). Затем полученный и охлажденный до комнатной температуры пастообразный раствор $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4-\text{Ni}(\text{NO}_3)_2-\text{Cu}(\text{NO}_3)_2-\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ помещался в печь (SNOL 6,7/1300), в которой осуществлялось восстановление раствора путем его нагрева с заданной скоростью (V_n), от комнатной до заданной максимальной температуры (T_{off}). При этом в процессе нагрева печи происходило

возгорание раствора, сопровождающееся резким повышением температуры реакционной смеси до максимальной температуры (T_{max}), определяемой по показаниям трех хромель-алюмелевых термопар, размещенных в исходном растворе. Полученный в виде смеси $NiO/CuO/Al_2O_3$ твердый пенообразный продукт СГР измельчался, просеивался, анализировался испытывался (фракция <200 мкм) в качестве невосстановленного катализатора разложения метана на УНВ и водород. В отдельных случаях исследуемый катализатор предварительно восстанавливался в токе водорода в течение 1 ч при температуре $550^\circ C$.

Методика расчета масс кристаллогидратов никеля, меди и алюминия необходимых для синтеза катализатора массой m_k осуществлялось следующим образом:

1. Определение количества (числа молей) никеля, меди и оксида алюминия в образце восстановленного катализатора

$$N_{Ni} = \frac{m_{Ni}}{MM_{Ni}} = \frac{m_k \cdot Cm_{Ni}}{58,7}, \quad (2.1)$$

$$N_{Cu} = \frac{m_{Cu}}{MM_{Cu}} = \frac{m_k \cdot Cm_{Cu}}{63,6}, \quad (2.2)$$

$$N_{Al_2O_3} = \frac{m_{Al_2O_3}}{MM_{Al_2O_3}} = \frac{m_k \cdot Cm_{Al_2O_3}}{101,96}, \quad (2.3)$$

где $m_{Ni} = m_k \cdot Cm_{Ni}$, $m_{Cu} = m_k \cdot Cm_{Cu}$, $m_{Al_2O_3} = m_k \cdot Cm_{Al_2O_3}$ – массы никеля, меди и оксида алюминия, содержащиеся в образце *восстановленного* катализатора массой m_k ; Cm – массовые доли соответствующих веществ в образце *восстановленного* катализатора; $MM_{Ni}=58,7$, $MM_{Cu}=63,6$, $MM_{Al_2O_3}=101,96$ – молярные массы Ni , Cu и Al_2O_3 , соответственно (г/моль).

2. Определение отношения чисел молей никеля и оксида алюминия, содержащихся в катализаторе:

$$k_{\frac{Ni}{Al_2O_3}} = \frac{m_{Ni}}{m_{Al_2O_3}} \frac{MM_{Al_2O_3}}{MM_{Ni}} = \frac{Cm_{Ni}}{Cm_{Al_2O_3}} \cdot \frac{101,96}{58,7} = 1,737 \frac{Cm_{Ni}}{Cm_{Al_2O_3}}.$$

3. Определение числа молей атомов кислорода и общего числа молей всех атомов, содержащихся в образце *невосстановленного* катализатора, масса которого после *восстановления* равна m_k :

$$N_O = N_{Ni} + N_{Cu} + 3N_{Al_2O_3} = m_{\kappa} \cdot \left(\frac{Cm_{Ni}}{58,7} + \frac{Cm_{Cu}}{63,6} + \frac{3Cm_{Al_2O_3}}{101,96} \right), \quad (2.4)$$

$$N_{\Sigma} = N_{Ni} + N_{Cu} + 3N_{Al_2O_3} + N_O = m_{\kappa} \cdot \left(\frac{Cm_{Ni}}{58,7} + \frac{Cm_{Cu}}{63,6} + \frac{2Cm_{Al_2O_3}}{101,96} + \frac{Cm_{Ni}}{58,7} + \frac{Cm_{Cu}}{63,6} + \frac{3Cm_{Al_2O_3}}{101,96} \right), \quad (2.5)$$

$$N_{\Sigma} = m_{\kappa} \cdot \left(\frac{2Cm_{Ni}}{58,7} + \frac{2Cm_{Cu}}{63,6} + \frac{5Cm_{Al_2O_3}}{101,96} \right). \quad (2.6)$$

4. Определение процентного содержания атомов никеля, меди, алюминия и кислорода в невосстановленном образце катализатора:

$$A_{Ni} = \frac{N_{Ni}}{N_{\Sigma}} \cdot 100 = \frac{\frac{Cm_{Ni}}{58,7}}{\frac{2Cm_{Ni}}{58,7} + \frac{2Cm_{Cu}}{63,6} + \frac{5Cm_{Al_2O_3}}{101,96}} \cdot 100, \quad (2.7)$$

$$A_{Al} = \frac{N_{Al}}{N_{\Sigma}} \cdot 100 = \frac{\frac{2Cm_{Al_2O_3}}{101,96}}{\frac{2Cm_{Ni}}{58,7} + \frac{2Cm_{Cu}}{63,6} + \frac{5Cm_{Al_2O_3}}{101,96}} \cdot 100, \quad (2.8)$$

$$A_O = \frac{N_O}{N_{\Sigma}} \cdot 100 = \frac{\frac{Cm_{Ni}}{58,7} + \frac{Cm_{Cu}}{63,6} + \frac{3Cm_{Al_2O_3}}{101,96}}{\frac{2Cm_{Ni}}{58,7} + \frac{2Cm_{Cu}}{63,6} + \frac{5Cm_{Al_2O_3}}{101,96}} \cdot 100. \quad (2.9)$$

(Отсюда, например, для невосстановленного катализатора $0,9Ni/Al_2O_3$ (здесь $Cm_{Ni}=0,9$, $Cm_{Cu}=0$, $Cm_{Al_2O_3}=0,1$). $A_{Ni}=43,1\%$, $A_{Al}=5,5\%$, $A_O=51,4$.)

5. Определение требуемой массы кристаллогидратов нитратов никеля, меди и алюминия для получения восстановленного катализатора массой m_{κ} , \mathcal{L} , соответственно:

$$m_{\kappa 2Ni} = N_{Ni} \cdot MM_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = \frac{m_{\kappa} \cdot Cm_{Ni}}{58,7} \cdot 290,8, \quad (2.10)$$

$$m_{\kappa 2Cu} = N_{Cu} \cdot MM_{Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = \frac{m_{\kappa} \cdot Cm_{Cu}}{63,6} \cdot 295,7, \quad (2.11)$$

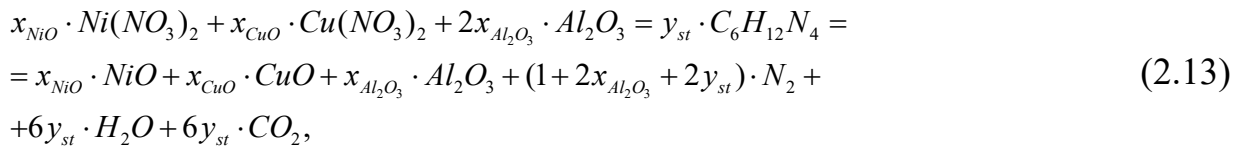
$$m_{\kappa 2Al} = N_{Al} \cdot MM_{Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O} = \frac{m_{\kappa} \cdot Cm_{Al_2O_3}}{101,96} \cdot 375,1, \quad (2.12)$$

где MM – молярные массы соответствующих кристаллогидратов.

(Отсюда, например, для приготовления восстановленного катализатора $0,9Ni/Al_2O_3$ (масс. %) массой $m_k=3$ г необходимы навески кристаллогидратов $m_{kNi}=13,38$ г, $m_{kAl}=2,207$ г).

6. Определение массы ГМТ, соответствующей стехиометрическому мольному соотношению ГМТ/нитраты.

Обычно принимается, что продуктами СГР при стехиометрическом соотношении топливо/нитраты являются оксиды металлов, азот, вода и углекислый газ [211,253]. Для системы $H_2O-C_6H_{12}N_4-Ni(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-Al(NO_3)_2$ этим представлениям соответствует стехиометрическое уравнение горения (3.17), полученное в главе 3, при $x_{Ni}=x_{Cu}=0$:



в котором x_{NiO} , x_{CuO} , $x_{Al_2O_3}$ – мольные доли соответствующих оксидов в невосстановленном катализаторе, $y_{st} = \frac{(5+10x_{Al_2O_3})}{18}$ стехиометрический коэффициент при топливе, $x_{NiO}+x_{CuO}+x_{Al_2O_3}=1$. Стехиометрические коэффициенты в уравнении приведены к одному молю получаемого твердого продукта, поэтому стехиометрический коэффициент при топливе, численно равен количеству (числу молей) топлива (ГМТ), необходимого для получения 1 моля невосстановленного катализатора, т.е. для произвольного количества стехиометрической смеси:

$$\frac{N_{ГМТ}}{N_{ox}} = y_{st} = \frac{5+10x_{Al_2O_3}}{18}, \quad (2.14)$$

где $N_{ox}=N_{NiO}+N_{CuO}+N_{Al_2O_3}$ и $N_{ГМТ}$ – суммарное число молей всех веществ (всех оксидов), входящих в получаемый невосстановленный катализатор, и необходимое число молей топлива в стехиометрической исходной смеси.

При известном составе восстановленного катализатора в терминах массовых долей $Сm_{Ni}$, $Сm_{Cu}$, $Сm_{Al_2O_3}$ соотношения для мольных долей записывается в следующем виде

$$N_{Ni} = N_{NiO} = \frac{m_{Ni}}{MM_{Ni}} = \frac{m_k \cdot Cm_{Ni}}{58,7}, \quad N_{Cu} = N_{CuO} = \frac{m_{Cu}}{MM_{Cu}} = \frac{m_k \cdot Cm_{Cu}}{63,6},$$

$$N_{Al_2O_3} = \frac{m_{Al_2O_3}}{MM_{Al_2O_3}} = \frac{m_{\kappa} \cdot Cm_{Al_2O_3}}{101,96}, \quad N_{ГМТ} = \frac{m_{ГМТ}}{MM_{ГМТ}} = N_{\Sigma} \cdot y_{st}, \quad (2.15)$$

где $MM_{ГМТ} = 140,2$.

$$N_{ox} = m_{\kappa} \cdot \left(\frac{Cm_{Ni}}{58,7} + \frac{Cm_{Cu}}{63,6} + \frac{Cm_{Al_2O_3}}{101,96} \right) - \text{общее число молей восстановленного или}$$

невосстановленного катализатора, соответствующего восстановленному массой m_{κ} .

Отсюда

$$m_{ГМТ} = N_{ox} \cdot y_{st} \cdot MM_{ГМТ} = m_{\kappa} \cdot \left(\frac{Cm_{Ni}}{58,7} + \frac{Cm_{Cu}}{63,6} + \frac{Cm_{Al_2O_3}}{101,96} \right) \cdot \frac{5+10x_{Al_2O_3}}{18} \cdot 140,2.$$

$$\text{Или с учетом того, что } x_{Al_2O_3} = \frac{N_{Al_2O_3}}{N_{\Sigma}} = \frac{\frac{Cm_{Al_2O_3}}{101,96}}{\frac{Cm_{Ni}}{58,7} + \frac{Cm_{Cu}}{63,6} + \frac{Cm_{Al_2O_3}}{101,96}},$$

$$m_{ГМТ} = m_{\kappa} \cdot \left(\frac{Cm_{Ni}}{58,7} + \frac{Cm_{Cu}}{63,6} + \frac{Cm_{Al_2O_3}}{101,96} \right) \cdot \frac{5+10 \cdot \frac{\frac{Cm_{Al_2O_3}}{101,96}}{\frac{Cm_{Ni}}{58,7} + \frac{Cm_{Cu}}{63,6} + \frac{Cm_{Al_2O_3}}{101,96}}}{18} \cdot 140,2. \quad (2.16)$$

В случае нестехиометрической смеси

$$m_{ГМТ}^{\varphi} = \varphi \cdot m_{ГМТ} = \varphi \cdot m_{\kappa} \cdot \left(\frac{Cm_{Ni}}{58,7} + \frac{Cm_{Cu}}{63,6} + \frac{Cm_{Al_2O_3}}{101,96} \right) \cdot \frac{5+10 \cdot \frac{\frac{Cm_{Al_2O_3}}{101,96}}{\frac{Cm_{Ni}}{58,7} + \frac{Cm_{Cu}}{63,6} + \frac{Cm_{Al_2O_3}}{101,96}}}{18} \cdot 140,2, \quad (2.17)$$

где $\varphi = \frac{y}{y_{st}}$ – коэффициент избытка топлива, показывающий во сколько раз топливо в растворе содержится в большем ($\varphi > 1$) или меньшем ($\varphi < 1$) количестве по отношению к стехиометрическому ($\varphi = 1$). Здесь y_{st} и y – стехиометрическое и реальное мольное отношение топливо/катализатор. (Отсюда, например, при использовании стехиометрической смеси для приготовления восстановленного катализатора $0,9Ni/Al_2O_3$ (в данном случае $Cm_{Cu} = 0$) массой $m_{\kappa} = 3$ г необходимая масса ГМТ $m_{ГМТ} = 2,135$ г).

2.3. Расчет конверсии метана (X_{CH_4}) и удельного выхода нановолокнистого углеродного материала (y_c)

Измерение концентраций газовых компонентов в ходе проведения каталитических реакций разложения углеводородных газов осуществлялось с применением хроматографа марки Хромос ГХ-1000 методом абсолютной калибровки (классический метод). Концентрация водорода и метана измерялась с использованием цеолитовой колонки. В качестве газа-носителя использовали аргон. Температура колонки составляла 393 K , ток детектора 90 мА . Обработка хроматографических данных осуществлялась с помощью программного обеспечения «Хромос».

Расчет конверсии.

$$X_{CH_4} = \frac{Q_{CH_4}^0 - Q_{CH_4}^i}{Q_{CH_4}^0} \cdot 100(\%), \quad (2.18)$$

где $Q_{CH_4}^0$, $Q_{CH_4}^i$ – расход метана на входе и выходе из реактора (*моль/ч*), или

$$X_{CH_4} = \frac{c_{CH_4}^0 - c_{CH_4}^i}{c_{CH_4}^0 (1 + c_{CH_4}^i)} \cdot 100(\%), \quad (2.19)$$

где $c_{CH_4}^0$, $c_{CH_4}^i$ – концентрация метана на входе и выходе из реактора (*мольные доли*).

В случае разложения чистого метана

$$X_{CH_4} = \frac{c_{H_2}^i}{2 - c_{H_2}^i} \cdot 100(\%), \quad (2.20)$$

где $c_{H_2}^i$ – концентрация водорода на выходе из реактора (*мольные доли*).

Расчет удельного выхода УНВ.

$$y_c = \frac{m_c}{m_k}, \quad (2.21)$$

где m_c – масса углерода, полученного за период полной дезактивации катализатора массой m_k ; $m_c = m_p - m_k$, m_p – масса твердого продукта, полученного за период дезактивации катализатора (УНВ+катализатор, определяется на основе взвешивания полученного продукта).

Величина m_c может быть определена также по данным о конверсии:

$$m_c = Q_{CH_4}^0 \cdot \int_0^{t_d} \frac{X_{CH_4}}{100} \cdot dt, \quad (2.22)$$

где t_d – время полной дезактивации катализатора.

Расчет активности катализатора (A_X , моль/(ч·г_{кат.}))

В качестве показателя активности катализатора в данной работе принята величина, пропорциональная скорости разложения метана (скорости образования углерода)

$$A_X = \frac{Q_{CH_4}^0 \cdot X_{CH_4}}{100 \cdot m_k}, \quad (2.23)$$

Средняя активность по расходу и конверсии метана за $\Delta t = t_2 - t_1$:

$$A_X^{2-1} = \frac{Q_{CH_4}^0}{m_k \cdot (t_2 - t_1)} \cdot \int_{t_1}^{t_2} \frac{X_{CH_4}}{100} \cdot dt, \quad (2.24)$$

Средняя активность по приросту углерода $m_c(\Delta t)$ за время $\Delta t = t_2 - t_1$:

$$A_X^{2-1} = \frac{m_c \cdot (\Delta t)}{12 \cdot \Delta t \cdot m_k}, \quad (2.25)$$

Средняя активность за время дезактивации t_d :

$$A_X^d = \frac{Q_{CH_4}^0}{m_k \cdot t_d} \cdot \int_0^{t_d} \frac{X_{CH_4}}{100} \cdot dt, \quad (2.26)$$

или

$$A_X^d = \frac{m_c \cdot (t_d)}{12 \cdot m_k \cdot t_d} = \frac{y_c \cdot (t_d)}{12 \cdot t_d}. \quad (2.27)$$

2.4. Приборы и методы анализа катализаторов и УНВ

Образцы катализатора и УНВ исследовались методами рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Рентгенофазовый анализ катализатора проводили на дифрактометре марки ДРОН-3Н. Для съемки дифрактограмм использовали характеристическое излучение меди (линия $CuK\alpha$, $\lambda = 0,15406$ нм), отфильтрованное никелевым

фильтром, режим съемки 20 кВ. Расчет размеров кристаллитов производился по формуле Шеррера:

$$L = \frac{k \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta}, \quad (2.28)$$

где L – размер кристаллитов (Å), B – ширина пика на полувысоте, *рад.*; $\lambda = 1,54 \text{ Å}$, θ – дифракционный угол, *град.*

ПЭМ исследования проводили на просвечивающем микроскопе JEM-100CX с разрешением по решетке 2 Å . Ускоряющее напряжение составляло 50–100 кВ. Образцы для исследования на ПЭМ измельчали в ступке и диспергировали ультразвуком в растворе этанола. Обработанную ультразвуком суспензию наносили на медную электронно-микроскопическую сетку диаметром 3 мм, покрытую микродырчатой углеродной пленкой.

2.5. Лабораторная экспериментальная установка синтеза УНВ

Синтезируемые образцы катализатора исследовали на лабораторной каталитической установке, которая представлена на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Внешний вид лабораторной каталитической установки

Конструкция лабораторной каталитической установки обеспечивала:

1. Точную дозировку исходного газа (воздух, аргон, водород, метан) поступающего в рабочую зону реактора;
2. Термостатирование реактора в широком диапазоне температур от $50-800^{\circ}\text{C}$.
3. В режиме реального времени определять состав газовых потоков;
4. Возможность осуществления параметров виброожижения реактора в процессе проведения каталитической реакции.

На рисунке 2.2. представлена принципиальная схема лабораторной каталитической установки, состоящей: системы подготовки газа 1, реакторного блока 2, системы анализа газовой смеси 3, системы удаления отработанных газов.

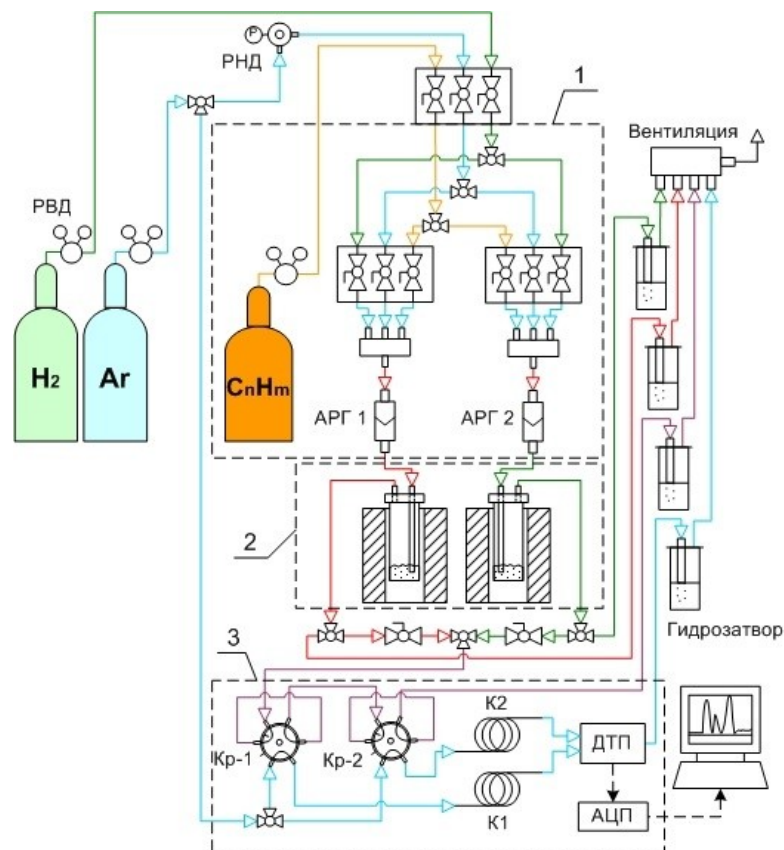


Рисунок 2.2 – Принципиальная схема лабораторной установки синтеза УНВ:

РВД – редуктор высокого давления; РНД – редуктор низкого давления;

АРГ – автоматический регулятор газа; Кр – кран дозатор;

К – хроматографическая колонка; ДТП – детектор теплопроводности;

АЦП – аналого-цифровой преобразователь

Система подготовки газа 1 предназначена для обеспечения точного дозирования и подачи газа или газовой смеси в лабораторный реактор. Данная система состоит из газовых баллонов (CH_4 , H_2 , Ar), редукторов высокого и низкого давления, двухходовых кранов, автоматического регулятора расхода газа (АРГ), фитингов и газовых трактов, выполненных из нержавеющей стали *12Х18Н10Т*.

Реакторный блок 2 состоял из лабораторного кварцевого проточного реактора, размещаемого в безградиентной электропечи сопротивления с принудительной внутренней циркуляцией воздуха. Температура в электропечи задается и поддерживается с точностью до 1 K с применением термопары типа хромель-алюмель с рабочим диапазоном ($-40...800^\circ\text{C}$) и классом точности 2 и микропроцессорным регулятором температуры Минитерм 300.31. В состав вибрационной системы входит электродвигатель УМТ-11, эксцентрик, закрепленный на роторе двигателя, и шток эксцентрика, прикрепленный к лабораторному реактору. Регулирование частоты вибрации реактора осуществляется за счет изменения прикладываемого напряжения к обмотке двигателя, осуществляемого с помощью реостата АТР-0,5 кВА. Амплитуда колебаний регулировалась за счет изменения эксцентриситета эксцентрика. Вибрация реактора осуществлялась с частотой до 50 Гц и с амплитудой вибрации $1-5\text{ мм}$.

В состав системы анализа смеси 3 входит хроматограф марки «Хромос ГХ-1000», обработка хроматограмм осуществлялась с применением программного обеспечения «Хромос».

Система отвода газов обеспечивает удаление отработанных газов из реактора в вытяжную вентиляцию, система снабжена гидрозатворами, позволяющими контролировать наличие газовых потоков и герметичность системы.

Эксперименты по восстановлению и тестированию катализаторов проводились в лабораторном кварцевом реакторе, внешний вид которого представлен на рисунке 2.3.

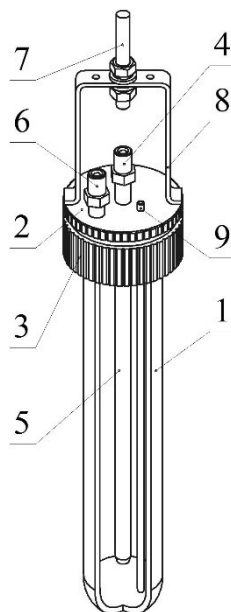


Рисунок 2.3 – Внешний вид реактора

- 1 – кварцевый реактор; 2 – корпус; 3 – гайка; 4 – входной штуцер;
 5 – кварцевая трубка подачи газа; 6 – выходной штуцер; 7 – шток;
 8 – скоба; 9 – термопарный карман

Кварцевый реактор представляет собой колбу 1 с внутренним диаметром 28 мм и высотой 150 мм, которая фиксировалась к корпусу реактора 2, накидной гайкой 3. Герметичность реактора обеспечивалась за счет установки прокладки из терморасширительного графита. Подача газа в рабочую зону реактора осуществлялась через входной штуцер 4 и трубку ввода 5, а отвод – через выходной штуцер 6.

Газовые тракты, присоединяются к штуцерам 4 и 5, посредством накидных гаек. Передача колебаний реактору от вибрационной системы осуществлялось через шток 7, находящийся в жесткой связи со скобой 8. Разработанная конструкция реактора, имеет высокую механическую нагрузку в процессе передачи вибрации, а также обеспечивает легкость в процессе загрузки и выгрузки готового продукта.

Температура в зоне реакции измерялась с помощью хромель-алюмелевой термопары с рабочим диапазоном ($-40...800^{\circ}\text{C}$), классом точности 2,

размещаемой в термопарном кармане 9, изготовленном из нержавеющей стали (с внутренним диаметром 2 мм). Обработку сигнала с термопары производили с применением регулятора Термодат-22М1.

Заключение к главе 2

1. Разработана методика приготовления катализаторов методом СГР на основе системы $H_2O-C_6H_{12}N_4-Ni(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-Al(NO_3)_3$.

2. Разработана и создана экспериментальная лабораторная каталитическая установка совместного синтеза УНВ и водорода из метана/природного газа, в которой обеспечивается подача газов в реактор с необходимой точностью, хроматографическое определение состава газа на входе и выходе из реактора, определение температуры реакции в диапазоне температур до $800^\circ C$, а также возможность поддержания постоянных режимных параметров в течение всего эксперимента.

3. Применены необходимые современные физические методы исследования характеристик синтезируемых катализаторов и УНВ. Примененные методики, экспериментальное оборудование и чистота используемых реагентов позволяют проводить экспериментальные исследования на высоком уровне с необходимой точностью.

**Глава 3. Термохимический анализ СГР применительно к
приготовлению катализаторов $NiO-Ni-CuO-Cu-Al_2O_3$ на основе
системы $H_2O-C_6H_{12}N_4-Ni(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-Al(NO_3)_3$**

Большинство публикаций, посвященных термодинамическому анализу синтеза горением растворов (СГР) посвящено анализу равновесных состояний систем, в которых нитраты и топливо образуют стехиометрическую смесь (стехиометрическую по отношению к реакции окисления топлива нитратами с образованием оксидов металлов (твердая фаза), молекулярного азота, паров воды и углекислого газа). Как отмечалось ранее, отклонение от стехиометрии принято характеризовать коэффициентом избытка топлива

$$\varphi = \frac{y}{y_{st}}, \quad (3.1)$$

где y , y_{st} – реальное и стехиометрическое отношение топливо/катализатор (*моль/моль_{кат.}*). Очевидно, что коэффициент избытка топлива показывает, во сколько раз топливо в растворе содержится в большем ($\varphi > 1$) или меньшем ($\varphi < 1$) количестве по отношению к стехиометрическому ($\varphi = 1$).

На практике часто реакции горения могут протекать неравновесно, в условиях избытка или недостатка топлива по отношению к стехиометрическому содержанию, с участием или без участия кислорода окружающей среды; в качестве окружающей среды может быть инертный газ, воздух, чистый кислород и т.д. При этом металлы могут восстанавливаться не только до оксидов, но и до металлической фазы. В зависимости от особенностей процесса количество образующихся продуктов горения и адиабатическая температура процесса СГР могут быть разными.

Ниже представлен вывод необходимых для термохимического анализа обобщенных химических уравнений, соответствующих различным предположениям о характере протекания СГР.

3.1. Вывод обобщенного химического уравнения для случая полного окисления ГМТ нитратами Ni , Cu и Al в предположении, что молекулярный кислород может участвовать в реакции в качестве реактанта или продукта

Будем полагать, что в общем случае получаемый в результате горения раствора, содержащего нитраты Ni , Cu и Al , невосстановленный катализатор содержит Ni , NiO , Cu , CuO и Al_2O_3 (трудно восстанавливаемый оксид). Химический состав невосстановленного катализатора будем характеризовать соответствующими мольными долями входящих в него веществ:

$$x_{Ni} = \frac{N_{Ni}}{N_k}, \quad x_{NiO} = \frac{N_{NiO}}{N_k}, \quad x_{Cu} = \frac{N_{Cu}}{N_k}, \quad x_{CuO} = \frac{N_{CuO}}{N_k}, \quad x_{Al_2O_3} = \frac{N_{Al_2O_3}}{N_k}, \quad (3.2)$$

где N_{Ni} , N_{NiO} , N_{Cu} , N_{CuO} и $N_{Al_2O_3}$ – количества (числа молей) Ni , NiO , Cu , CuO и Al_2O_3 в катализаторе, $N_k = (N_{Ni} + N_{NiO}) + (N_{Cu} + N_{CuO}) + N_{Al_2O_3} = N_{kNi} + N_{kCu} + N_{Al_2O_3}$ – общее (суммарное) число молей катализатора; $N_{kNi} = (N_{Ni} + N_{NiO})$, $N_{kCu} = (N_{Cu} + N_{CuO})$ – суммарное количество (в молях) никеля и меди в катализаторе. Очевидно,

$$x_{Ni} + x_{NiO} + x_{Cu} + x_{CuO} + x_{Al_2O_3} = 1, \quad (3.3)$$

Из (3.2) и (3.3) следует, что для описания состава катализатора необходимо 4 независимых параметра. Иногда для описания состава катализатора удобно использовать другой набор из четырех параметров:

$$x_{Al_2O_3}, \quad a_k = \frac{x_{kCu}}{(x_{kNi} + x_{kCu})}, \quad \varepsilon_{Ni} = \frac{x_{Ni}}{(x_{Ni} + x_{NiO})}, \quad \varepsilon_{Cu} = \frac{x_{Cu}}{(x_{Cu} + x_{CuO})}, \quad (3.4)$$

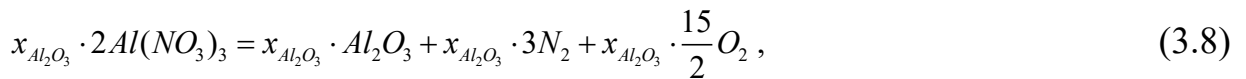
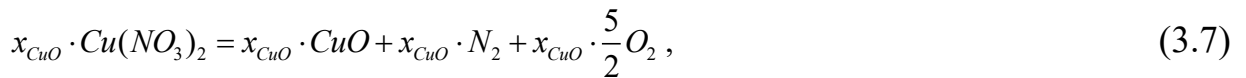
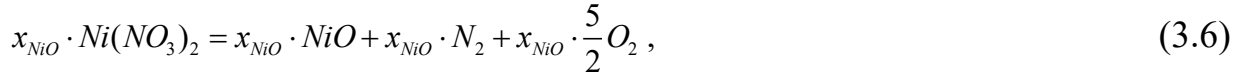
Из (3.2)–(3.4) можно также получить:

$$x_{kCu} = a_k \cdot (1 - x_{Al_2O_3}), \quad x_{kNi} = (1 - a_k) \cdot (1 - x_{Al_2O_3}), \quad x_{NiO} = (1 - \varepsilon_{Ni}) \cdot (1 - a_k) \cdot (1 - x_{Al_2O_3}), \\ x_{Ni} = \varepsilon_{Ni} \cdot (1 - a_k) \cdot (1 - x_{Al_2O_3}), \quad x_{CuO} = (1 - \varepsilon_{Cu}) \cdot a_k \cdot (1 - x_{Al_2O_3}), \quad x_{Cu} = \varepsilon_{Cu} \cdot a_k \cdot (1 - x_{Al_2O_3}). \quad (3.5)$$

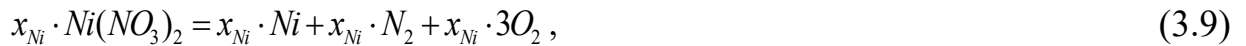
Обобщенное уравнение горения раствора, содержащего несколько нитратов и топливо, можно получить сложением уравнений разложения нитратов и окисления топлива кислородом, подобно тому, как это сделано в [206] при рассмотрении раствора, содержащего один нитрат.

Запишем уравнения реакций разложения нитратов со стехиометрическими коэффициентами, умноженными на мольную долю соответствующего компонента невосстановленного катализатора (твердого продукта):

– разложение нитратов до оксидов металлов, азота и кислорода:



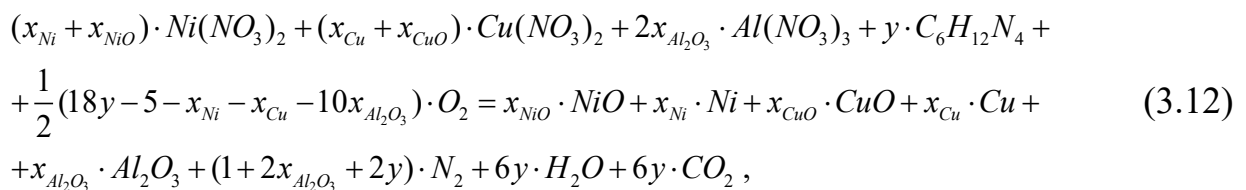
– разложение нитратов до металлов, азота и кислорода:



– окисление уротропина кислородом:



где y – количество топлива, содержащегося в реакционной смеси, необходимой для производства одного моля невосстановленного катализатора. Далее сложив, правые и левые части уравнений реакций (3.6–3.11) с учетом (3.3), получим обобщенное уравнение горения раствора, приведенное к одному молю невосстановленного катализатора:



В уравнение (3.12) не отражен важный для термохимического анализа эффект перехода содержащейся в растворе воды из жидкого состояния в газообразное. Для отражения этого эффекта введем формально с одним и тем же стехиометрическим коэффициентом в левую часть уравнения (3.12) воду в жидком состоянии, а в правую часть – в газообразном. Кроме того учтем, что для стехиометрической смеси коэффициент при кислороде в уравнении реакции (3.12) должен быть равен нулю, т.е. $5 + x_{Ni} + x_{Cu} + 10x_{Al_2O_3} - 18y = 0$, откуда

$$y_{st} = \frac{5 + x_{Ni} + x_{Cu} + 10x_{Al_2O_3}}{18}, \quad (3.13)$$

и, с учетом (3.1),

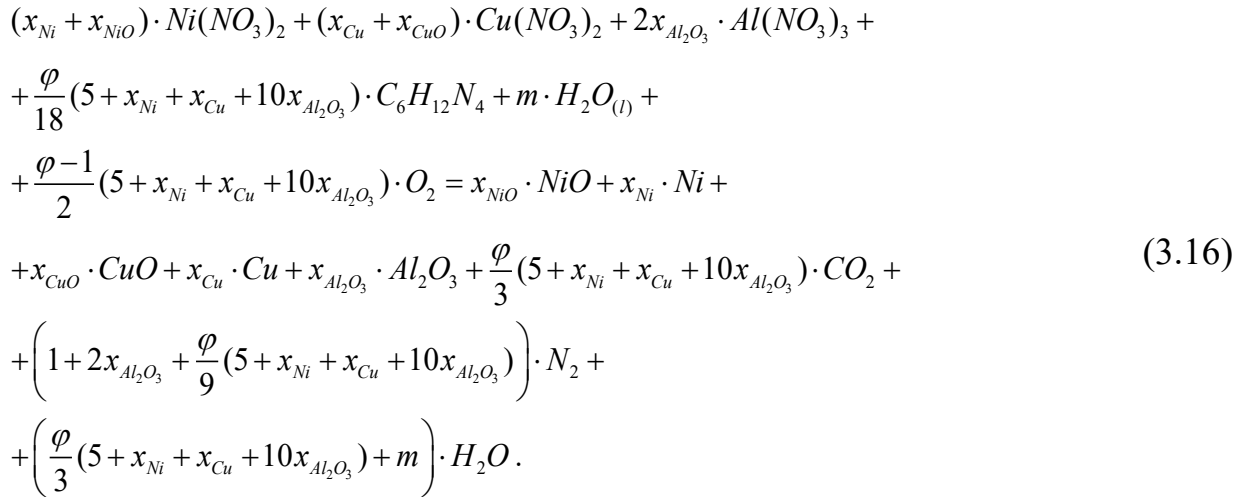
$$y = \varphi \cdot y_{st} = \frac{\varphi}{18} (5 + x_{Ni} + x_{Cu} + 10x_{Al_2O_3}), \quad (3.14)$$

После введения в (3.12) воды и подстановки (3.14) можно получить обобщенное уравнение реакции в терминах избытка топлива φ , приведенное к одному молю невосстановленного катализатора и отражающее наличие перехода воды, содержащейся в реакционной смеси в количестве m (моль/моль_{кат.}), из жидкого состояния в газообразное:

$$\begin{aligned} & (x_{Ni} + x_{NiO}) \cdot Ni(NO_3)_2 + (x_{Cu} + x_{CuO}) \cdot Cu(NO_3)_2 + 2x_{Al_2O_3} \cdot Al(NO_3)_3 + \\ & + \frac{\varphi}{18} (5 + x_{Ni} + x_{Cu} + 10x_{Al_2O_3}) \cdot C_6H_{12}N_4 + m \cdot H_2O_{(l)} = x_{NiO} \cdot NiO + x_{Ni} \cdot Ni + \\ & + x_{CuO} \cdot CuO + x_{Cu} \cdot Cu + x_{Al_2O_3} \cdot Al_2O_3 + \frac{\varphi}{3} (5 + x_{Ni} + x_{Cu} + 10x_{Al_2O_3}) \cdot CO_2 + \\ & + \left(1 + 2x_{Al_2O_3} + \frac{\varphi}{9} (5 + x_{Ni} + x_{Cu} + 10x_{Al_2O_3}) \right) \cdot N_2 + \\ & + \frac{1-\varphi}{2} (5 + x_{Ni} + x_{Cu} + 10x_{Al_2O_3}) \cdot O_2 + \left(\frac{\varphi}{3} (5 + x_{Ni} + x_{Cu} + 10x_{Al_2O_3}) + m \right) \cdot H_2O_{(g)}. \end{aligned} \quad (3.15)$$

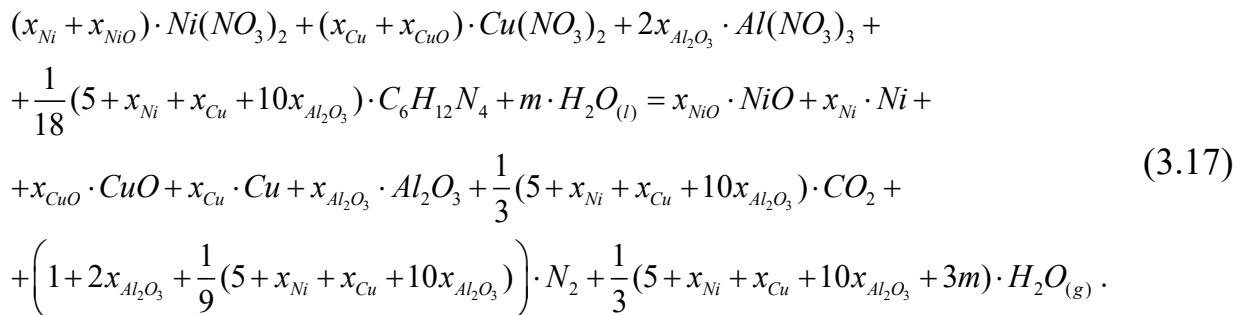
Это уравнение соответствует процессу горения раствора с коэффициентом избытка топлива $\varphi < 1$. В этом случае избыточные нитраты разлагаются с выделением кислорода.

В случае если избыточное топливо окисляется молекулярным кислородом (например, при горении раствора в среде кислорода), кислород здесь – реагент, поэтому слагаемое, содержащее кислород, должно быть перенесено в левую часть уравнения (3.15) с положительным стехиометрическим коэффициентом:



Уравнения реакции (3.15) и (3.16), как это видно, приведены к одному моль катализатора, поэтому его стехиометрические коэффициенты показывают, какое количество (сколько молей) каждого реагента должно содержаться в исходном растворе, чтобы получить 1 моль твердого продукта (невосстановленного катализатора) с заданными мольными концентрациями x_{NiO} , x_{Ni} , x_{CuO} , $x_{Al_2O_3}$, при заданном коэффициенте избытка топлива φ и содержании влаги в исходной смеси m (моль/моль_{кат.}).

В случае стехиометрической смеси ($\varphi=1$) уравнения реакции (3.15) и (3.16) переходят в уравнение для стехиометрической смеси:



3.2. Вывод обобщенного уравнения для ГМТ-Ni(NO₃)₂-Cu(NO₃)₂-Al(NO₃)₃

в случае $\varphi > 1$, избыточное топливо окисляется молекулярным кислородом воздуха

Не рассматривая механизм доставки кислорода в зону реакции, можно предполагать, что вместе с кислородом в зону реакции поступает и азот воздуха в

пропорциональном количестве. В этом случае адиабатическая температура разогрева продуктов реакции будет ниже, т.к. наряду с продуктами реакции будет нагреваться и азот воздуха. Формально это обстоятельство можно учесть, введя в левую и правую часть уравнения (3.16) азот со стехиометрическими коэффициентами, зависящими от состава воздуха. Приняв для простоты мольное отношение, кислород/азот для воздуха равным 21/79, уравнение (3.16) для случая $\varphi > 1$ получим в виде

$$\begin{aligned}
 & (x_{Ni} + x_{NiO}) \cdot Ni(NO_3)_2 + (x_{Cu} + x_{CuO}) \cdot Cu(NO_3)_2 + 2x_{Al_2O_3} \cdot Al(NO_3)_3 + \\
 & + \frac{\varphi}{18} (5 + x_{Ni} + x_{Cu} + 10x_{Al_2O_3}) \cdot C_6H_{12}N_4 + \frac{\varphi - 1}{2} (5 + x_{Ni} + x_{Cu} + 10x_{Al_2O_3}) \cdot O_2 + \\
 & + m \cdot H_2O_{(l)} + \frac{79(\varphi - 1)}{21 \cdot 2} (5 + x_{Ni} + x_{Cu} + 10x_{Al_2O_3}) \cdot N_{2(g)} = \\
 & = x_{NiO} \cdot NiO + x_{Ni} \cdot Ni + x_{CuO} \cdot CuO + x_{Cu} \cdot Cu + x_{Al_2O_3} \cdot Al_2O_3 + \\
 & + \frac{\varphi}{3} (5 + x_{Ni} + x_{Cu} + 10x_{Al_2O_3}) \cdot CO_2 + \left(1 + 2x_{Al_2O_3} + \left(\frac{\varphi}{9} + \frac{79(\varphi - 1)}{21 \cdot 2} \right) \cdot \right. \\
 & \left. \cdot (5 + x_{Ni} + x_{Cu} + 10x_{Al_2O_3}) \right) \cdot N_{2(g)} + \left(\frac{\varphi}{3} (5 + x_{Ni} + x_{Cu} + 10x_{Al_2O_3}) + m \right) \cdot H_2O_{(g)}.
 \end{aligned} \tag{3.18}$$

3.3. Вывод обобщенного уравнения для системы

ГМТ-Ni(NO₃)₂-Cu(NO₃)₂-Al(NO₃)₃ в случае $\varphi > 1$, избыточное топливо разлагается на более простые вещества

В данном варианте СГР предполагается, что при $\varphi > 1$ часть топлива в количестве $\frac{1}{18} (5 + x_{Ni} + x_{Cu} + 10x_{Al_2O_3})$ моль на один моль невосстановленного катализатора (стехиометрическая часть) расходуется на превращение нитратов по реакции горения стехиометрической смеси ГМТ-нитраты металлов (3.17), а оставшаяся часть гексамителентетрамина $\left(\frac{1}{18} (\varphi - 1) (5 + x_{Ni} + x_{Cu} + 10x_{Al_2O_3}) \right)$ моль на 1 моль катализатора разлагается на простые вещества по реакции полного разложения:

$$\begin{aligned} \frac{1}{18}(\varphi-1)(5+x_{Ni}+x_{Cu}+10x_{Al_2O_3}) \cdot C_6H_{12}N_4 &= \frac{1}{3}(\varphi-1)(5+x_{Ni}+x_{Cu}+10x_{Al_2O_3}) \cdot C + \\ &+ \frac{1}{3}(\varphi-1)(5+x_{Ni}+x_{Cu}+10x_{Al_2O_3}) \cdot H_2 + \frac{1}{9}(\varphi-1)(5+x_{Ni}+x_{Cu}+10x_{Al_2O_3}) \cdot N_2. \end{aligned} \quad (3.19)$$

Обобщенное уравнение реакции горения раствора, приведенное к одному молю невосстановленного катализатора, в рассматриваемом приближении получаем сложением уравнений (3.17) и (3.19):

$$\begin{aligned} (x_{Ni}+x_{NiO}) \cdot Ni(NO_3)_2 + (x_{Cu}+x_{CuO}) \cdot Cu(NO_3)_2 + 2x_{Al_2O_3} \cdot Al(NO_3)_3 + \\ + \frac{\varphi}{18}(5+x_{Ni}+x_{Cu}+10x_{Al_2O_3}) \cdot C_6H_{12}N_4 + m \cdot H_2O_{(l)} = \\ = x_{NiO} \cdot NiO + x_{Ni} \cdot Ni + x_{CuO} \cdot CuO + x_{Cu} \cdot Cu + x_{Al_2O_3} \cdot Al_2O_3 + \\ + \frac{\varphi}{3} \cdot (5+x_{Ni}+x_{Cu}+10x_{Al_2O_3}) \cdot CO_{2(g)} + \left(1 + 2x_{Al_2O_3} + \frac{\varphi}{9} \cdot (5+x_{Ni}+x_{Cu}+ \right. \\ \left. + 10x_{Al_2O_3}) \right) \cdot N_{2(g)} + \frac{1}{3}(\varphi-1)(5+x_{Ni}+x_{Cu}+10x_{Al_2O_3}) \cdot C + \\ + \frac{1}{3}(\varphi-1)(5+x_{Ni}+x_{Cu}+10x_{Al_2O_3}) \cdot H_{2(g)} + \left(\frac{1}{3}(5+x_{Ni}+x_{Cu}+10x_{Al_2O_3}) + m \right) \cdot H_2O_{(g)}. \end{aligned} \quad (3.20)$$

3.4. Обобщенное уравнение реакции горения раствора с образованием оксидов азота (относительно низкие температуры, $\varphi < 1$, $x_{Ni}=x_{Cu}=0$)

При выводе уравнения реакции (3.15), предполагалось, что не прореагировавшие вследствие недостатка топлива нитраты металлов разлагаются по реакциям (3.6–3.10) на оксиды металлов, кислород и азот, что возможно при достаточно высоких температурах, когда оксиды азота разлагаются достаточно быстро.

При относительно низких температурах (менее 1000 K) более реалистичной схемой превращения нитратов при $\varphi < 1$ представляется такая, при которой доля нитратов от общего количества нитратов, участвующих в процессе горения, равная φ , взаимодействует с топливом по реакции (3.17) без образования металлической фазы ($x_{Ni}=x_{Cu}=0$):

$$\begin{aligned}
& \varphi \cdot x_{NiO} \cdot Ni(NO_3)_2 + \varphi \cdot x_{CuO} \cdot Cu(NO_3)_2 + 2\varphi \cdot x_{Al_2O_3} \cdot Al(NO_3)_3 + \\
& + \frac{5}{18} \varphi \cdot (1 + 2x_{Al_2O_3}) \cdot C_6H_{12}N_4 = \varphi \cdot x_{NiO} \cdot NiO + \varphi \cdot x_{CuO} \cdot CuO + \\
& + \varphi \cdot x_{Al_2O_3} \cdot Al_2O_3 + \frac{5}{3} \varphi \cdot (1 + 2x_{Al_2O_3}) \cdot CO_2 + \varphi \cdot \left(1 + 2x_{Al_2O_3} + \frac{5}{9} \cdot (1 + \right. \\
& \left. + x_{Al_2O_3}) \right) \cdot N_2 + \frac{5}{3} \varphi \cdot (1 + 2x_{Al_2O_3}) \cdot H_2O_{(g)},
\end{aligned} \tag{3.21}$$

а оставшаяся часть $(1-\varphi)$ разлагается с образованием оксидов металлов, диоксида азота и водорода:

$$\begin{aligned}
(1-\varphi) \cdot x_{NiO} \cdot Ni(NO_3)_2 &= (1-\varphi) \cdot x_{NiO} \cdot NiO + 2(1-\varphi) \cdot x_{NiO} \cdot NO_{2(g)} + \\
& + \frac{1}{2}(1-\varphi) \cdot x_{NiO} \cdot O_{2(g)},
\end{aligned} \tag{3.22}$$

$$\begin{aligned}
(1-\varphi) \cdot x_{CuO} \cdot Cu(NO_3)_2 &= (1-\varphi) \cdot x_{CuO} \cdot CuO + 2(1-\varphi) \cdot x_{CuO} \cdot NO_{2(g)} + \\
& + \frac{1}{2}(1-\varphi) \cdot x_{CuO} \cdot O_{2(g)},
\end{aligned} \tag{3.23}$$

$$\begin{aligned}
2(1-\varphi) \cdot x_{Al_2O_3} \cdot Al(NO_3)_3 &= (1-\varphi) \cdot x_{Al_2O_3} \cdot Al_2O_3 + 6(1-\varphi) \cdot x_{Al_2O_3} \cdot NO_{2(g)} + \\
& + \frac{3}{2}(1-\varphi) \cdot x_{Al_2O_3} \cdot O_{2(g)},
\end{aligned} \tag{3.24}$$

Обобщенное уравнение реакции горения водного раствора, содержащего гексаметиленetetрамин и нитраты Ni , Cu и Al , для рассматриваемых условий получается сложением уравнений реакций (3.21–3.24) с учетом наличия в реакционной смеси воды и равенства $x_{NiO} = x_{CuO} + x_{Al_2O_3} = I$:

$$\begin{aligned}
& x_{NiO} \cdot Ni(NO_3)_2 + x_{CuO} \cdot Cu(NO_3)_2 + 2 \cdot x_{Al_2O_3} \cdot Al(NO_3)_3 + \\
& + \frac{5\varphi}{18} \cdot (1 + 2x_{Al_2O_3}) \cdot C_6H_{12}N_4 + m \cdot H_2O_{(l)} = x_{NiO} \cdot NiO + \\
& + x_{CuO} \cdot CuO + x_{Al_2O_3} \cdot Al_2O_3 + \frac{5\varphi}{18} \cdot (1 + 2x_{Al_2O_3}) \cdot CO_{2(g)} + \\
& + 2(1-\varphi) \cdot (1 + 2x_{Al_2O_3}) \cdot NO_{2(g)} + \varphi \cdot \left(1 + \frac{5}{9} \right) \cdot (1 + 2x_{Al_2O_3}) \cdot N_{2(g)} \\
& + \frac{1}{2}(1-\varphi) \cdot (1 + 2x_{Al_2O_3}) \cdot O_{2(g)} + \left(m + \frac{5\varphi}{3} \cdot (1 + 2x_{Al_2O_3}) \right) \cdot H_2O_{(g)}.
\end{aligned} \tag{3.25}$$

Представленные выше обобщенные уравнения применимы для описания процессов горения растворов, содержащих один, два или три нитрата (синтез катализатора, содержащего один, два или три металла), в том числе протекающих без образования той или иной металлической фазы.

3.5. Методика расчета адиабатической температуры горения (T_{ad}) и количества образующихся газообразных продуктов

На рисунке 3.1 изображены различные равновесные состояния химически реагирующей термодинамической системы, находящейся при атмосферном давлении ($p=101,325 \text{ кПа}$). В процессе реакции система адиабатно переходит из состояния (1) в состояние (4). До начала реакции система находится в равновесном состоянии (1), которому соответствует определенный состав исходных веществ, энтальпия $H=H_1$ и температура $T=T_1(K)$. После завершения реакции система переходит в состояние (4), которое характеризуется энтальпией $H=H_1$ и температурой $T=T_{ad}(K)$.

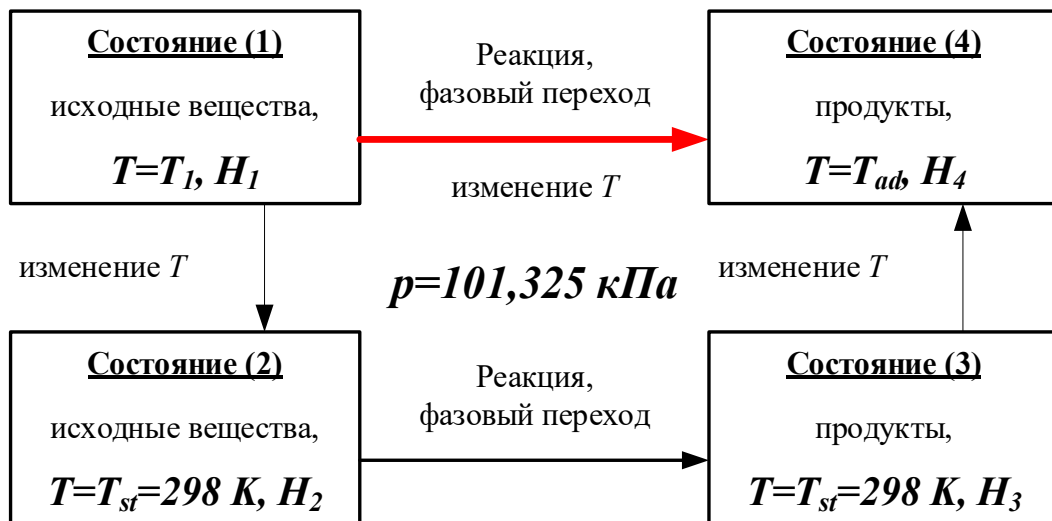


Рисунок 3.1 – Схема прохождения термодинамических состояний

Так как энтальпия является термодинамической функцией состояния, то значение энтальпии не зависит от процесса, в результате которого осуществляется переход из одного термодинамического состояния в другое, поэтому для упрощения вычислений прямой адиабатный переход из состояния (1) в состояние (4) можно заменить на маршрут, состоящий из последовательности переходов $(1) \rightarrow (2) \rightarrow (3) \rightarrow (4)$, показанной на рисунке 3.1. При этом, учитывая, что энтальпия в процессе адиабатного изобарного процесса не изменяется, можно записать:

$$\begin{aligned}\Delta H_{1-4} &= H_4 - H_1 = (H_4 - H_3) + (H_3 - H_2) + (H_2 - H_1) = \\ &= \Delta H_{1-2} + \Delta H_{2-3} + \Delta H_{3-4} = 0,\end{aligned}\quad (3.26)$$

где ΔH_{1-2} – изменение энтальпии исходной смеси при изменении температуры от $T=T_1$ до стандартной температуры $T=T_{st}=298\text{ K}$; ΔH_{2-3} – тепловой эффект реакции и энтальпия фазовых переходов при стандартной температуре T_{st} (суммарная разность энтальпий образования продуктов реакции и исходных веществ, присутствующих в реакционной смеси); ΔH_{3-4} – изменение энтальпии продуктов реакции при изменении температуры от T_{st} до T_{ad} . При этом

$$\Delta H_{1-2} = \int_{T=T_1}^{T=298} \sum_{i=1}^k |v_i| \cdot c_{pi} \cdot dT, \quad (3.27)$$

где c_{pi} – мольная теплоемкость i -го исходного вещества; v_i – значение стехиометрического коэффициента при i -м исходном веществе в уравнении рассматриваемой реакции; k – число веществ в исходной смеси, включая инертные по отношению к рассматриваемой химической реакции;

$$\Delta H_{2-3} = \sum_{j=1}^l v_j \cdot H_j^0 - \sum_{i=1}^k |v_i| \cdot H_i^0, \quad (3.28)$$

где H_i^0 , H_j^0 – энтальпии образования исходного вещества i и продукта j , в том числе инертных, в соответствующем фазовом состоянии при стандартных условиях; v_j – значение стехиометрического коэффициента при j -м продукте в уравнении рассматриваемой реакции, l – число продуктов реакции, включая присутствующие инертные вещества;

$$\Delta H_{3-4} = \int_{T=298}^{T=T_{ad}} \sum_{j=1}^l v_j \cdot c_{pj} \cdot dT, \quad (3.29)$$

где c_{pj} – мольная теплоемкость j -го продукта, T_{ad} – адиабатическая температура разогрева продуктов реакции.

Подстановка выражений (3.27–3.29) в (3.26) дает уравнение, из которого адиабатическая температура (T_{ad}) может быть определена, если все параметры (индивидуальные свойства веществ и стехиометрические коэффициенты рассматриваемых уравнений реакции), входящие в это уравнение, кроме T_{ad} , известны:

$$\int_{T=298}^{T=T_{ad}} \sum_{i=1}^k |\nu_j| \cdot c_{pi} \cdot dT + \sum_{j=1}^l \nu_j \cdot H_j^0 - \sum_{i=1}^k |\nu_i| \cdot H_i^0 + \int_{T=298}^{T=T_{ad}} \sum_{j=1}^l |\nu_j| \cdot c_{pj} \cdot dT. \quad (3.30)$$

Зависимость теплоемкости вещества от температуры обычно представляется в виде степенной зависимости

$$c_{pi} = a_i + b_i \cdot T + c_i \cdot T^{-2}. \quad (3.31)$$

В этом случае

$$\int c_{pi} \cdot dT = \int (a_i + b_i \cdot T + c_i \cdot T^{-2}) \cdot T = a_i \cdot T + \frac{1}{2} b_i \cdot T^2 - c_i \cdot T^{-1}. \quad (3.32)$$

С учетом (3.32) уравнение (3.30) можно преобразовать в алгебраическое:

$$\begin{aligned} & (298 - T_1) \sum_{i=1}^k |\nu_i| \cdot a_i + (298^2 - T_1^2) \sum_{i=1}^k |\nu_i| \cdot b_i + \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T_1} \right) \sum_{i=1}^k |\nu_i| \cdot c_i + \\ & + (298 - T_1) \sum_{i=1}^l \nu_j \cdot H_j^0 - \sum_{i=1}^k |\nu_i| \cdot H_i^0 + (T_{ad} - 298) \sum_{i=1}^k \nu_j \cdot a_j + \\ & + (T_{ad}^2 - 298^2) \sum_{i=1}^l \nu_j \cdot b_j - \left(\frac{1}{T_{ad}} - \frac{1}{298} \right) \sum_{i=1}^k \nu_j \cdot c_j = 0. \end{aligned} \quad (3.33)$$

Уравнение (3.33) позволяет вычислить T_{ad} в зависимости от рассматриваемого обобщенного уравнения реакции, состава синтезируемого катализатора, коэффициента избытка топлива, содержания воды и значения температуры в момент воспламенения исходной реакционной смеси T_1 .

Свойства веществ, использованные в расчетах приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Свойства веществ

Свойства →	H^0	$c_p = a + b \cdot T + c / T^{-2}$			Источник
	κ Дж/моль	Дж/(моль·К)			
Вещества ↓			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
$Al(NO_3)_3(s)$	-927	115*	–	–	[254]
$Al_2O_3(s)$	-1668	109,9	17,7	30,94	[255]
$Cu(s)$	0	24,54	4,175	1,208	[255]
$Cu(NO_3)_2(s)$	-303,1	85*	–	–	[254]
$CuO(s)$	-154,9	45,12	13,83	5,41	[255]
$Ni(s)$	0	29,19	3,69	–	[255]
$Ni(NO_3)_2(s)$	-401,5	28,13	190	–	[256]
$NiO(s)$	-244,1	44,3	–	–	[255]
$C_{(gr)}$	0	11,19	10,9	4,885	[255]
$CO_2(g)$	-393,1	43,21	11,04	8,166	[255]
$H_2(g)$	0	27,81	2,882	–	[255]
$H_2O(g)$	-241,9	30,12	11,29	–	[255]
$H_2O(l)$	-285,6	76,05	–	–	[255]
$N_2(g)$	0	27,87	4,192	–	[255]
$NO_2(g)$	33,87	45,13	11,5	9,442	[255]
$O_2(g)$	0	31,43	3,39	3,768	[255]
$C_6H_{12}N_4(s)$	124	152,3	–	–	[257]

*ориентировочное значение (расчеты показали, что варьирование значений теплоемкостей нитратов Al и Cu в диапазоне $\pm 50\%$ изменяет T_{ad} менее, чем на 50 К).

Анализ уравнений реакций (3.15, 3.16, 3.18, 3.20, 3.25), показывает, что в случае любого рассмотренного выше варианта СГР для получения 1 моль невосстановленного катализатора, характеризующегося мольными концентрациями $x_{NiO}/x_{CuO}/x_{Al_2O_3}$, необходимо чтобы раствор содержал x_{NiO} моль

нитрата Ni , x_{CuO} моль нитрата Cu , $2x_{Al_2O_3}$ моль нитрата Al и y моль гексаметилентетрамина. Для получения другого количества катализатора этого же состава при том же избытке топлива φ , содержание гексаметилентетрамина и каждого из нитратов в исходной смеси, необходимо изменить в соответствующее число раз.

3.6. Результаты расчетов T_{ad} и n_g в зависимости от типа обобщенного уравнения и условий СГР

Адиабатическая температура СГР (T_{ad}) определялась в результате решения уравнения (3.33), в котором коэффициенты v_i , v_j соответствуют стехиометрическим коэффициентам при исходных веществах и продуктах одного из обобщенных химических уравнений (3.15, 3.16, 3.18, 3.20, 3.25). Можно видеть, что стехиометрические коэффициенты в этих уравнениях определяются составом невосстановленного катализатора, коэффициентом избытка топлива и влажностью, дополнительно в уравнения (3.33) входит начальная температура воспламенения T_1 , т.е. в общем случае $v_i = v_i(x_{Ni}, x_{NiO}, x_{Cu}, x_{CuO}, x_{Al_2O_3}, \varphi, m)$, $v_j = v_j(x_{Ni}, x_{NiO}, x_{Cu}, x_{CuO}, x_{Al_2O_3}, \varphi, m)$, а получаемое на основании (3.33) решение:

$$T_{ad} = T_{ad}(x_{Ni}, x_{NiO}, x_{Cu}, x_{CuO}, x_{Al_2O_3}, \varphi, m, T_1). \quad (3.34)$$

Расчеты показали, что отношение $x_{kNi} : x_{kCu}$ влияет на T_{ad} незначительно, что объясняется малым различием между энтальпиями образования нитратов Ni и Cu и между мольными теплоемкостями NiO и CuO . Поэтому, для упрощения, результаты вычислений T_{ad} иллюстрируются данными, полученными в предположении, что $x_{kCu} = 0$.

Количество (число молей) j -го газообразного продукта, получаемого в результате СГР на один моль невосстановленного катализатора, $n_j^g = v_j^g$, поэтому суммарное количество газообразных продуктов на моль синтезируемого катализатора

$$n_j = \sum_j^l \nu_j^g. \quad (3.35)$$

На рисунке 3.2 представлены результаты расчета адиабатической температуры горения раствора $H_2O-C_6H_{12}N_4-Ni(NO_3)_2-Al(NO_3)_3$ (T_{ad} , K) и количества образующихся газообразных продуктов (n_g , моль/моль_{кат.}) в зависимости от коэффициента избытка топлива φ и различных значений влагосодержания (m , моль/моль_{кат.}) в момент возгорания. Вертикальная ось, отображающая значения T_{ad} , расположена слева, значения n_g – справа. Цвет кривой указывает на то, что расчет основан на одном из уравнений реакции (3.15, 3.16, 3.18, 3.20, 3.25) – см. обозначения на рисунке. Все данные соответствуют начальной температуре реакционной смеси $T_1=423$ K ($150^\circ C$). В реальных условиях при $\varphi \leq 1$ процессы, характеризующиеся уравнениями (3.15) и (3.25), могут протекать параллельно с большей или меньшей относительной интенсивностью, зависящей от температуры, которая, как это видно, в зависимости от φ и m может изменяться от температуры возгорания до нескольких тысяч градусов. Расчеты показывают, что, исходя из требований устойчивого горения, значения избытка топлива должны находиться в области $\varphi > 1$, причем этот предел должен повышаться с увеличением m , т.к. для малых φ и больших m формально может реализоваться условие $T_{ad} < T_1$, (горение невозможно), поэтому при $m \leq 6$ расчеты проводились в области $\varphi > 0,3$.

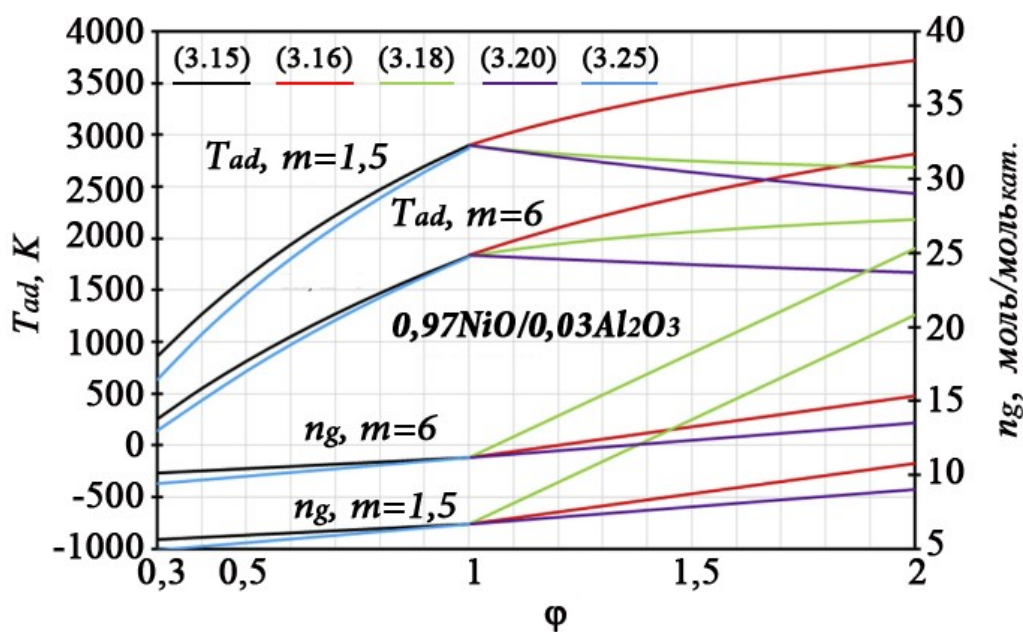


Рисунок 3.2 – Зависимость адиабатической температуры (T_{ad} , K) и удельного газовыделения (n_g , моль/моль_{кат.}) от коэффициента избытка топлива (φ) и содержания воды в исходном растворе (m , моль/моль_{кат.}) в процессе СГР катализатора $0,97NiO/0,03Al_2O_3$ (мольные доли); $T_1=423$ K

Видно, T_{ad} в существенной степени зависит от коэффициента избытка топлива φ и удельного содержания воды m в исходной смеси в момент возгорания. В области $\varphi \leq 1$ наибольшими величинами T_{ad} характеризуется процесс, описываемый уравнением реакции (3.15), в котором избыточные нитраты разлагаются до молекулярного азота и кислорода. Образование диоксида азота в условиях недостатка топлива (уравнение реакции (3.25)) сопровождается снижением T_{ad} , что можно объяснить положительной энтальпией образования оксидов азота.

В области $\varphi \geq 1$ зависимость (3.16) соответствует условиям, при которых избыточное топливо окисляется чистым кислородом, благодаря чему достигаются наибольшие температуры адиабатического горения. Предельной температурой горения в этих условиях является адиабатическая температура горения ГМТ в среде чистого кислорода.

Случаю окисления избыточного топлива молекулярным кислородом воздуха соответствует уравнение реакции (3.18). В этом случае зависимость $T_{ad}(\varphi)$ в области $\varphi \geq 1$ для $m=1,5$ оказывается убывающей, а для $m=6$ – возрастающей. Очевидно, что, независимо от m , при увеличении φ температура горения должна стремиться к адиабатической температуре горения чистого ГМТ в воздушной среде.

Необходимо отметить, что гексаметиленetetрамин является высококалорийным топливом, благодаря чему при адиабатическом горении растворов могут развиваться весьма значительные температуры, особенно при $\varphi \geq 1$ в случаях предварительного обезвоживания раствора (малые значения m) и подачи в зону реакции молекулярного кислорода. Если горение протекает без доступа молекулярного кислорода, то максимальная адиабатическая температура достигается при $\varphi=1$ и составляет, в зависимости от m , 2000-3000 К. При этом, как показывают расчеты, при изменении T_1 на величину ΔT_1 выполняется условие $\Delta T_{ad} < \Delta T_1$, а в области $T_1=423$ К величина $\Delta T_{ad}(\Delta T_1) \approx (0,6 \dots 0,65) \Delta T_1$. В связи с большими значениями T_{ad} , реакции (3.16) и (3.18) могут представлять интерес лишь в специфических случаях применения достаточно разбавленных растворов (большие m) или в лабораторных условиях, характеризующихся большими тепловыми потерями.

Значительно более низкие температуры развиваются при $\varphi \geq 1$, если молекулярный кислород не подается в зону реакции. Этим условиям и предположению, что избыток топлива разлагается на простые вещества, соответствует уравнение реакции (3.20). Как видно из рисунка 3.2, максимум $T_{ad}(\varphi)$ может достигаться при $\varphi=1$ и, в зависимости от m , может иметь значения между 2000-3000 К. Снижение T_{ad} с ростом φ можно связать с положительной стандартной энтальпией образования гексаметиленetetрамина, разлагающегося на простые вещества. Условия, соответствующие реакции (3.30) могут представлять значительный интерес с точки зрения получения с помощью СГР при $\varphi \geq 1$

катализатора, содержащего восстановленные до металлической фазы каталитически активные наночастицы за одну стадию [258].

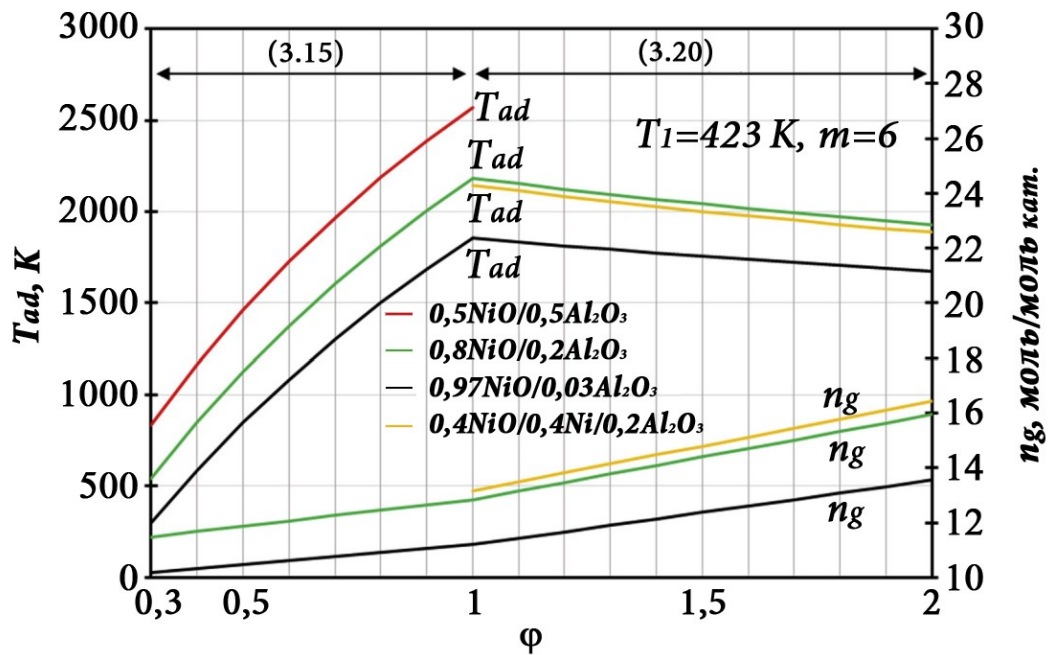


Рисунок 3.3 – Зависимость адиабатической температуры (T_{ad} , K) и удельного газовыделения (n_g , моль/моль_{кат.}) от коэффициента избытка топлива (ϕ) для различных составов (мольные доли) невосстановленного катализатора

На рисунке 3.3 представлены результаты расчетов, полученные в предположении, что процесс горения протекает по уравнению (3.15) при $\phi \leq 1$ и уравнению (3.20) при $\phi \geq 1$. Эти данные демонстрируют зависимость T_{ad} от состава получаемого невосстановленного катализатора. Числа перед химическими формулами здесь отражают мольную долю соответствующего оксида или элемента в невосстановленном катализаторе. Видно, что T_{ad} существенно (на сотни градусов) возрастает с увеличением доли оксида алюминия в катализаторе, что можно объяснить тем, что увеличение доли глинозема в катализаторе требует двукратного увеличения доли нитрата алюминия в растворе, который имеет более высокую энтальпию разложения, чем нитрат никеля или нитрат меди. Как отмечалось, в условиях избытка топлива никель и медь могут восстанавливаться до металлической фазы, однако, как это видно из рисунка 3.3 (сравнение кривых

зеленого и желтого цвета), даже в случае восстановления 50% никеля T_{ad} снижается незначительно (менее 40 K).

В [205] отмечается, что образующиеся в большом количестве в процессе СГР газообразные продукты влияют на структуру и текстуру получаемых оксидов, препятствуют росту наночастиц и способствуют получению более дисперсного твердого продукта. На рисунке 3.2 и 3.3 представлены результаты расчетов суммарного удельного газообразования (n_g , моль/моль_{кат.}) в процессе СГР с применением ГМТ в качестве топлива для различных условий протекания процесса (величина m входит в n_g аддитивно). Видно, что зависимость $n_g(\varphi)$ является возрастающей, независимо от типа обобщенного уравнения химической реакции (рисунок 3.2) и состава синтезируемого катализатора (рисунок 3.3). При этом величина n_g тем выше, чем выше содержание оксида алюминия и металлической фазы в катализаторе, что связано с возрастающим содержанием нитрата Al и, как следствие, ГМТ в исходной смеси на моль синтезируемого катализатора. Информация об изменении величины n_g в случае ГМТ представляется важной, поскольку выход газообразных продуктов на единицу массы катализатора при применении гексаметилентетрамина в процессе СГР значительно ниже, чем в случае других видов топлива [258].

Заключение к главе 3

1. Получены обобщенные химические уравнения, отражающие различные представления о горении раствора $H_2O-C_6H_{12}N_4-Ni(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-Al(NO_3)_3$.

2. На основе этих уравнений выполнено численное термодинамическое исследование зависимости температуры адиабатического горения (T_{ad}) и объема газообразных продуктов (n_g) от принятых допущений относительно СГР, температуры воспламенения (T_1), содержания воды (m) в реакционной смеси в момент воспламенения, коэффициента избытка топлива (φ) и состава получаемого твердого продукта (невосстановленного катализатора).

3. Расчеты показали, что основными параметрами, обеспечивающими изменение адиабатической температуры СГР в диапазоне от сотен до тысяч градусов Кельвина, являются φ , m и T_1 . При $\varphi \leq 1$ зависимость $T_{ad}(\varphi)$ возрастает, а при $\varphi \geq 1$ характер изменения $T_{ad}(\varphi)$ зависит от величины m и варианта подачи кислорода в зону реакции.

4. При прочих равных условиях адиабатическая температура может увеличиваться на сотни градусов с увеличением доли оксида алюминия в катализаторе и снижаться на десятки градусов с увеличением доли металлической фазы в катализаторе.

5. Для синтеза катализатора $0,97(NiO+CuO)/0,03Al_2O_3$ при условиях $T_1=423$ К, $\varphi=1$, $m=1,5$ моль/моль_{кат.} расчет дает $n_g=6,69$ моль/моль_{кат.} $T_{ad} \approx 2930$ К, $\Delta T_{ad} \approx (0,6 \dots 0,65) \Delta T_{ad}$.

Глава 4. Экспериментальные исследования процесса приготовления катализаторов методом СГР на основе системы



В данной главе представлены результаты исследования влияния технологических параметров на процесс синтеза и характеристики *Ni*-содержащих катализаторов, получаемых методом СГР в режиме объемного горения с применением ГМТ в качестве топлива, а так же результаты исследования эффективности применения этих катализаторов в процессе разложения метана на УНВ и водород.

4.1. Особенности примененной методики синтеза NiO/Al_2O_3 катализаторов на основе СГР

Катализатор готовился по методике, представленной в п.2.2. В соответствии с этой методикой определенное количество водного раствора, хорошо перемешанного и доведенного до пастообразного состояния при температуре 423 K, а затем охлажденного до комнатной температуры, помещали в электропечь, которую далее нагревали с постоянной скоростью V_n . После достижения заданной температуры T_{off} и выдержки в течение времени t_e печь выключали. В процессе нагрева происходило возгорание смеси, сопровождающееся резким повышением температуры, с образованием высокодисперсного твердого продукта, который после охлаждения измельчали и просеивали. Фракцию с диаметром частиц $d_k \leq 200$ мкм подвергали испытаниям в процессе разложения метана в качестве катализатора.

Очевидно, что состав получаемого невозстановленного катализатора при этом определялся соотношением соответствующих нитратов в исходной смеси. При этом можно полагать, что особенности горения раствора могут зависеть от коэффициента избытка топлива (φ), скорости нагрева печи (V_n), определяющей

скорость нагрева реакционной смеси, а также максимальной температуры нагрева печи (T_{off}) и времени выдержки получаемого образца (t_e) при температуре T_{off} .

Как это следует из обзора, наибольшей экономической привлекательностью обладает процесс совместного производства УНВ и водорода из метана в присутствии нанесенных никелевых катализаторов с большим содержанием никеля. В процессе отложения УНВ на катализаторе с большим содержанием никеля частицы катализатора превращаются в мезопористые гранулы размером 1-5 мм, состоящие из плотно переплетенных между собой УНВ [93]. При этом, внутренняя поверхность пор гранулы представлена внешней поверхностью УНВ, поровое пространство – пространством между УНВ. При завершении процесса материал катализатора полностью остается в углеродных гранулах и его доля составляет менее 1 масс.%. Предварительные эксперименты, показали, что прочность гранул УНВ, полученных на Ni катализаторе, выше, чем прочность гранул, полученных на $Ni-Cu$ катализаторе. Учитывая отмеченные обстоятельства, основные экспериментальные исследования в данной диссертационной работе проводились применительно к приготовлению методом СГР с использованием гексаметилентетрамина в качестве топлива высококонцентрированных по никелю NiO/Al_2O_3 катализаторов.

Основные составы исходных реакционных смесей и соответствующие им составы катализаторов, исследовались в данной работе с использованием матрицы планирования экспериментов, с применением теории дробного факторного эксперимента (2^3) (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Составы исходных смесей и соответствующие параметры синтеза катализатора

		№	Факторы					Масса, г
			$C_6H_{12}N_4$		T_{off} (x_2), °C	V_n (x_3), °C/мин	t_e (x_4), мин	
			(x_1), z	φ				
Компоненты смеси	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	1	1,5	0,76	450	1	0	Масса, г
Масса, г	13,375	2	0,5	0,25	350	1	0	
Компоненты смеси	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	3	1,5	0,76	350	1	20	
Масса, г	1,121	4	0,5	0,25	450	1	20	
Компоненты смеси	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	5	1,5	0,76	450	10	20	Масса, г
Масса, г	1,121	6	0,5	0,25	350	10	20	
Компоненты смеси	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	7	1,5	0,76	350	10	0	
Масса, г	1,121	8	0,5	0,25	450	10	0	
Катализатор, масс.%	восстановленный $95Ni/5Al_2O_3$	9	2,5	1,27	550	15	–	2,85
		10	1,5	0,76	450	15	–	
		11	2,5	1,27	450	10	–	
		12	1,5	0,76	550	10	–	
	невосстановленный $95,8NiO/Al_2O_3$	13	2,0	1,02	550	20	–	3,59
		14			650	20	–	
		15			650	15	–	
		16			550	15	–	

4.2. Исследование динамики изменения температуры реакционной смеси в процессе восстановления гексаметилентетрамином (ГМТ) нитратов никеля и алюминия

На рисунке 4.1 приведены зависимости температуры реакционной смеси (сплошные линии) и температуры муфельной печи (пунктирные линии) от времени реакции синтеза невосстановленных катализаторов NiO/Al_2O_3 в условиях объемного сжигания раствора $H_2O-C_6H_{12}N_4-Ni(NO_3)_2-Al(NO_3)_3$ при $\varphi=0,76$ и

различных скоростях нагрева муфельной печи (V_n). Зависимости температуры от времени для катализаторов $95,8NiO/Al_2O_3$ (масс.%), полученных при $V_n=1, 10$ и 15 К/мин, выделены на рисунке красным, зеленым и черным цветом, соответственно.

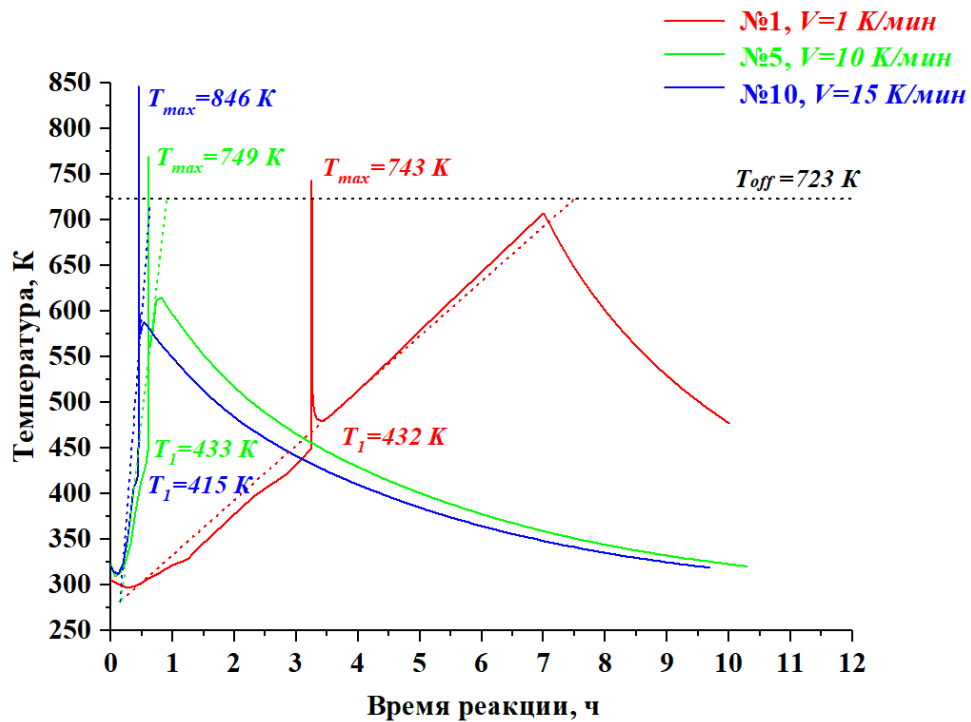


Рисунок 4.1 – Экспериментальные зависимости температуры печи (пунктирные линии) и температуры реакционной смеси (сплошные линии) в процессе синтеза катализатора $95,8NiO/Al_2O_3$ ($95Ni/5Al_2O_3$) методом СГР при $\varphi=0,76$

Можно видеть, что от начала предварительного нагрева до температуры воспламенения T_1 температура раствора изменяется соответственно температуре муфельной печи, оставаясь на более низком уровне. Расхождение между значениями температур увеличивается с увеличением скорости нагрева печи. Когда температура раствора достигает T_1 , происходит воспламенение и температура реакционной смеси быстро увеличивается, достигает T_{max} в течение нескольких минут, после чего быстро падает до температуры печи. Печь продолжает нагреваться и после того, как температура печи достигает $T_{off}=723$ К,

нагрев отключается, что приводит к медленному снижению температуры продуктов реакции.

Видно, что во всех случаях T_{max} тем выше, чем выше скорость нагрева печи. Так как, при больших скоростях нагрева снижаются средняя за время реакции разность температур реакционного объема и окружающей среды (печи) и, как следствие, потери тепла в окружающую среду. Так как время реакции в рассматриваемых условиях существенно меньше времени нагрева печи, то можно ожидать, что температура воспламенения раствора T_I не будет зависеть от скорости нагрева печи. Из рисунка 4.1 следует, что для скоростей нагрева 1 K/мин и 10 K/мин температуры воспламенения действительно практически совпадают, а незначительное снижение T_I при $V_n=15 \text{ K/мин}$ можно связать с возможной неравномерностью нагрева реакционного объема при больших скоростях нагрева. Отметим, что в данной работе температура воспламенения раствора $Ni(NO_3)_2/Al(NO_3)_3$ -ГМТ $T_I=433 \text{ K}$ ($\varphi=0,76$), что ниже, чем в [221], где $T_I=473 \text{ K}$ ($Ni(NO_3)_2$ -ГМТ, $\varphi=1$), но выше, чем в [258], где $T_I=393 \text{ K}$ ($Ni(NO_3)_2$ -ГМТ, $\varphi=2$).

Можно полагать, что для примененной методики реализации процесса СГР существенная часть влаги удаляется из образца до начала реакции и на момент возгорания $m < 6 \text{ моль}_{H_2O}/\text{моль}_{кат.}$. ($m=6$ соответствует максимальному содержанию воды в кристаллогидрате нитрата Ni). Сравнение экспериментальных данных для $\varphi=0,76$, представленных на рисунке 4.1, с расчетными данными, представленными на рисунке 3.2, показывает, что $T_{ad} \gg T_{max}$, как для $m=6$, так и для $m=1,5$. Это связано с тем, что неконтролируемые в экспериментах потери энтальпии в окружающую среду составляли существенную часть от энтальпии реакции, и это обстоятельство необходимо учитывать при увеличении масштаба процесса СГР.

4.3. Результаты физико-химических исследований полученных образцов невосстановленного катализатора

Типичная морфология образцов невосстановленного катализатора $95,8NiO/Al_2O_3$ (масс.%), приготовленных в данной работе, показана на рисунке 4.2. Видно, что при использовании ГМТ твердый продукт имеет характерную пенообразную структуру, подобную тем структурам, которые получают при использовании других видов топлив (глицин, мочевины), например, в [258].

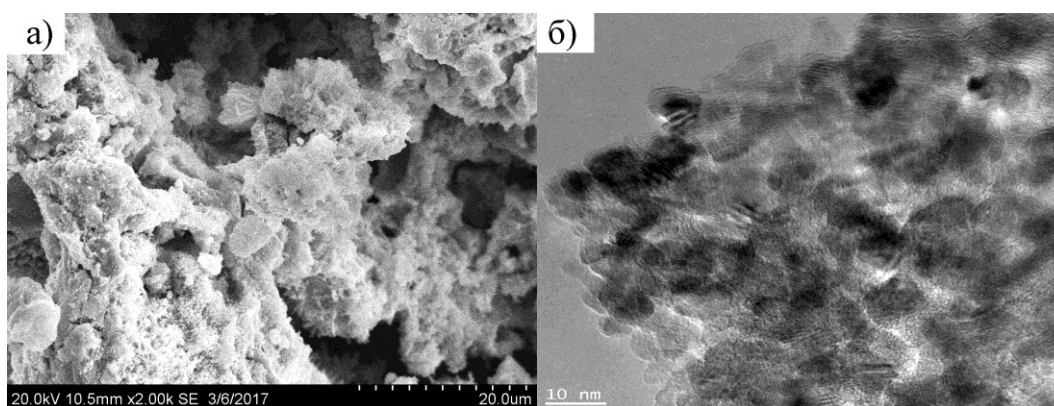


Рисунок 4.2 – Снимки катализатора $95,8NiO/Al_2O_3$ ($V_n=15$ К/мин, $\varphi=0,76$):

а) СЭМ; б) ПЭМ

Результаты показали (см. рисунок 4.2), что полученный катализатор состоит преимущественно из никелевых частиц (активная фаза) диаметром $20-100$ нм. Из данных энергодисперсионного анализа следует, что металлические наночастицы представляют собой никель с гранцентрированной кубической решеткой (ГЦК).

На рисунке 4.3 представлены данные энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (РФА-спектры) трех образцов невосстановленных катализаторов $95,8NiO/Al_2O_3$ (масс.%). Образцы синтезированы при коэффициенте избытка топлива $\varphi=0,76$ и разных скоростях нагрева печи V_n ($V_n=1$ К/мин – №1, $V_n=10$ К/мин – №5, $V_n=15$ К/мин – №10).

Из представленных спектров видно, что в образцах невосстановленного катализатора, полученных при $\varphi<1$ и скоростях предварительного нагрева 10 (№5)

и 15 K/мин (№10), помимо оксида никеля (основной компонент) присутствует и металлический никель (малое количество). С уменьшением скорости нагрева величина пиков, соответствующих металлическому никелю, снижается. Необходимо отметить, что обнаружение металлической фазы никеля в невосстановленном катализаторе, полученном методом СГР при $\varphi < 1$, является весьма неожиданным результатом, т.к. появление металлического никеля при $\varphi < 1$ противоречит равновесной термодинамике [259].

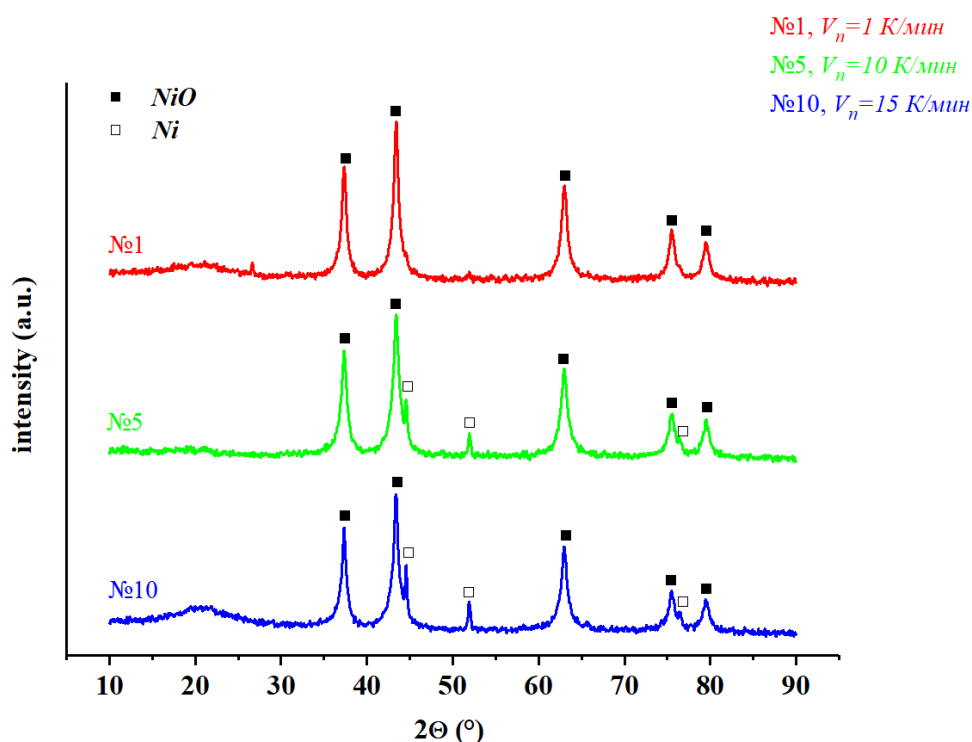


Рисунок 4.3 – РФА–спектры невосстановленных катализаторов

Ранее сообщалось о возможности получения металлических наночастиц наряду с оксидными лишь при $\varphi > 1$ [206,258,259]. В [258] при использовании систем нитрат никеля/топливо (мочевина, лимонная кислота, глицин, ГМТ), установили, что наибольшая доля металлического никеля в получаемом твердом продукте достигается при $\varphi = 2$ в случае использования в качестве топлива ГМТ, для которого расчетная адиабатическая температура разогрева продуктов реакции наибольшая. Учитывая это, образование металлического никеля в условиях данной работы при $\varphi < 1$ можно связать с применением ГМТ, а увеличение его

содержания в образце в зависимости от скорости нагрева – с увеличением температуры реакции и/или повышением степени неравновесности химического процесса в этих условиях.

Механизм образования металлической фазы в процессе СГР в условиях избытка топлива ($\varphi > 1$, глицин) изучался в работе [259]. Показано, что восстановление частиц никеля происходит за счет избытка аммиака, образующегося в условиях избытка топлива на промежуточных стадиях разложения глицина. В [260] было обнаружено, что NH_3 также образуется при разложении ГМТ. Поэтому можно предположить, что общие механизмы восстановления металлической фазы в ходе СГР с использованием глицина и ГМТ в условиях избытка топлива схожи. В то же время появление металлической фазы в продуктах СГР при $\varphi < 1$ можно объяснить неравновесными условиями процесса СГР для случая использования ГМТ в качестве топлива.

Действительно, в достаточно неравновесных условиях металлическая фаза может образовываться при $\varphi < 1$, если, например, скорость восстановления оксида никеля промежуточными продуктами на начальной стадии синтеза оказывается выше, чем скорость окисления металлического никеля, а малое время процесса и резкое охлаждение твердых продуктов не позволяют заметно изменить соотношение этих скоростей и достичь химического равновесия. Специфические особенности проявления ГМТ в ходе СГР были также отмечены в [258], где было показано, что ГМТ по сравнению с мочевиной, лимонной кислотой и глицином, обладает наиболее высокой валентностью восстановления. Использование ГМТ при $\varphi = 2$ позволяет достичь самой высокой температуры синтеза и самого высокого выхода наночастиц металлического никеля. Таким образом, образование наночастиц металлического никеля в продуктах СГР при $\varphi < 1$ можно связать с применением гексаметилентетрамина.

Увеличение доли металлической фазы в образце катализатора в зависимости от скорости предварительного нагрева муфельной печи может быть связано с увеличением температуры реакции и/или с увеличением степени неравновесности химического процесса в этих условиях. Образование

металлического никеля при $\varphi < 1$ и умеренных температурах реакции имеет большое практическое значение, поскольку, как это показано ниже, такой невосстановленный катализатор можно использовать в реакции разложения метана на водород и нановолокнистый углерод без дополнительной стадии его восстановления водородом.

В таблице 4.2 представлены данные о влиянии скорости нагрева реакционного объема (V_n) на температуру воспламенения T_1 , максимальный разогрев продуктов реакции T_{max} и средние размеры кристаллитов оксида никеля (L_{NiO}) и металлического никеля (L_{Ni}) в невосстановленном катализаторе, полученные методом рентгенофазового анализа (РФА).

Таблица 4.2 – Влияние скорости нагрева на характеристики СГР и получаемого невосстановленного катализатора $95,8NiO/Al_2O_3$ (исходная смесь $Ni(NO_3)_2/Al(NO_3)_3$ –ГМТ, $\varphi=0,76$)

Параметры	№1	№5	№10
Скорость нагрева $V_n, K/мин$	1	10	15
Температура воспламенения T_1, K	432	433	415
Максимальный разогрев продуктов реакции T_{max}, K	743	749	846
Средний размер кристаллитов $L_{NiO}, нм$	26	26,8	24,3
Средний размер кристаллитов $L_{Ni}, нм$	**	166	190

**рефлексы фазы Ni практически отсутствуют.

Как видно из таблицы 4.2, влияние скорости предварительного нагрева реакционной смеси на средний размер кристаллитов оксида никеля в невосстановленном катализаторе незначительное: независимо от скорости нагрева, L_{NiO} находится в пределах 24,3–26,8 нм. Средний же размер кристаллитов металлического никеля L_{Ni} значительно выше и составляет 166 и 190 нм для образцов №5 и №10 (скорость нагрева 10 и 15 К/мин), соответственно. Увеличение размеров наночастиц никеля с увеличением скорости V_n , вероятно, связано с повышением интенсивности спекания никелевых частиц за счет

повышения температуры максимального разогрева продуктов реакции в результате увеличения скорости нагрева. Можно полагать, что увеличение температуры СГР и/или увеличение степени неравновесности химического процесса в этих условиях в результате увеличения скорости нагрева смеси, может приводить к увеличению доли металлической фазы в образце невосстановленного катализатора.

4.4. Тестирование катализаторов, приготовленных методом СГР при использовании ГМТ в качестве топлива, в процессе разложения метана на водород и УНВ

Кроме состава исходной реакционной смеси, определяющего коэффициент избытка топлива и состав получаемого катализатора, на эффективность катализаторов, получаемых по описанной выше методике СГР, могут также влиять скорость нагрева реакционной смеси, максимальная температура нагрева печи, время выдержки образующегося твердого продукта при этой температуре.

Эксперименты по тестированию полученных как невосстановленных, так и восстановленных катализаторов проводились при атмосферном давлении в лабораторном кварцевом реакторе, внешний вид которого представлен на рисунке 2.3, в следующем порядке. Исследуемый образец невосстановленного катализатора массой 12 мг загружался в кварцевый реактор, который затем с помощью накидной гайки герметично подключался к системе подачи и отвода газа и с помощью штока присоединялся к вибратору. Далее подавались водород (эксперименты с предварительно восстановленным катализатором) или метан (эксперименты с невосстановленным катализатором) в количестве $100 \text{ л}/(\text{ч} \cdot \tau_{\text{кат}})$, реактор помещался в печь, обеспечивающую равномерный нагрев реактора, и включалась система нагрева печи. При подаче водорода катализатор нагревался до 723 К и выдерживался при данной температуре в течение 60 мин . Затем стадия восстановления завершалась, водород заменялся на метан, температура доводилась до рабочего уровня – 823 К . В случае экспериментов с

невосстановленным катализатором в реактор с самого начала подавался метан ($100 \text{ л}/(\text{ч}\cdot\text{г}_{\text{кат}})$), и осуществлялся выход на рабочую температуру без остановки. Далее процесс осуществлялся до полной дезактивации катализатора.

Предварительные эксперименты показали, что невосстановленный катализатор, полученный методом СГР с применением ГМТ в качестве топлива, можно использовать в процессе разложения метана на водород и НВУ так же эффективно, как и катализатор, восстановленный ранее водородом. Поэтому в основном эксперименты по тестированию катализаторов проводились с невосстановленными образцами.

В процессе разложения метана производился забор проб газообразных продуктов реакции на выходе из реактора, по которым методом газовой хроматографии определялась концентрация водорода как функция времени реакции. Типичные зависимости концентрации водорода от времени для синтезированных образцов катализатора $95,8\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (соответствует восстановленному $95\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) представлены на рисунке 4.4.

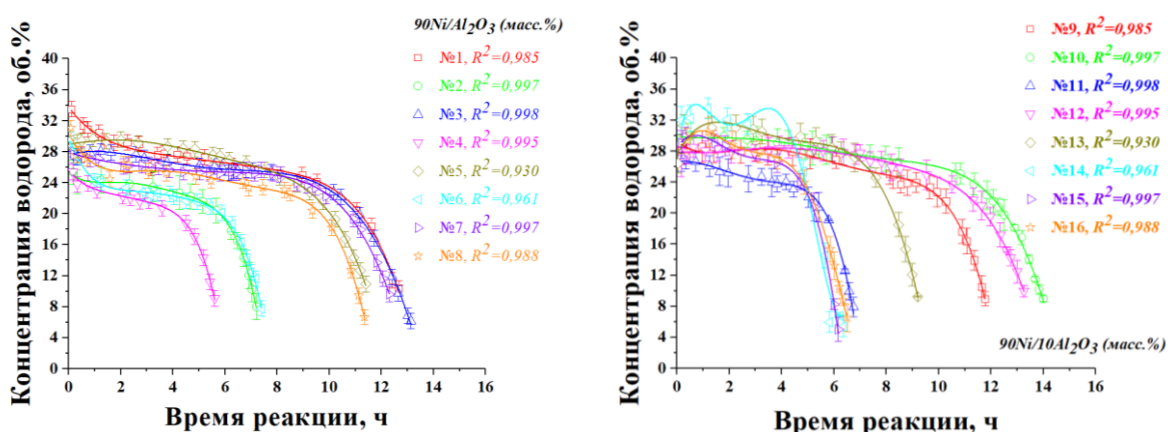


Рисунок 4.4 – Зависимость концентрации водорода от времени в процессе разложения метана на невосстановленных катализаторах, полученных методом СГР с применением ГМТ в качестве топлива

Из рисунка 4.4 следует, что при использовании в реакции разложения метана невосстановленного катализатора, полученного методом СГР, наблюдается обычная характерная и для восстановленных катализаторов

зависимость концентрации водорода от времени: быстро достигается максимальное значение, а затем начинается медленный спад, заканчивающийся достаточно резким падением концентрации в результате дезактивации катализатора. Период активации катализатора может составлять от десятков минут (см. рисунок 4.4). Максимальная концентрация водорода практически не зависит от скорости нагрева смеси и для катализатора $95,8NiO/Al_2O_3$ (масс.%) составляет около 30 об.%. Образцы, соответствующие разным скоростям нагрева, характеризуются различными временами дезактивации, однако влияние V_n неоднозначно. Как это видно из сравнения данных, представленных на рисунке 4.4 для катализатора $95,8NiO/Al_2O_3$ (масс.%), полученных при различных скоростях нагрева реакционной смеси $V_n=1, 10, 15$ К/мин, соответствующие образцам №1, №5 и №10, которые представлены на рисунке 4.4.

В сводной таблице 4.3 представлены данные о влиянии различных технологических параметров процесса СГР (коэффициент избытка топлива (φ), температура выключения печи (T_{off}), скорость нагрева печи (V_n)) на показатели эффективности получаемых катализаторов в реакции разложения метана на УНВ и водород, такие, как удельный выход УНВ (y_c), время дезактивации (t_2) и средняя за период дезактивации активность катализатора (A). В таблице отсутствует отмеченный ранее параметр t_e , соответствующий времени выдержки образца при максимальной температуре печи (температуре печи, при которой происходит ее выключение), что связано с тем, что заметного влияния этого параметра на эффективность получаемого катализатора выявлено не было.

Сравнение данных, характеризующих эффективность катализаторов, полученных при различных условиях, показывает, что дифференцировать влияние каждого технологического параметра приготовления катализатора на эффективность катализатора в реакции разложения метана не представляется возможным. Тем не менее, определенные общие закономерности здесь проявляются.

Таблица 4.3 – Результаты тестирования катализаторов в реакции разложения метана ($P=1 \text{ атм}$, $T=823 \text{ К}$)

№	φ	$T_{\text{off}}, \text{ }^\circ\text{C}$	V_w $^\circ\text{C}/\text{мин}$	$t_2, \text{ ч}$	$y_c, \text{ г}/\text{г}_{\text{кат.}}$	A_c^d , $\text{моль}/(\text{ч}\cdot\text{г}_{\text{кат.}})$
<i>95,8NiO/Al₂O₃ (95Ni/Al₂O₃)</i>						
1	0,76	450	1	12,7	69,1	0,453
2	0,26	350	1	7,2	31,3	0,361
3	0,76	350	1	13,1	67,1	0,426
4	0,26	450	1	5,6	23,0	0,342
5	0,76	450	10	11,4	63,9	0,466
6	0,26	350	10	7,4	33,9	0,382
7	0,76	350	10	12,3	64,4	0,436
8	0,26	450	10	11,4	57,6	0,421
9	1,27	550	15	11,8	66,0	0,465
10	0,76	450	15	14,0	80,7	0,48
11	1,27	450	10	6,8	31,8	0,39
12	0,76	550	10	13,3	75,1	0,471
13	1,02	550	20	9,2	57,3	0,519
14	1,02	650	20	6,4	37,5	0,488
15	1,02	650	15	6,2	35,8	0,481
16	1,02	550	15	6,5	37,3	0,478

Здесь $I_{\text{кат}}$ – это I невосстановленного катализатора.

Так все образцы наиболее концентрированных по активному компоненту катализаторов $95,8\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (масс.%), полученных при малых значениях коэффициента избытка топлива ($\varphi=0,26$), характеризуются наименьшими значениями удельного выхода УНВ ($y_c=23,0\text{--}57,6 \text{ г}/\text{г}_{\text{кат.}}$), времени дезактивации ($t=6,6\text{--}11,4 \text{ ч}$) и активности ($A=0,342\text{--}0,421 \text{ моль}/(\text{ч}\cdot\text{г}_{\text{кат.}})$), независимо от значений других технологических параметров. Можно полагать, что это может быть связано с низкой температурой горения в условиях недостатка топлива, неполным

разложением нитратов и низким содержанием металлического никеля в получаемом твердом продукте.

При увеличении коэффициента избытка топлива до $\varphi=0,76$ показатели эффективности катализатора в целом возрастают: $y_c=63,9-80,7$ г/г_{кат}, $t=11,4-14,0$ ч, $A=0,426-0,48$ моль/(ч·г_{кат}). Это может происходить за счет стабилизации горения и более полного разложения и восстановления активного компонента.

Дальнейшее увеличение коэффициента избытка топлива до $\varphi \approx 1,0$ приводит к снижению удельного выхода УНВ ($y_c=37,3-57,3$ г/г_{кат}) в основном за счет снижения стабильности катализатора ($t=6,2-9,2$ ч), несмотря на то, что активность при этом даже несколько возрастает ($A=0,478-0,519$ моль/(ч·г_{кат})). При $\varphi \approx 1,0$ адиабатическая температура горения достигает наибольших значений, поэтому изменение температурного режима горения может приводить к изменению распределения носителя в катализаторе, особенно при его дефиците, что имеет место в катализаторе с таким большим содержанием активной фазы, и, как следствие, к снижению стабильности катализатора в процессе разложения метана.

Дальнейшее увеличение коэффициента избытка топлива до $\varphi \approx 1,27$ не приводит к существенным изменениям показателей эффективности катализатора: $y_c=31,8-66,0$ г/г_{кат}, $t=6,8-11,8$ ч, $A=0,39-0,465$ моль/(ч·г_{кат}). Это можно объяснить разнонаправленностью двух факторов воздействия на формирующийся катализатор: с одной стороны, при увеличении φ в области $\varphi > 1$ должна снижаться максимальная температура реакции, а с другой стороны, в условиях избытка топлива и малом содержании носителя более значительная часть наночастиц оксида никеля может восстанавливаться до металлического никеля и спекаться с образованием более крупных металлических наночастиц, которые обладают меньшей активностью и быстро дезактивируются.

Спекание наночастиц активной фазы и, соответственно, снижение стабильности катализатора наиболее интенсивно происходит в условиях дефицита носителя, поэтому следует ожидать, что снижение содержания активной

фазы и повышение содержания носителя в катализаторе должны приводить к увеличению стабильности катализатора и повышению удельного выхода.

Из таблицы 4.3 следует так же, что наиболее приемлемой температурой максимального разогрева печи является $T_{off}=450-550^{\circ}\text{C}$. Снижение T_{off} в рассматриваемом случае приводит к ухудшению эффективности катализатора, что, вероятно, связано с тепловыми потерями в окружающую среду и, как следствие, недостаточной температурой горения в этих условиях, особенно в случае относительно небольших объемов реакционной смеси. Можно полагать, что при существенном увеличении масштаба производства катализатора этот эффект не будет проявляться, так как тепловые потери пропорциональны квадрату линейного размера реакционного объема (площади поверхности реакционного объема), а теплота реакции – кубу линейного размера (реакционному объему). Повышение же T_{off} может приводить к ускоренному спеканию активной фазы на стадии нагрева печи и, соответственно, к снижению эффективности катализатора, что, возможно, и проявляется при $T_{off}=550-650^{\circ}\text{C}$.

Из рисунка 4.4 и таблицы 4.3 следует, что однозначного влияния скорости нагрева печи на удельный выход УНВ не наблюдается, однако видно, что наиболее высокие значения y_c получены в рассматриваемом случае при $V_n=15 \text{ К/мин}$. Очевидно, что влияние скорости нагрева на характеристики получаемого методом СГР катализатора проявляется за счет изменения теплового режима процесса горения, и это изменение зависит от исходного влагосодержания, равномерности подвода тепла в реакционную смесь, а также других факторов, которые в данной работе, даже при постоянном объеме исходной реакционной смеси, контролировались приближенно. Углубление в данную проблему представлялось на данном этапе нецелесообразным, поскольку при переходе к большему масштабу технические решения по реализации процесса СГР могут существенно измениться.

Кроме того на основании матрицы планирования экспериментов были составлены математические уравнения регрессии, показывающие интенсивность влияния факторов на основные показатели (y_c , $z/z_{кат}$ и t_2 , ч):

$$y^{1-8} = 51,4 + 14,2x_1 + 1,5x_2 + 3,4x_3 - 4,6x_4, \quad (4.1)$$

$$y^{9-12} = 63,4 - 14,5x_1 + 7,5x_2 + 10x_3. \quad (4.2)$$

4.5. Сравнение показателей эффективности катализаторов, синтезированных методом СГР, с соответствующими опубликованными данными, полученными с применением катализаторов, приготовленных другими методами

Структура УНВ, полученных в процессе разложения метана на катализаторах $95,8NiO/Al_2O_3$ (масс.%), приготовленных методом СГР с применением ГМТ в качестве топлива, является типичной структурой УНВ, полученных при тех же условиях с применением *Ni* содержащих катализаторов, синтезированных другими методами.

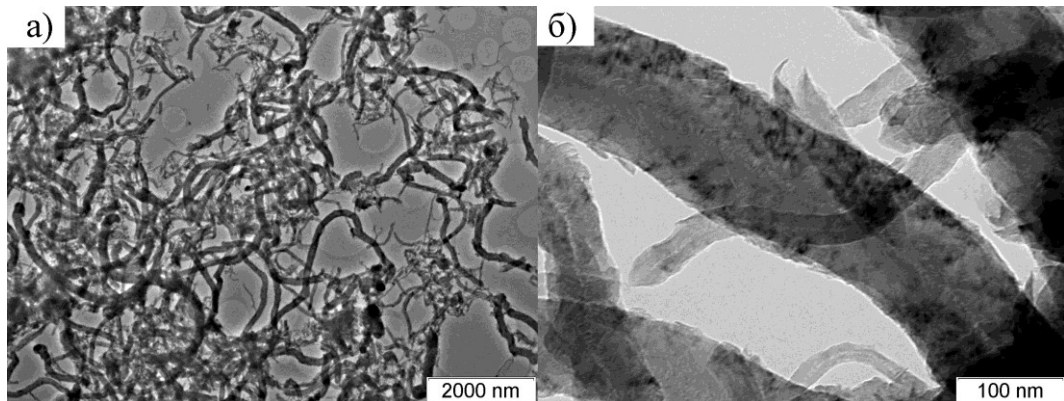


Рисунок 4.5 – ПЭМ-снимки углеродных нановолокон, полученных каталитическим разложением метана на *Ni* катализаторе, приготовленном методом СГР ($95,8NiO/Al_2O_3$ (масс.%), $\varphi=0,76$, $T=450^\circ C$, $P=1$ атм.)

Исследования структуры и морфологии полученного углерода методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии показали, что конечный твердый продукт реакции разложения метана представляет собой достаточно стабильные пористые углеродные гранулы размером порядка 1–5 мм,

состоящие (>99 масс.%) из плотно переплетенных УНВ диаметром 20–100 нм (см. рисунки 4.5 и 1.5-11).

На рисунке 4.5,а представлен ПЭМ-снимок измельченной гранулы УНВ (без очистки), подтверждающий, что углеродный продукт состоит из углеродных нановолокон. Структура отдельных нановолокон (см. рисунок 4.5,б) является характерной для УНВ, полученных на Ni катализаторах, характеризующихся высоким содержанием Ni, и относится к типу «вложенные конусы».

Таблица 4.4 позволяет сравнить данные, полученные в рассматриваемой диссертационной работе, с опубликованными данными других авторов, характеризующими никелевые катализаторы в процессе разложения метана на водород и НВУ.

В таблице 4.4 представлены состав катализатора, температура разложения метана (T , °C), парциальное давление метана на входе реактора (P_{CH_4} , атм.), удельный расход метана на единицу массы восстановленного катализатора (B_{Ni/Al_2O_3}) на входе реактора (q , л/(ч·г_{кат.})), время относительно стабильной работы катализатора (t_1 , ч), время полной дезактивации катализатора (t_2 , ч), средняя за время t_1 конверсия метана (X , %), средняя за время t_2 или время t

активность катализатора ($A_X = \frac{y_c}{12 \cdot t_2}, \frac{\text{моль}_{CH_4}}{ч \cdot g_{кат.}}$ или $A^*_X = \frac{m_c(t)}{12 \cdot m_{кат.} \cdot t}, \frac{\text{моль}_{CH_4}}{ч \cdot g_{кат.}}$ (здесь

$m_c(t)$ – масса углерода, образовавшегося на катализаторе массой $m_{кат.}$ за время t)),

удельный выход углерода y_c , (г/г_{кат.}), определенный по приросту углерода на единицу массы восстановленного катализатора за период дезактивации t_2 . Данные

из разных публикаций приведены к одним и тем же соответствующим единицам измерения, за единицу массы катализатора в таблице 4.4 принят один грамм

восстановленного катализатора (г_{кат.}). При пересчете величин использовались

следующие соотношения: в случае подачи на вход реактора чистого метана $CH_4 + H_2 = 100, \%$ (здесь CH_4 , H_2 – концентрации метана и водорода на выходе,

об. %); $X = \frac{C_{H_2}}{200 - C_{H_2}} \cdot 100 = \frac{100 - C_{CH_4}}{100 + C_{CH_4}} \cdot 100$; $m_{кат.} = \frac{m_{Ni}}{B \cdot 100}$ – масса навески

восстановленного катализатора, где m_{Ni} – масса Ni в восстановленном

катализаторе массой $m_{кат.}$, B – концентрация Ni в восстановленном катализаторе (масс.%).

Таблица 4.4 – Сравнение экспериментальных данных разных авторов по тестированию никелевых катализаторов в процессе разложения метана на водород и нановолокнистый углерод

Состав катализатора, масс.% (способ приготовления)	$T, ^\circ C$	Исходный газ	$P_{СН_4}$, атм.	q , л/(ч·г _{кат.})*	t_1 , ч	t_2 , ч	X , %	A_X мольСН ₄ /(ч·г _{кат.})	УС, г/г _{кат.}	Источник
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
90Ni/SiO ₂ (гетерофазный золь-гельсинтез)	550	Чистый метан	1	108	30	39	19,4	0,721	337	[172], 1999
40Ni/SiO ₂ (пропитка)	500			90	50	70	7	0,234	196	[182], 2003
Unsupported NiO (сплавление нитратов и лимон.кислоты)	700			11,4	6	–	48	0,06*	–	[261], 2017
55Ni/2MgO/Al ₂ O ₃ (самосборка при испарении (EISA))	600	CH ₄ :N ₂ = 15/85	0,15	7,2	6	7, 5	55	0,164	14, 8	[262], 2018
95,8NiO/Al ₂ O ₃ (95Ni/Al ₂ O ₃) (СГР-ГМТ, $\varphi=0,76$)	550	Чистый метан	1	126	11	14	15,9	0,606	102	Наши данные

* Здесь $I_{г_{кат}}$ – это $I_{г}$ восстановленного катализатора.

** Среднее за первые b часов значение A_X (по приросту массы углерода за первые b часов).

Данные, содержащиеся в столбцах 2-5, характеризуют условия протекания процесса, а данные в столбцах 6-10 характеризуют стабильность, конверсию, активность катализатора и выход углерода за определенный период времени.

Хорошо известно, что в общем случае, при прочих равных условиях, стабильность катализаторов снижается в данном процессе при увеличении температуры (резко) и удельного расхода метана. Такая же тенденция прослеживается и при сопоставлении данных, представленных в таблице 4.4.

К сожалению, время t_1 в [261] было ограничено 6 ч, а данные по t_2 предоставлены не были.

Наиболее низкая стабильность катализатора в [262], вероятно, связана, как с повышенной температурой реакции (T), так и с низким парциальным давлением метана в результате его разбавления на входе в реактор азотом, как это наблюдалось в работах [157,178].

Относительно низкая стабильность нашего катализатора по сравнению с данными М. Ермаковой и др. [172] и С. Такенака и др. [182] можно связать с относительно низким содержанием носителя в катализаторе и более высоким удельным расходом метана (q) в наших экспериментах. Кроме того, можно полагать, что достигнутая стабильность катализаторов, получаемых методом СГР, не является максимальной и может быть значительно повышена за счет оптимизации режимных параметров СГР и процесса разложения метана.

Разложение метана является эндотермической реакцией, протекает с увеличением объема газовой фазы, при этом максимально возможная конверсия определяется химическим равновесием. В этой связи (в соответствии с законами термодинамики и кинетики) конверсия метана должна возрастать при увеличении температуры и снижении парциального давления и удельного расхода метана. Различия между экспериментальными данными по конверсии метана, представленными в таблице 4.4, включая наши данные, соответствуют отмеченным представлениям. Максимальные конверсии были получены в работах [261,262], но эти значения были получены при самых низких удельных расходах метана, позволяющих, видимо, осуществлять процесс в условиях, близких к

равновесным. Увеличение конверсии в этих условиях не компенсирует снижение q , и значения каталитической активности оказываются низкими.

Следует отметить, что С. Такенака и соавт. [182] с целью увеличения стабильности и повышения удельного выхода продуктов реакции проводили реакцию при наиболее низкой температуре (773 K). При этом конверсия была на уровне 7%, что представляется недостаточным для практических приложений. В наших экспериментах конверсия находится на уровне одного из лучших по интегральным показателям катализатора [172] и может быть еще более повышена без снижения других показателей за счет снижения удельного расхода метана q .

Как видно из таблицы 4.4, значение активности нашего образца $95Ni/Al_2O_3$ составляет $0,606 \text{ моль}_{CH_4}/(ч \cdot g_{кат.})$, что всего на 15% ниже по сравнению с максимальной активностью $0,721 \text{ моль}_{CH_4}/(ч \cdot g_{кат.})$, полученной в работе [172] в результате оптимизации размера частиц активной фазы, а также состава, структуры и текстуры катализатора Ni/Al_2O_3 . Относительно низкую активность образцов Ni катализаторов, исследованных в [261] и [262], по сравнению с остальными, представленными в таблице 4.4, можно объяснить существенным отличием режимных параметров: более высокие температуры, при которых мог измениться механизм реакции, низкие удельные расходы метана, при которых концентрации метана и водорода могли приближаться к равновесным, а скорость реакции разложения метана существенно замедляться.

Как отмечено выше, в качестве интегрального показателя эффективности катализатора в данном процессе рассматривается удельный выход углерода на единицу массы катализатора y_c за время дезактивации катализатора t_2 . Если расход метана (q) постоянен, а зависимость $X(t)$ достаточно простая, то грубо можно записать $y_c \sim \frac{q}{22,4} \cdot X \cdot t_2 = A \cdot t_2$, где X , A – характерные для периода дезактивации конверсия и активность. Это показывает, что для получения высоких значений y_c необходимо обеспечить достаточно высокие значения, как активности, так и стабильности катализатора. Из таблицы 4.4 видно, что полученный методом СГР с применением в качестве топлива ГМТ катализатор,

уступает лучшим образцам, представленным в научной литературе, по показателю y_c , но это происходит в основном за счет его относительно пониженной стабильности. Как отмечалось выше, ожидается, что стабильность может быть повышена в дальнейшем путем оптимизации состава катализатора и режимных параметров процесса СГС и процесса разложения метана.

Заключение к Главе 4

1. Экспериментальные исследования синтеза катализатора NiO/Al_2O_3 методом СГР, проведенные при постоянных скоростях нагрева ($V_n=1-15$ К/мин) и коэффициенте избытка топлива $\varphi=0,7$, показали, что температура самовоспламенения реакционной смеси не зависит от скорости нагрева продуктов реакции, которая составляет около 430 К; самая высокая температура сгорания ($T_{max}=846$ К при $V_n=15$ К/мин) оказалась намного ниже расчетной адиабатической температуры сгорания (T_{ad}), что указывает на наличие существенных тепловых потерь при синтезе в лабораторных условиях.

2. Полученный тонкодисперсный твердый продукт (невосстановленный катализатор) состоит в основном из наночастиц оксида никеля со средним размером кристаллитов $L_{NiO}=24-27$ нм, относительно небольшого количества частиц металлического никеля с размером кристаллитов $L_{Ni}=166-190$ нм и оксида алюминия.

3. Появление металлического никеля при $\varphi < 1$ противоречит равновесной термодинамике и ранее опубликованным экспериментальным данным, полученным с использованием других видов топлива, и указывает на неравновесность процесса в случае применения ГМТ в качестве топлива, что представляется реальным, если предположить, что скорость восстановления оксида никеля промежуточными продуктами на начальной стадии синтеза выше, чем скорость окисления металлического никеля, а короткое время процесса и быстрое охлаждение твердых продуктов обеспечивают сохранение соотношения фаз твердого продукта, характерное для неравновесных условий.

4. Установлена возможность применения твердых продуктов, полученных методом СГР при $\varphi > 0,26$ и использовании в качестве топлива гексаметилентетрамина (ГМТ), в качестве невосстановленных катализаторов, в процессе разложения метана на УНВ и водород при температурах порядка 823 К; способность невосстановленного катализатора, полученного в условиях дефицита топлива, к самоактивации в потоке метана объясняется присутствием наночастиц металлического никеля в продуктах СГР при использовании гексаметилентетрамина в качестве топлива; эффективность получаемых невосстановленных катализаторов в рассматриваемом процессе комплексно зависит от их состава и режимных параметров процесса СГР.

5. Наиболее эффективным в рамках экспериментов, проведенных в данной работе ($T=823$ К, $P=1$ атм., $\varphi=0,26-1,27$, $T_{off}=623-923$ К, $V_n=1-20$ К/мин), оказался катализатор $95,8NiO/Al_2O_3$ ($95Ni/Al_2O_3$ после восстановления водородом), полученный при $\varphi=0,76$, $T_{off}=723$ К, $V_n=15$ К/мин), показавший удельный выход на единицу массы восстановленного катализатора (приведенная масса) $y_c=102$ г/г_{кат.}, активность $A_X=0,606$ моль_{СН₄}/(ч·г_{кат.}), стабильность (время дезактивации) $t_2=14$ ч; эти результаты находятся на уровне лучших опубликованных показателей для предварительно восстановленных водородом катализаторов, синтезированных на основе других методов приготовления; представленные результаты указывают на возможность дальнейшего повышения эффективности катализаторов, получаемых методом СГР, на основе целенаправленного улучшения условий процесса СГР и условий процесса разложения метана.

Глава 5. Разработка горизонтального пилотного реактора с виброожиженным слоем для совместного производства водорода и УНВ из метана

5.1. Обоснование выбора типа реактора

Обзор реакторов, перспективных для применения в крупнотоннажных каталитических производствах УНВ/УНТ и водорода из метана (см. п.1.6), показал, что в качестве таковых можно рассматривать реакторы с псевдоожиженным слоем (РПОС), реакторы с виброожиженным слоем (РВОС) и реакторы с вращающимся корпусом (РВК), которые в большей или меньшей степени удовлетворяют следующим основным критическим требованиям:

1. Обеспечение заданной температуры во всем реакционном пространстве из-за высокой чувствительности скорости дезактивации катализатора к температуре;

2. Обеспечение заданной концентрации газообразной среды во всем реакционном пространстве из-за высокой чувствительности скорости дезактивации катализатора к парциальному давлению водорода;

3. Обеспечение предотвращения агломерации макрочастиц катализатора в процессе роста УНВ или управление процессом агломерации;

4. Одновременное предотвращение уноса потоком газа наиболее мелких частиц и обеспечение перемешивания увеличивающихся в размере и массе крупных частиц;

5. Длительное время пребывания частиц катализатора в реакторе (до полной потери активности катализатора – десятки и сотни часов) без существенного истирания образующихся углеродных гранул.

Проблемы первого пункта объясняется тем, что при значительной температуре резко возрастает скорость дезактивации катализатора и, соответственно, снижается удельный выход продуктов (y_c , y_{H_2}), а при снижении температуры резко падает скорость реакции. Так из данных [47,180,182] следует,

что для Ni катализаторов оптимальная температура разложения метана на водород и НВУ находится в пределах 773–823 К. В то же время, поскольку рассматриваемый процесс является эндотермическим, в реактор необходимо подводить тепло, что невозможно без повышения температуры в локальных зонах слоя, например, примыкающих к теплообменной поверхности. Образование таких локальных зон повышенной температуры может приводить к повышению скорости дезактивации катализатора в целом, поскольку благодаря постоянному перемещению практически все частицы слоя могут периодически попадать в зоны недопустимого перегрева.

В этой связи для снижения скорости дезактивации катализатора необходимо обеспечить снижение локальных перегревов, например, за счет увеличения площади теплообменной поверхности, интенсификации теплоотдачи путем более интенсивного перемешивания дисперсного материала и/или за счет прямого контакта дисперсного материала и теплоносителя. Стоит отметить, что для всех рассматриваемых типов реакторов в качестве теплообменной поверхности может использоваться стенка реактора. Применение же дополнительных высокотемпературных теплообменников, например, трубчатых в реакторах с вращающимся корпусом вряд ли возможно из-за вращения теплообменника вместе с корпусом реактора. Наиболее интенсивным теплообменом между слоем и стенкой реактора характеризуются реакторы с псевдооживленным и виброоживленным слоем, причем в случае виброоживленного слоя интенсивность теплоотдачи от погруженной в слой поверхности оказывается наибольшей [263]. Экспериментально установлено, что в случае виброоживления газ из надслоевого пространства может подсасываться внутрь слоя сыпучего материала, что интенсифицирует газообмен и теплообмен между слоем и надслоевым пространством [252], и этого может быть достаточно для поддержания в слое температуры 550–600°C преимущественно за счет подачи предварительно нагретого метана в надслоевое пространство без перегрева слоя на границе слой/надслоевое пространство. Из данных [263] по сушке различных дисперсных материалов так же следует, что коэффициенты теплоотдачи между слоем и

надслоевым пространством для виброожигенного слоя оказываются существенно выше, чем для барабанных аппаратов.

Второй пункт требований связан с тем, что, как установлено в [47,264], в процессе разложения метана на водород и УНВ при низкой концентрации водорода в реакционной зоне скорость дезактивации катализатора резко возрастает, а выход углерода падает. Можно полагать, что при использовании в качестве исходного газа метана, не содержащего газообразный водород, при недостаточном перемешивании газа в слое могут возникать области, обедненные водородом, в которых катализатор будет ускоренно дезактивироваться (например, в области подачи чистого метана в псевдоожигенный слой через газораспределительную решетку). Для исключения рассмотренного негативного эффекта конструкция реактора должна обеспечивать организацию процесса таким образом, чтобы контакт катализатора с углеводородным газом, содержащим водород в недостаточном количестве, был исключен. Данную проблему можно решить, например, за счет внешней и/или внутренней рециркуляции газообразных продуктов реакции, благодаря чему в слой будет подаваться исходный газ, разбавленный содержащими водород продуктами реакции. Ситуация, при которой исключается контакт слоя с неразбавленным метаном, реализуется при подаче метана в слой через надслоевое пространство виброожигенного слоя по причинам, рассмотренным выше, а также благодаря тому, что в надслоевом пространстве можно осуществить перемешивание метана с продуктами реакции за счет дополнительной внутренней рециркуляции газа.

Третий пункт требований обусловлен тем, что при недостаточной интенсивности относительного движения частиц в слое может происходить их агломерация, обусловленная переплетением углеродных нановолокон, растущих на соприкасающихся макрочастицах. При этом большие агломераты или даже весь слой могут терять способность расширяться, достигается их предельное уплотнение, и процесс разложения углеводородов прекращается. Наличие агломерации приводит не только к резкому снижению удельного выхода углерода u_c и производительности реактора, но и к проблемам выгрузки твердого продукта

и дальнейшего функционирования реактора. Основные рекомендации по предотвращению или снижению агломерации частиц катализатора в процессе разложения углеводородов на водород и УНВ сводятся к обеспечению подвижности частиц катализатора и введению в слой частиц инертного материала [149,226,241]. Из экспериментальных данных по сушке дисперсного материала, рассмотренных в [263], следует, что в аппаратах с виброожиженным слоем агломерация предотвращается более успешно, чем в аппаратах барабанного типа или с псевдоожиженным слоем.

Требования четвертого пункта наиболее актуальны для реакторов, в которых подвижность частиц обусловлена движением газа, то есть для реакторов с псевдоожиженным слоем, в которых скорость газа не может быть ниже определенной величины, соответствующей скорости минимального псевдоожижения самых крупных частиц полидисперсного слоя.

В обзоре и в данной работе показано, что для катализаторов с высоким содержанием никеля в оптимальных условиях удельный выход углерода на единицу массы катализатора за период дезактивации может достигать величин порядка *100* относительных массовых единиц и более. Это означает, что масса одной и той же частицы по мере нахождения в реакторе может изменяться в *100*, а размер в *5* раз и более. При этом для периодического реактора параметры частиц изменяются синхронно, благодаря чему, в случае достаточно узкого исходного фракционного состава катализатора, условия псевдоожижения можно поддерживать без уноса мелких частиц относительно легко на протяжении всего цикла за счет непрерывного или ступенчатого увеличения расхода газа, в частности, путем увеличения кратности рециркуляции газообразных продуктов реакции.

Сложнее решить задачу псевдоожижения и одновременного предотвращения уноса в случае непрерывного по загрузке катализатора и выгрузке углеродного продукта реактора. В этом случае, если процесс осуществляется в одиночном реакторе, частицы свежего катализатора могут уноситься из реактора при скоростях, меньше минимальной скорости

псевдоожигения, соответствующей параметрам наиболее крупных частиц (частиц готового продукта). Наиболее очевидный выход здесь усматривается в осуществлении непрерывного процесса в каскаде реакторов, каждый из которых характеризуется увеличивающимся по ходу прохождения дисперсного материала средним размером частиц (за счет образующегося углерода), относительно узким диапазоном изменения размеров частиц и возрастающей от реактора к реактору скоростью газа. Такое изменение скорости газа в каскаде можно обеспечить за счет индивидуального для каждого реактора контура рециркуляции газообразных продуктов реакции (кратность рециркуляции можно подбирать экспериментально) или за счет уменьшения диаметра каждого последующего реактора (существует высокая вероятность ошибки при выборе диаметра реактора из-за отсутствия надежной методики расчета процесса в каждом реакторе, особенно в случае применения недостаточно изученных катализаторов).

Явные недостатки каскада реакторов связаны с существенным усложнением технологии и увеличением затрат на создание и эксплуатацию установки из-за увеличения числа реакторов, систем перетока дисперсного материала, дополнительных контуров рециркуляции и нагревателей газа. В определенной степени рассматриваемая проблема может решаться за счет расширения диапазона допустимых чисел псевдоожигения (отношение рабочей скорости к скорости минимального псевдоожигения исходного катализатора) путем применения узкой фракции достаточно мелких частиц исходного катализатора. Однако применение узкой мелкой фракции может привести к удорожанию катализатора и, соответственно, получаемых продуктов.

Пятый пункт требований актуален, когда получаемые углеродные гранулы обладают относительно низкой прочностью. В этом случае часть активного катализатора может уноситься из реактора с углеродной пылью, образующейся в результате истирания углеродных частиц, и к снижению удельного выхода продуктов (y_C , y_{H_2}) и ухудшению качества получаемого УНВ материала. Негативное влияние истирания углеродных частиц может быть минимизировано за счет применения катализаторов, обеспечивающих получение

наиболее прочных гранул, например, никелевых катализаторов с высоким содержанием активного компонента [93,172], или за счет реализации «мягкого» перемешивания дисперсного материала, например, путем снижения скорости псевдоожижения благодаря применению более мелких частиц исходного катализатора, или за счет отказа от псевдоожиженного слоя в пользу реакторов с виброожиженным слоем или вращающимся корпусом. Эффективность реализации процесса разложения метана и природного газа на водород и УНВ в виде гранул диаметром до 5 мм с удельным выходом u_c порядка 100 в вертикальном пилотном реакторе с виброожиженным слоем высотой до 0,5 м без разрушения и существенного истирания гранул УНВ подтверждена, как отмечалось ранее, в работе [149]. При этом, при высоте виброожиженного слоя более 300 мм начинает проявляться склонность к агломерации.

Важные обобщения для оценки перспективности реализации процесса каталитического разложения метана на водород и УНВ в непрерывном горизонтальном реакторе с виброожиженным слоем содержатся в работе [263], где говорится: «Результаты рассмотренных исследований в комплексе показывают, что в виброкипящем слое при его движении в установке непрерывного действия могут быть созданы условия интенсивного перемешивания по высоте слоя и в то же время незначительное перемешивание в направлении его перемещения. Это способствует получению высоких значений коэффициентов теплообмена и массообмена, улучшает равномерность времени пребывания отдельных частиц в рабочей камере и стабилизирует продолжительность их контакта с реакционной средой или теплоносителем». «Изотермичность виброкипящего слоя позволяет проводить процесс при более высоких температурах, чем это допустимо в неподвижном слое. Необходимые качества продукта при этом не снижаются. Особенно важно обеспечить изотермичность при термообработке и сушке термолабильных материалов». Это как раз те качества, которые необходимы каталитическому реактору, предназначенному для реализации непрерывного процесса разложения метана на водород и НВУ в промышленном масштабе. В [263] представлены также данные,

указывающие на то, что скорость поперечного перемешивания в виброожигенном слое горизонтальной цилиндрической камеры значительно выше, чем во вращающемся барабанном аппарате без вибрации.

Учитывая вышесказанное, а также принимая во внимание достоинства и недостатки реакторов различного типа, отмеченные в п. 1.6, выбор в данной работе был остановлен на горизонтальном реакторе с виброожигенным слоем.

Схема предлагаемого пилотного реактора с виброожигенным слоем представлена на рисунке 5.1. Реактор предназначен для получения нановолокнистого углерода и метан-водородной смеси из метана или природного газа при следующих условиях: режим работы – циклический или непрерывный, производительность по УНВ – $0,5 \text{ кг/ч}$, температурный диапазон – $500\text{--}800^\circ\text{C}$, давление – $0,1\text{--}2 \text{ МПа}$.

Блок реактора включает в себя корпус реактора 1 в виде горизонтальной трубы из нержавеющей стали диаметром 147 мм и длиной $1,5 \text{ м}$, закрытой с двух сторон съемными заглушками, примыкающими к фланцам 2, за которые реактор с помощью пружин растяжения 3 подвешивается к внешней неподвижной раме 4. В реакторе имеется патрубок ввода катализатора 6, патрубок 7 подачи метана или природного газа в открытую с двух сторон трубу рециркуляции 8, расположенную внутри реактора над слоем 9 и обеспечивающую смешение подаваемого газа с продуктами реакции в надслоевом пространстве, и патрубок отвода газообразных продуктов 14. Нижняя часть внутреннего объема реактора разделена перегородками 5 высотой 70 мм (определяют высоту виброожигенного слоя), на секции по всей длине реактора. Реактор размещается внутри электронагревателя 10, состоящего из верхней и нижней полуцилиндрических секций. В нижней части реактора с противоположной по отношению к патрубку ввода катализатора расположен патрубок выгрузки готового твердого продукта 11. Вибрация реактора осуществляется с помощью дебалансных вибраторов 12, пристыкованных снизу к раме 13, соединенной с фланцами реактора.

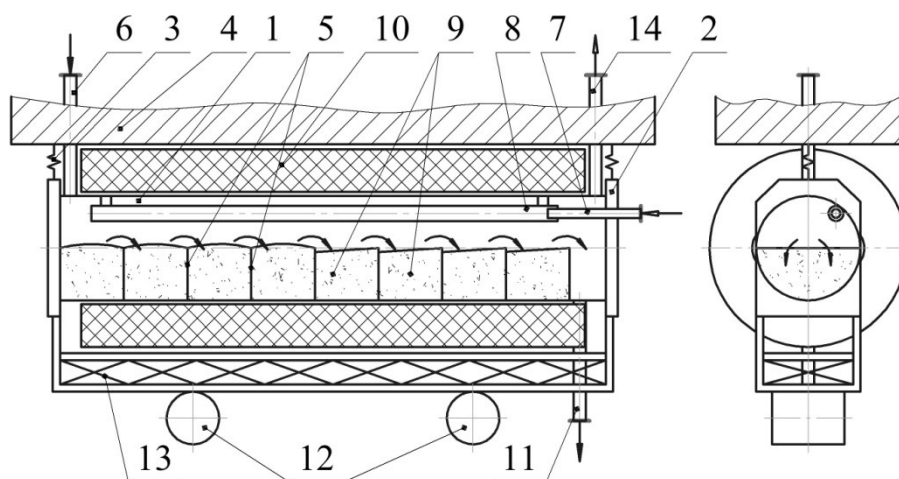


Рисунок 5.1 – Принципиальная схема реакторного блока

- 1 – горизонтальный реактор; 2 – фланец; 3 – пружина растяжения;
 4 – внешняя рама; 5 – перегородки; 6 – патрубок ввода катализатора;
 7 – патрубок подачи газа; 8 – труба рециркуляции; 9 – слой катализатора;
 10 – электронагреватель; 11 – патрубок выгрузки НВУ; 12 – вибратор;
 13 – рама реактора; 14 – патрубок отвода газообразных продуктов

Процесс в реакторе должен протекать следующим образом. С помощью дозатора в крайнюю левую секцию виброожигенного слоя 9 (см. рисунок 5.1) через патрубок ввода 6 подается катализатор в виде порошка или гранул. Попадая в виброожигенный слой, частицы катализатора перемещаются вдоль реактора со стороны их ввода в сторону патрубка выгрузки НВУ 11. При соответствующих температуре и расходе исходного газа через реактор на катализаторе протекает реакция разложения метана с образованием УНВ, поэтому, по мере движения частиц катализатора вдоль виброожигенного слоя, их масса и размер увеличиваются за счет образующихся на катализаторе углеродных нановолокон, катализатор постепенно дезактивируется, превращаясь в гранулы УНВ, содержащие вещества, входившие в состав катализатора, в качестве примесей. В таком виде углеродный продукт удаляется из крайней правой секции виброожигенного слоя через патрубок выгрузки 11.

К сожалению, несмотря на большое число публикаций, посвященных исследованию процессов переноса в виброожигенном слое, методы расчета этих

процессов и аппаратов не развиты, в связи, с чем эффективные режимы работы предлагаемого каталитического реактора подбирались экспериментально на основе исследования особенностей виброожижения в воздушной среде при нормальных условиях и испытания предлагаемого реактора в режиме производства метано-водородной смеси и НВУ из природного газа при атмосферном давлении.

5.2. Влияние параметров вибрации на поведение виброожиженного слоя в пилотном реакторе

Известно, что число параметров, влияющих на динамику виброожиженного слоя, достаточно велико. В общем случае к основным таким параметрам относятся плотность, средний размер и распределение частиц по размерам, плотность и вязкость газообразной среды, частота, амплитуда и направление вибрации (зависят от статического момента и других характеристик вибратора), высота слоя, масса и геометрия реактора, наличие погруженных в слой виброэлементов, собственные резонансные частоты блока реактора и его составляющих, другие параметры.

Учитывая непредсказуемость одновременного влияния всех этих факторов на характер виброожижения дисперсного материала, на первом этапе были проведены эксперименты на «холодной» модели реактора, в которых на воздухе при атмосферном давлении изучалось влияние угла отклонения оси реактора от горизонтали (α_r), положения и направления вращения дебалансного вибратора, величины его статического момента (M_{st}), частоты (f) и амплитуды (A) вибрации на геометрию слоя и интенсивность перемешивания дисперсного материала.

Фотография внешнего вида первоначальной версии установки совместного производства УНВ и метано-водородной смеси из природного газа в пилотном горизонтальном реакторе виброожиженного слоя представлена на рисунке 5.2.



Рисунок 5.2 – Внешний вид блока пилотного реактора в составе установки совместного производства УНВ и водорода из природного газа: (подробно обозначения см. на рисунке 5.1, здесь 3 – пружина растяжения; 12 – дебалансный вибратор; 15 – П-образные элементы рамы реактора; 16 – дозатор катализатора)

Первоначально рама реактора 13 (см. рисунок 5.1) представляла собой конструкцию, состоящую из 2-х П-образных элементов 15 (см. рисунок 5.2), выполненных из углового стального профиля, скрепленных между собой стальной пластиной, к которой под центром тяжести реакторного блока прикреплялся один дебалансный вибратор 12. При этом реактор 1 (см. рисунок 5.1) содержал только одну секционирующую перегородку 5, которая должна была отделять виброожиженный слой 9 от секции выгрузки готового продукта через патрубок 11 и определять высоту виброожиженного слоя. Виброслой состоял из частиц оксида алюминия полифракционного состава. Первые эксперименты показали, что виброожижение в таких условиях оказывается достаточно

неустойчивым прежде всего из-за недостаточной жесткости рамы реактора, непостоянства центра тяжести реакторного блока и момента сил, приложенных к реактору (центр тяжести может смещаться при изменении геометрии и массы слоя, момент сил – из-за изменения сил, связанных с подключением к реактору коммуникаций). При этом, непредсказуемо могла меняться форма свободной поверхности виброожиженного слоя. Так, в одних случаях виброожиженный слой со стороны подачи материала мог отсутствовать, а в других случаях – значительно превышать высоту секционирующей перегородки или даже занимать все сечение реактора, в то время как со стороны выгрузки слой мог отсутствовать. В последнем случае реактор не мог работать в проточном по дисперсному материалу режиме.

Отмеченные проблемы были устранены за счет увеличения жесткости рамы и применения двух вибраторов, размещенных на равном удалении от центра тяжести реактора, как это показано на рисунке 5.1. Выравнивание же высоты слоя по всей длине реактора было обеспечено благодаря установке дополнительных перегородок по длине слоя и подсоединения вибраторов таким образом, чтобы высота слоя в каждой секции увеличивалась в сторону выгрузки материала.

Таким образом, дальнейшие эксперименты проводились в горизонтальном цилиндрическом реакторе (рисунок 5.1), разделенном перегородками высотой 70 мм на 10 секций. Вибрационное воздействие на реактор осуществлялось через раму реактора, в которой оба П-образных элемента были усилены дополнительными ребрами жесткости (см. рисунок 5.3), препятствующими прогибу рамы в вертикальном направлении. В качестве источника вибраций использовались два стандартных дебалансных вибратора марки ИВ-98Б с круговыми вынужденными колебаниями, располагаемые на равноудаленных расстояниях от края рамы 13 (рисунок 5.1) и центра тяжести. Частота вибрации реактора (в диапазоне частот до 100 Гц), а также направления вращения роторов двигателей вибраторов регулировались с помощью частотного преобразователя. Характер виброожижения материала оценивался визуально как по наклону свободной поверхности слоя, так и по скорости и направлению движения

меченных частиц на поверхности слоя. Значения статических моментов изменялись дискретно в соответствии со стандартной методикой, содержащейся в руководстве по эксплуатации вибратора.

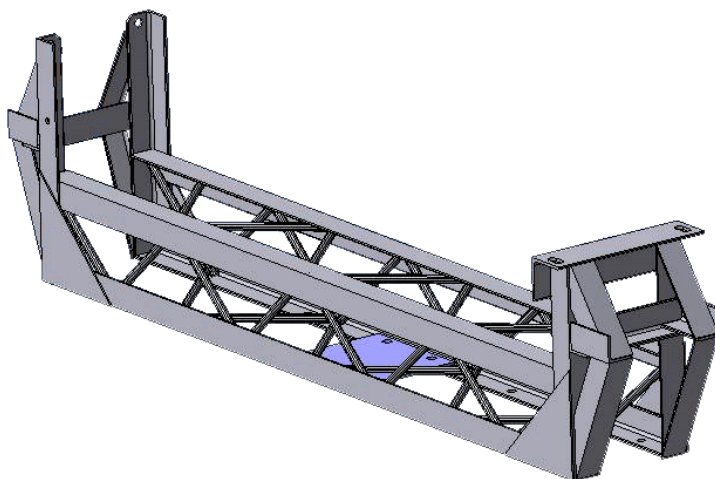


Рисунок 5.3 – Усовершенствованная рама реактора

Исследования показали, что в области частот ниже 30 Гц движение на поверхности слоя сыпучего материала в реакторе практически отсутствовало. При повышенных значениях частот ($f > 45 \text{ Гц}$) наблюдались резонансные колебания, наличие которых нежелательно вследствие резкого увеличения уровня шума установки и повышенного истирания дисперсного материала. Устойчивая работа реактора наблюдалась в диапазоне частот $30\text{--}45 \text{ Гц}$, поэтому данные значения были выбраны для дальнейших исследований формы свободной поверхности виброоживленного слоя и интенсивности перемешивания сыпучего материала в реакторе. Повышение амплитуды вибрации в диапазоне частот $30\text{--}45 \text{ Гц}$ могло приводить к увеличению угла наклона свободной поверхности слоя в секциях реактора на величину до 13° .

Помимо влияния частоты вибрации, поведение слоя дисперсного материала в существенной мере зависело и от направления вращения вибраторов. Вибраторы располагались так, что оси их вращения были перпендикулярны оси реактора. При этом статические моменты вибраторов могли быть одинаковыми

или различаться, вибраторы могли вращаться однонаправленно или разнонаправленно.

Установлено, что при однонаправленном вращении вибраторов в системе реактор-материал возникают силы, в результате которых происходит дополнительное перемешивание материала, что фиксируется по более интенсивному погружению и всплытию меченных частиц, а также возникновению наклона свободной поверхности слоя преимущественно в одном продольном направлении реактора. Изменение угла наклона свободной поверхности слоя удавалось достигать также за счет изменения амплитуды вибрации с одной из сторон реактора (за счет изменения статического момента одного из вибраторов). При вращении обоих вибраторов по часовой стрелке (см. рисунок 5.1) удавалось добиваться, чтобы наклон свободной поверхности в каждой секции слоя был направлен гарантировано справа налево (высота слоя в правой части секции выше, чем в левой). В этом случае обеспечивалась устойчивая работа виброожигенного слоя в проточном режиме: дисперсный материал, поступающий из патрубка подачи катализатора 6 в крайнюю левую секцию, последовательно перетекал из секции в секцию вправо и затем выводился из реактора через патрубок выгрузки УНВ. Изменение направления вращения вибраторов приводило к изменению наклона слоя в секциях вплоть до противоположного. Эксперименты показали, что однонаправленное вращение вибраторов против часовой стрелки является неприемлемым, так как при этом слой может двигаться в противоположную сторону (справа налево), в результате чего реактор может стать непроточным по дисперсному материалу.

Основываясь на результатах «холодных» испытаний, исследования по разложению природного газа проводили в дальнейшем преимущественно при следующих условиях виброожигения, обеспечивающих интенсивное перемешивание дисперсного материала в секциях, относительно небольшой уклон свободной поверхности виброслоя и устойчивый переток слоя вдоль реактора со стороны ввода катализатора в сторону выгрузки готового продукта: частота $f=35-39$ Гц, вращение однонаправленное по часовой стрелке в сторону

выгрузки материала (см. рисунок 5.1), статические моменты дебалансов – $M_{st.1}=5,7 \text{ кг}\cdot\text{см}$ (левый), $M_{st.2}=2,5 \text{ кг}\cdot\text{см}$ (правый), угол наклона реактора к горизонту в сторону выгрузки $\alpha_r=1^\circ$.

5.3. Влияние параметров вибрации на показатели процесса разложения метана в пилотном реакторе и характеристики получаемого УНВ материала

Принципиальная схема экспериментальной установки совместного производства метано-водородной смеси и УНВ материала из природного газа в горизонтальном пилотном реакторе с виброожигенным слоем представлена на рисунке 5.4. В состав установки входят блок подготовки газа (включает систему баллонов с природным газом, регуляторы давления и расхода газа, систему сероочистки и подогрева газа), реакторный блок (рассмотрен выше), блок отвода газообразных продуктов реакции (на схеме не показан) и блок контрольно-измерительной аппаратуры и автоматики (включает персональный компьютер с программным обеспечением, контроллеры для регуляторов расходов газа и катализатора, контроллеры для регуляторов температур, контроллер для обработки хроматографических данных, хроматограф с автоматическим управлением).

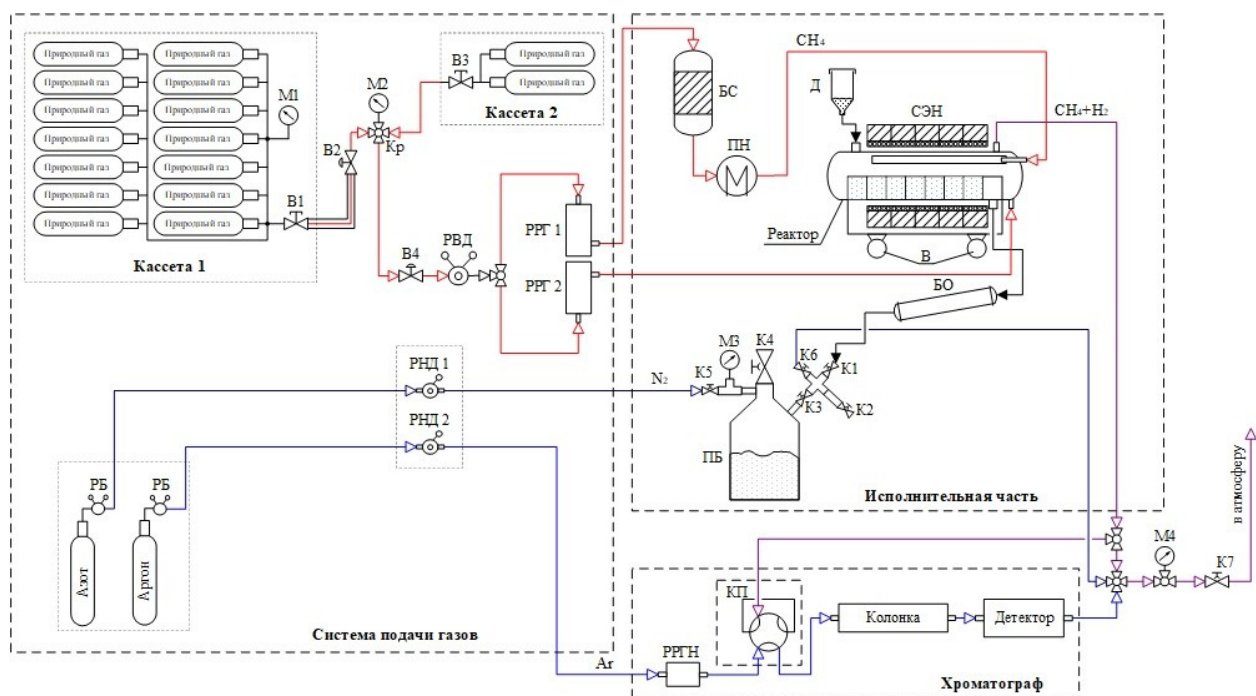


Рисунок 5.4 – Принципиальная схема экспериментальной установки по производству метано-водородной смеси и УНВ материала из природного газа в горизонтальном пилотном реакторе с виброожиженным слоем:

М – манометр; В – вентиль; Кр – крестовина; РВД – редуктор высокого давления; РРГ – регулятор расхода газа; БС – блок сероочистки; ПН – подогреватель газа; Д – дозатор; СЭН – система электронагревателей; В – вибратор; БО – блок охлаждения; К – кран; ПБ – приемный бункер; РБ – редуктор баллонный; РНД – редуктор низкого давления; РРГН – регулятор расхода газ-носителя; КП – кран проба

Установка работает следующим образом

Природный газ подается в реактор из баллонов через понижающий редуктор. Расход исходного газа, подаваемого в реактор, контролируется регуляторами расхода (РРГ) типа Mass-Flow. Перед введением в реактор природный газ с содержанием метана выше 95% проходит стадии очистки от сернистых соединений в блоке сероочистки (БС) и предварительного подогрева в подогревателе газа (ПН). Секционированная электропечь располагалась снаружи реактора. Предварительно восстановленный катализатор $90Ni/10Al_2O_3$ и $82Ni/8Cu/10Al_2O_3$ (масс.%), приготовленный методом СГР, в количестве 10 г

(фракция $0,1-0,6$ мм) и инертный материал (НВУ, фракция $1-5$ мм) в количестве 700 г загружались в первую секцию реактора. Нагрев реактора до заданной температуры осуществлялся в среде природного газа. Анализ газовой смеси на выходе из реактора проводился с помощью газового хроматографа.

Эксперименты проводились в диапазоне частот $35-39$ Гц, при температуре реакции 600°C и атмосферном давлении; в качестве источника углеводородного газа использовался природный газ на модернизированной установке внешнего вида которой представлен на рисунке 5.5.

В связи с тем, что, получаемый на *Ni-Cu* катализаторе углерод получается менее прочным, были проведены исследования о применимости данного катализатора в разработанном пилотном реакторе.

Методика проведения экспериментов по исследованию конверсии природного газа проводилась следующим образом. В первые две секции реактора загружался наработанный ранее гранулированный нановолокнистый углеродный материал в количестве 700 г. Данная масса углерода равномерно распределялась между первыми двумя секциями реактора.

Загрузка катализатора в рабочую зону реактора осуществлялась по достижению во всех контролируемых зонах реактора, а также блоков сероочистки газа и подогревателя газа заданных температур, вследствие малой инерционности реактора (выход реактора на рабочий режим составляет $1,5$ ч). Нагрев реактора и выход его на заданную температуру осуществлялся в присутствии инертного материала (НВУ), окисляемого в воздушной среде, поэтому перед пуском реактор предварительно продувался природным газом в пятикратном объеме.



Рисунок 5.5 – Внешний вид модернизированной установки

Одновременно от системы баллонов в реактор подается природный газ, расход которого на протяжении всего эксперимента составляет *1000 л/ч*. Природный газ, проходит через регулятор расхода газа, блок сероочистки и

подогреватель газа, очищается от сернистых соединений, подогревается до температуры 350 и 650°C соответственно, и поступает в надслоевое пространство реактора через трубу рециркуляции 8 (рисунок 5.1). За счет эффекта эжекции в рециркуляционную трубу вместе со свежим газом заходят продукты реакции из надслоевого пространства, в результате чего в надслоевое пространство свежий газ поступает перемешанным с продуктами реакции. Эквивалентное входному потоку количество метано-водородной смеси удаляется из надслоевого пространства в качестве готового газообразного продукта. Благодаря возникающей за счет эжекции внутренней рециркуляции газа, газообмену между слоем и надслоевым пространством, а также каталитической реакции в слое, протекающей с образованием УНВ и водорода, в надслоевом пространстве по всему объему реактора должна устанавливаться определенная практически постоянная концентрация метана и водорода, а контакт чистого метана (не содержащего водород) с катализатором исключается.

По достижению во всех контролируемых точках реактора заданной температуры через шлюз в первую секцию реактора производилась загрузка катализатора в количестве 10 г. Включение вибраторов осуществлялось с момента подачи катализатора в зону реактора, и завершался по окончании всего эксперимента (до охлаждения реактора до температуры 200°C), при этом слой дисперсного материала, находящийся в нижней части реактора, приводится в виброожигенное состояние.

Таким образом, в пилотном реакторе были проведены каталитические исследования катализатора $82\text{Ni}/8\text{Cu}/10\text{Al}_2\text{O}_3$ (масс. %), при различных параметрах виброожигения реактора в диапазоне частот $35\text{--}39$ Гц. Данные исследования проводились в течение 25 часов при ступенчатом повышении частоты вибрации реактора. Установлено, что при частоте $f=35$ Гц концентрация водорода в течение 5 ч постепенно возрастает и достигает своего максимального значения – 18 об. % (интервал I, см. рисунок 5.6). Дальнейшее понижение концентрации водорода, связано с началом процесса дезактивации катализатора. Увеличение частоты вибрации реактора до $f=37$ Гц приводит к повышению концентрации водорода до

25 об.%. Данный эффект может быть связан с увеличением относительного движения частиц при повышении частоты вибрации реактора и, как следствие, выравниванием температуры и концентрации природного газа по высоте слоя (интервал II, см. рисунок 5.6). Повышение частоты вибрации до $f=39$ Гц также привело к увеличению концентрации водорода. Резкий спад кривой в интервале 8–14 ч и 14–24,5 ч объясняется началом дезактивации катализатора и закупориванием активных центров на частицах катализатора, образующимся НВУ.

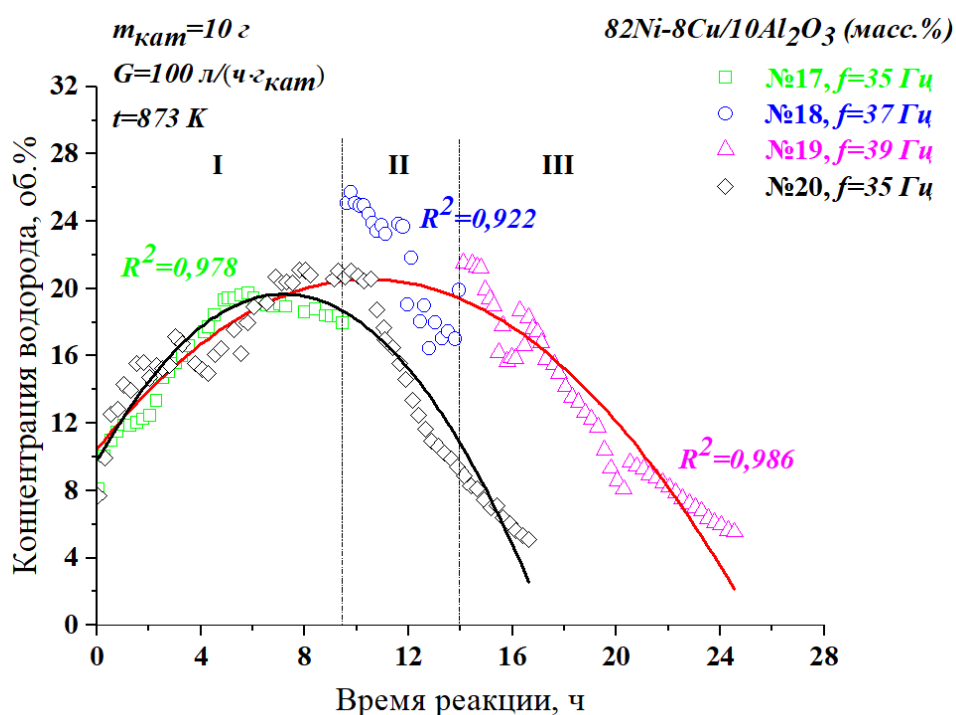


Рисунок 5.6 – Динамика изменения концентрации водорода в процессе проведения каталитической реакции разложения природного газа в пилотном реакторе

Исследования показали, что частота вибрации реактора влияет как на степень превращения природного газа и НВУ, так и на скорость дезактивации катализатора, что связано с изменением особенностей массообмена.

Выгрузка нановолокнистого углерода производилась в ручном режиме, посредством открытия с двух сторон фланцевых крышек и извлечения из

реактора лотка с синтезируемым в нем НВУ. Так при ступенчатом повышении частоты вибрации реактора интегральный выход углерода составляет – $110 \text{ г/г}_{кат.}$, а при фиксированной частоте вибрации реактора ($f=35 \text{ Гц}$) – $73 \text{ г/г}_{кат.}$.

Полученные предварительные указания на то, что данный процесс синтеза УНВ и водорода в процессе каталитической реакции разложения природного газа может быть повышена в результате дальнейших исследований состава катализатора, а также технологических параметров синтеза катализатора в пилотном реакторе.

Заключение к Главе 5

1. Представлены основные критические требования, предъявляемые к крупнотоннажным реакторам для синтеза углеродных наноматериалов, сформулированы положения направленные на улучшение каталитического процесса синтеза и разработке нового полупромышленного горизонтального реактора с виброоживленным слоем.

2. Получены экспериментальные данные на «холодной» модели реактора, по влиянию параметров вибрации (статического момента и частоты) на расположение слоя дисперсного материала внутри реактора на характер виброоживления материала, так устойчивый режим виброоживления сыпучего материала находился в пределах $30\text{--}45 \text{ Гц}$.

3. Проведена модернизация вновь разработанного полупромышленного горизонтального реактора с виброоживленным слоем, в частности была увеличена жесткость рамы реактора, которая позволяла исключить прогиб конструкции в вертикальном направлении, кроме того был увеличен объем реактора путем установки внутри реактора дополнительных перегородок непроницаемыми для дисперсного материала.

4. Проведены каталитические исследования процесса синтеза НВУ и водорода в процессе разложения природного газа, установлены взаимосвязь между параметрами вибрации реактора и количеством образующегося

углеродного наноматериала, в частности при ступенчатом повышении частоты вибрации реактора интегральный выход углерода составляет $110 \text{ г/г}_{\text{кат.}}$, а при фиксированной частоте вибрации реактора (35 Гц) – $73 \text{ г/г}_{\text{кат.}}$.

Выводы по диссертации

1. Впервые синтезирован НВУ на катализаторах, приготовленных методом СГР, показано, что эффективность катализаторов, полученных методом СГР, содержащего ГМТ в качестве топлива, выше в сравнении с катализаторами, полученными на основе существующих технологий.

2. Впервые было установлено, что в области $\varphi \geq 0,7$ в продуктах СГР для системы $H_2O-C_6H_{12}N_4-Ni(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-Al(NO_3)_3$ наряду с оксидом никеля образуется металлическая фаза никеля, при этом отношение Ni/NiO тем выше, чем выше φ в диапазоне от 0,5 до 1,75, при этом в области $\varphi \geq 1$ синтез катализатора осуществляется при повышенных значениях адиабатической температуры, вследствие присутствия в продуктах реакции чистого кислорода. В области $\varphi \leq 1$, T_{ad} может увеличиваться на сотни градусов с увеличением доли оксида алюминия в образце катализатора с 0,03 до 0,5 масс. %.

3. Произведен термодинамический расчет адиабатической температуры для реализации процесса восстановления системы $H_2O-C_6H_{12}N_4-Ni(NO_3)_2-Cu(NO_3)_2-Al(NO_3)_3$ уротропином (топливом). Установлено, что никель и медь могут быть восстановлены до металлической фазы в условиях избытка топлива. В случае снижения содержания никеля на 50% значение T_{ad} существенно не уменьшается (менее чем на 40 K).

4. Установлено, что в момент прокалики катализатора, скорость роста температуры муфельной печи практически не влияет на активность катализатора, так при скорости 1 K/мин, активность катализатора по сравнению с образцом, полученным при скорости 15 K/мин в среднем ниже на 10–15%, что объясняется параметрами технологического процесса.

5. Возможность реализации высокого выхода гранулированного нановолокнистого углерода, избегая при этом повышенной истираемости материала, определяется не только технологическими режимами работы полупромышленного реактора, но и выбором оптимального режима виброожигания реактора в области $f=35-39$ Гц, приводит к повышению

каталитической активности катализатора, вследствие увеличения площади контакта частиц катализатора с углеводородным газом, и увеличению конверсии метана в среднем на *10%*.

Литература

1. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний; 2006.
2. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. М.: Университетская книга, Логос; 2006.
3. Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я., Трушков И.В., Иоффе И.Н. Фуллерены. М.: Экзамен; 2005.
4. Алексенко А.Г. Графен. Лаборатория знаний, <https://www.litres.ru/aleksenko/grafen/>; 2015.
5. Kudryavtsev Y.P., Evsyukov S.E., Guseva M.B., Babaev V.G., Khvostov V.V. Carbyne – The third allotropic form of carbon. Bull Russ Acad Sci Div Chem Sci 1993;42:399–413.
6. Weber S. Crystallography Picture Book: Nanotubes & Nanocones. www.jcrystal.com/steffenweber; 2004.
7. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. Science (80–) 2004;306:666–9. <https://doi.org/10.1210/jcem-10-10-1361>.
8. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. C₆₀: Buckminsterfullerene. Nature 1985;318:162–3.
9. Weber S. Crystallography Picture Book: Fullerenes. www.jcrystal.com/steffenweber; 2004.
10. Shah K.A., Tali B.A. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates. Mater Sci Semicond Process 2016;41:67–82. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.08.013>.
11. Guo T., Nikolaev P., Rinzler A.G., Tomanek D., Colbert D.T., Smalley R.E. Self-assembly of tubular fullerenes. J Phys Chem B 1995;99:10694–7.
12. Maurin G., Stepanek I., Bernier P., Colomer J.F., Nagy J.B., Henn F. Segmented and opened multi-walled carbon nanotubes. Carbon N. Y. 2001;39:1273–8. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00250-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00250-5).

13. Lu W., He T., Xu B., He X., Adidharma H., Radosz M. Progress in catalytic synthesis of advanced carbon nanofibers. *J. Mater. Chem. A*. 2017;5:13863–81. <https://doi.org/10.1039/c7ta02007d>.
14. Радушкевич Л.В., Лукьянович В.М. О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте. *Журнал Физической Химии* 1952;25:88–95.
15. Oberlin A., Endo M., Koyama T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *J. Cryst. Growth*. 1976;32:335–49. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(76\)90115-9](https://doi.org/10.1016/0022-0248(76)90115-9).
16. Tibbetts G.G. Why are carbon filaments tubular. *J. Cryst. Growth* 1984;66:632–8. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(84\)90163-5](https://doi.org/10.1016/0022-0248(84)90163-5).
17. Feng L., Xie N., Zhong J. Carbon nanofibers and their composites: A review of synthesizing, properties and applications. *Materials (Basel)* 2014;7:3919–45. <https://doi.org/10.3390/ma7053919>.
18. Hughes T.V., Chambers C.R. Patent US 405480. Manufacture of Carbon Filaments, 1889.
19. Baker R.T.K. Electron microcopy studies of the catalytic growth of carbon filaments. In: L. Figueiredo et al. (eds., editor. *Carbon Fibers Filaments Compos.* L. Figueiredo, al., Kluwer Academic Publishers; 1990, p. 405–39.
20. Monthieux M., Kuznetsov V.L.. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon N. Y.* 2006;44:1621–3. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.03.019>.
21. Baker R.T.K., Barber M.A., Harris P.S., Feates F.S., Waite R.J. Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel: catalyzed decomposition of acetylene. *J. Catal* 1972;26:51–62.
22. Rostrup-Nielsen J.R. Equilibria of Decomposition Reactions of Carbon Monoxide and Methane over Nickel Catalysts. *J. Catal* 1972;27:343–56.
23. Rostrup-Nielsen J.R., Trimm D.L. Mechanisms of carbon formation on nickel-containing catalysts. *J. Catal* 1977;48:155–65.
24. Boehm H.P. Carbon from carbon monoxide disproportionation on nickel

and iron catalysts: morphological studies and possible growth mechanisms. *Carbon* N Y 1973;11:583–90.

25. Baker R.T.K., Harris P.S., Terry S. Unique form of filamentous carbon. *Nature* 1975;253:37–9. <https://doi.org/10.1038/253037b0>.

26. Boellaard E., de Bokx P.K., Kock A.J.H.M., Geus J.W. The formation of filamentous carbon on iron and nickel catalysts. III. Morphology. *J. Catal.* 1985;96:481–90. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(85\)90316-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(85)90316-1).

27. Audier M., Oberlin A., Oberlin M., Coulon M., Bonnetain L. Morphology and crystalline order in catalytic carbons. *Carbon* N. Y. 1981;19:217–24. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(81\)90047-6](https://doi.org/10.1016/0008-6223(81)90047-6).

28. Baker R.T.K., Harris P.S., Thomas R.B., Waite R.J. Formation of filamentous carbon from iron, cobalt and chromium catalyzed decomposition of acetylene. *J. Catal.* 1973;30:86–95. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(73\)90055-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(73)90055-9).

29. Буянов Р.А. Закоксование катализаторов. Наука. Новосибирск: 1983.

30. L. Figueiredo et al. (eds.), editor. *Carbon Fibers Filaments and Composites*. Kluwer Academic Publishers; 1990. <https://doi.org/10.1007/978-94-015-6847-0>.

31. Rodriguez N.M. A review of catalytically grown carbon nanofibers. *J. Mater. Res.* 1993;8:3233–50. <https://doi.org/10.1557/JMR.1993.3233>.

32. Komatsu Y., Nakamura K. Patent US 4816289 Process for production of a carbon filament, 1989.

33. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 1991;354:56–8.

34. Iijima S, Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* 1993;363:603–5.

35. Bethune D.S., Kiang C.H., De Vries M.S., Gorman G., Savoy R., Vazquez, J. et al. Cobalt catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature* 1993;363:605–7.

36. Dai H. Carbon nanotubes: Opportunities and challenges. *Surf. Sci.* 2002;500:218–41.

37. De Volder M.F.L., Tawfick S.H., Baughman R.H., Hart A.J. Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications. *Science* 2013;339:535–9.

<https://doi.org/10.1126/science.1222453>.

38. Qian C., Qi H., Gao B., Cheng Y., Qiu Q., Qin L.C., et al. Fabrication of small diameter few-walled carbon nanotubes with enhanced field emission property. *J. Nanosci Nanotechnol* 2006;6:1346–9. <https://doi.org/10.1166/jnn.2006.140>.

39. Заварухин С.Г., Могильных Ю.И., Кувшинов Г.Г. Моделирование процессов получения каталитического филаментарного углерода в изотермическом реакторе идеального перемешивания. *Химическая Промышленность* 1999:641–8.

40. Fenelonov V.B., Avdeeva L.B., Zeyvot V.I., Okkel L.G., Goncharova O.V., Pimneva L.G. Texture and adsorption properties of fibrous carbon obtained by decomposition of carbon-containing gases on metal catalysts. *Kinet Katalis* 1993;34:545–9.

41. Shaikhutdinov S.K., Zaikovskii V.I., Avdeeva L.B. Coprecipitated Ni-alumina and Ni-Cu-alumina catalysts of methane decomposition and carbon deposition III. Morphology and surface structure of the carbon filaments. *Appl. Catal.* 1996;148:123–33. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00226-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00226-8).

42. Zavarukhin S.G., Kuvshinov G.G. The kinetic model of formation of nanofibrous carbon from $\text{CH}_4\text{-H}_2$ mixture over a high-loaded nickel catalyst with consideration for the catalyst deactivation. *Appl. Catal. A. Gen.* 2004;272:219–27. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.05.044>.

43. Чесноков В.В., Буянов Р.А. Образование углеродных нитей при каталитическом разложении углеводородов на металлах подгруппы железа и их сплавах. *Успехи Химии* 2000;69:675–92.

44. Shinkarev V.V., Glushenkov A.M., Kuvshinov D.G., Kuvshinov G.G. Nanofibrous carbon with herringbone structure as an effective catalyst of the H_2S selective oxidation. *Carbon N. Y.* 2010;48:2004–12. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.02.008>.

45. Meier A., Kirillov V.A., Kuvshinov G.G., Mogilnykh Y.I., Reller A., Steinfeld A., et al. Solar thermal decomposition of hydrocarbons and carbon monoxide for the production of catalytic filamentous carbon. *Chem. Eng. Sci.* 1999;54:3341–8. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(98\)00486-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(98)00486-2).

46. Раков Э.Г. Получение тонких углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом на носителе. *Успехи Химии*. 2007;76:3–26.
47. Kuvshinov G.G., Mogilnykh Y.I., Kuvshinov D.G., Zaikovskii V.I., Avdeeva L.B. Peculiarities of filamentous carbon formation in methane decomposition on Ni-containing catalysts. *Carbon* N. Y. 1998;36:87–97. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00131-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00131-0).
48. Teo K.B.K., Singh C., Chhowalla M., Milne W.I. Catalytic synthesis of carbon nanotubes and nanofibers. *Encycl. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. X, 2003, p. 1–22.
49. Solovyev E.A., Kuvshinov D.G., Ermakov D.Y., Kuvshinov G.G. Production of hydrogen and nanofibrous carbon by selective catalytic decomposition of propane. *Int. J. Hydrogen Energy* 2009;34:1310–23. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.045>.
50. Prasek J., Drbohlavova J., Chomoucka J., Hubalek J., Jasek O., Adam V., et al. Methods for carbon nanotubes synthesis – Review. *J. Mater. Chem.* 2011;21:15872–84. <https://doi.org/10.1039/c1jm12254a>.
51. Wang X-D., Vinodgopal K., Dai G-P. Synthesis of Carbon Nanotubes by Catalytic Chemical Vapor Deposition. *Perspect. Carbon Nanotub.*, 2019, p. 1–19. <https://doi.org/10.5772/intechopen.86995>.
52. Ando Y., Zhao X. Synthesis of Carbon Nanotubes by Arc-Discharge Method. *New Diam Front Carbon Technol* 2006;16:123–37. <https://doi.org/10.7209/tanso.2006.347>.
53. Arora N., Sharma N.N. Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review. *Diam Relat Mater* 2014;50:135–50. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.10.001>.
54. Das R., Shahnavaaz Z., Ali M.E., Islam M.M., Abd Hamid S.B. Can We Optimize Arc Discharge and Laser Ablation for Well-Controlled Carbon Nanotube Synthesis? *Nanoscale Res Lett* 2016;11. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1730-0>.
55. Guo T., Nikolaev P., Thess A., Colbert D.T., Smalley R.E. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chem. Phys. Lett.* 1995;243:49.
56. Arepalli S. Laser ablation process for single-walled carbon nanotube production. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2004;4:317–25. <https://doi.org/10.1166/jnn.2004.072>.

57. Мальцев В.А., Нерушев О.А., Новопашин С.А. Патент RU 2414418 Способ получения водорода и углеродных нанотрубок из углеводородного газа, 2008.
58. Mubarak N.M., Abdullah E.C., Jayakumar N.S., Sahu J.N. An overview on methods for the production of carbon nanotubes. *J. Ind. Eng. Chem.* 2014;20:1186–97. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.09.001>.
59. De Jong K.P., Geus J.W. Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications. *Catal. Rev. – Sci. Eng.* 2000;42:481–510. <https://doi.org/10.1081/CR-100101954>.
60. Eatemadi A., Daraee H., Karimkhanloo H., Kouhi M., Zarghami N., Akbarzadeh A., et al. Carbon nanotubes: Properties, synthesis, purification, and medical applications. *Nanoscale. Res. Lett.* 2014;9. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-393>.
61. Dupuis A.C. The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes-a review. *Prog. Mater. Sci.* 2005;50:929–61. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.04.003>.
62. Pham-Huu C., Vieira R., Louis B., Carvalho A., Amadou J., Dintzer T., et al. About the octopus-like growth mechanism of carbon nanofibers over graphite supported nickel catalyst. *J. Catal.* 2006;240:194–202. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.03.017>.
63. Awadallah A.E., Mostafa M.S., Aboul-enein A.A., Hanafi S.A. Hydrogen production via methane decomposition over $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ binary oxides supported Ni catalysts: Effect of Ti content on the catalytic efficiency. *FUEL* 2014;129:68–77. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.03.047>.
64. Kanzow H., Ding A. Formation mechanism of single-wall carbon nanotubes on liquid-metal particles 1999;60:180–6.
65. Ermakova M.A., Ermakov D.Y., Chuvilin A.L., Kuvshinov G.G. Decomposition of methane over iron catalysts at the range of moderate temperatures: The influence of structure of the catalytic systems and the reaction conditions on the yield of carbon and morphology of carbon filaments. *J. Catal.* 2001;201:183–97. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3243>.
66. Sacco A., Thacker P., Chang T.N., Chiang A.T.S. The initiation and growth of filamentous carbon from α -iron in H_2 , CH_4 , H_2O , CO_2 , and CO gas mixtures. *J. Catal.* 1984;85:224–36. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90125-8](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90125-8).

67. Dasgupta K., Joshi J.B., Banerjee S. Fluidized bed synthesis of carbon nanotubes – A review. *Chem. Eng. J.* 2011;171:841–69. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.038>.
68. Baird T., Fryer J.R., Grant B. Carbon formation on iron and nickel foils by hydrocarbon pyrolysis-reactions at 700°C. *Carbon* N. Y. 1974;12:591–602. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(74\)90060-8](https://doi.org/10.1016/0008-6223(74)90060-8).
69. Li Y., Li D., Wang G. Methane decomposition to CO_x-free hydrogen and nano-carbon material on group 8-10 base metal catalysts: A review. *Catal. Today* 2011;162:1–48. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.12.042>.
70. Buyanov R.A., Chesnokov V.V., Afanas'ev A.D. Mechanism of the growth of filament carbon on catalysts. *Kinet Catal* 1979;20:166–9.
71. Alstrup I. A new model explaining carbon filament growth on nickel, iron, and Ni-Cu alloy catalysts. *J. Catal.* 1988;109:241–51.
72. Mo Y.H., Kibria A.K.M.F., Nahm K.S. The growth mechanism of carbon nanotubes from thermal cracking of acetylene over nickel catalyst supported on alumina. *Synth. Met.* 2001;122:443–7. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(00\)00565-8](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(00)00565-8).
73. Kuznetsov V.L., Usoltseva A.N., Chuvilin A.L., Obraztsova E.D. Thermodynamic analysis of nucleation of carbon deposits on metal particles and its implications for the growth of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B.* 2001;64:1–7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.235401>.
74. Кузнецов В.Л., Усольцева А.Н., Бутенко Ю.В.. Механизм образования углеродных отложений на поверхности металлических катализаторов: I. Термодинамический анализ стадии зародыше образования. *Кинетика и Катализ* 2003;44:791–800.
75. Кузнецов В.Л., Усольцева А.Н., Мазов И.Н. Общие закономерности формирования углеродных наноструктур и нитевидных кристаллов карбида кремния на поверхности металлических катализаторов. *Рос. Хим. Журн.* 2004;48:37–45.
76. Li X., Zhang X., Ci L., Shah R., Wolfe C., Kar S., et al. Air-assisted growth of ultra-long carbon nanotube bundles. *Nanotechnology* 2008;19. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/45/455609>.

77. Ermakova M.A., Ermakov D.Y., Kaichev V.V., Kuvshinov G.G. Chemical properties of the surface of nanofibrous carbonaceous materials produced by catalytic methane decomposition. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2006;80:886–91. <https://doi.org/10.1134/S0036024406060082>.
78. An K.H., Jeon K.K., Moon J.M., Eum S.J., Yang C.W., Park G.S., et al. Transformation of singlewalled carbon nanotubes to multiwalled carbon nanotubes and onion-like structures by nitric acid treatment. *Synth. Met.* 2004;140:1–8. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(02\)01254-7](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(02)01254-7).
79. Cuervo M.R., Asedegbega-Nieto E., Díaz E., Vega A., Ordóñez S., Castillejos-López E., et al. Effect of carbon nanofiber functionalization on the adsorption properties of volatile organic compounds. *J. Chromatogr A.* 2008;1188:264–73. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.02.061>.
80. Bannov A.G., Varentsov V.K., Chukanov I.S., Gorodilova E.V., Kuvshinov G.G. Comparative analysis of methods of oxidative modification of carbon nanofibers. *Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces.* 2012;48:199–206. <https://doi.org/10.1134/S2070205112020037>.
81. Hou Y., Tang J., Zhang H., Qian C., Feng Y., Liu J. Functionalized few-walled carbon nanotubes for mechanical reinforcement of polymeric composites. *ACS Nano* 2009;3:1057–62. <https://doi.org/10.1021/nn9000512>.
82. Kuvshinov G.G., Chukanov I.S., Krutsky Y.L., Ochkov V.V., Zaikovskii V.I., Kuvshinov D.G. Changes in the properties of fibrous nanocarbons during high temperature heat treatment. *Carbon N. Y.* 2009;47:215–25. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.09.052>.
83. Ramos A., Cameán I., García A.B. Graphitization thermal treatment of carbon nanofibers. *Carbon N. Y.* 2013;59:2–32. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.03.031>.
84. Lau A.K-T., Hui D. The revolutionary creation of new advanced materials-carbon nanotube composites. *Compos Part. B.* 2002;10.1016/j.compositesb.2006.11.005. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2006.11.005>.
85. Murayama H., Maeda T. A novel form of filamentous graphite. *Nature* 1990;345:791–3. <https://doi.org/10.1038/345791a0>.
86. Guo X., Guo X., Zhi G., Wang Y., Jin G. Bundle-like carbon nanofibers grown from methane decomposition. *Carbon N. Y.* 2012;50:321–2.

<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.07.046>.

87. Li Y., Chen J., Ma Y., Zhao J., Qin Y., Chang L. Formation of bamboo-like nanocarbon and evidence for the quasi-liquid state of nanosized metal particles at moderate temperatures. *Chem Commun* 1999;3:1141–2. <https://doi.org/10.1039/a902281c>.

88. Li J., Gong Y., Chen C., Hou J., Yue L., Fu X., et al. Evolution of the Ni-Cu-SiO₂ catalyst for methane decomposition to prepare hydrogen. *Fusion Eng. Des.* 2017;125:593–602. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2017.05.040>.

89. Sadeq A., Fatesh A., Kasim S.O., Ibrahim A.A., Al-awadi A.S., Abasaheed A.E., et al. Catalytic methane decomposition over ZrO₂ supported iron catalysts: Effect of WO₃ and La₂O₃ addition on catalytic activity and stability. *Renew Energy* 2020. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.04.038>.

90. Takenaka S., Serizawa M., Otsuka K. Formation of filamentous carbons over supported Fe catalysts through methane decomposition. *J. Catal.* 2004;222:520–31. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.11.017>.

91. Wen Y., Shen Z. Synthesis of regular coiled carbon nanotubes by Ni-catalyzed pyrolysis of acetylene and a growth mechanism analysis. *Carbon N. Y.* 2001;39:2369–74. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00149-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00149-X).

92. Kuvshinov G.G. Environmentally sound nontraditional processing of hydrocarbon energy carriers to produce and use hydrogen. *Proc. Third Int. Conf. New Energy Syst. Conversions*, Sept., Kazan, Russia: 1997, p. 47–51.

93. Kuvshinov G.G., Mogilnykh Y.I., Kuvshinov D.G., Yermakov D.Y., Yermakova M.A., Salanov A.N., et al. Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition. *Carbon N. Y.* 1999;37:1239–46. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00320-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00320-0).

94. Tanaka A., Yoon S.H., Mochida I. Preparation of highly crystalline nanofibers on Fe and Fe-Ni catalysts with a variety of graphene plane alignments. *Carbon N Y* 2004;42:591–7. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.12.067>.

95. Kim Y-A., Hayashi T., Naokawa S., Yanagisawa T., Endo M. Comparative study of herringbone and stacked-cup carbon nanofibers. *Carbon N. Y.* 2005;43:3005–8. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.06.037>.

96. Kim Y.A., Hayashi T., Fukai Y., Endo M., Yanagisawa T. Microstructural change of cup-stacked carbon nanofiber by post-treatment. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2002;387. <https://doi.org/10.1080/10587250290113718>.
97. Reshetenko T.V., Avdeeva L.B., Ismagilov Z.R., Pushkarev V.V., Cherepanova S.V., Chuvilin A.L., et al. Catalytic filamentous carbon: Structural and textural properties. *Carbon N. Y.* 2003;41:1605–15. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00115-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00115-5).
98. Pinheiro P., Schouler M.C., Gadelle P., Mermoux M., Dooryhee E. Effect of hydrogen on the orientation of carbon layers in deposits from the carbon monoxide disproportionation reaction over Co/Al₂O₃ catalysts. *Carbon N. Y.* 2000;38:1469–79. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00002-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00002-6).
99. Duan X., Ji J., Qian G., Zhou X., Chen D. Recent advances in synthesis of reshaped Fe and Ni particles at the tips of carbon nanofibers and their catalytic applications. *Catal. Today.* 2015;249:2–11. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.11.018>.
100. Zhou J.H., Sui Z.J., Li P., Chen D., Dai Y.C., Yuan W.K. Structural characterization of carbon nanofibers formed from different carbon-containing gases. *Carbon N. Y.* 2006;44:3255–62. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.06.028>.
101. Corrias M., Serp P., Kalck P., Dechambre G., Lacout J.L., Castiglioni C. High purity multiwalled carbon nanotubes under high pressure and high temperature. *Carbon N. Y.* 2003;41:2361–7.
102. Авдеева Л.Б., Гончарова О.В., Кувшинов Г.Г., Лихолобов В.А., Пармон В.Н.. Патент RU 2064889. Способ получения водорода и углеродного материала, 1993.
103. Wei B.Q., Vajtai R., Ajayan P.M. Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* 2001;79:1172–1174. <https://doi.org/10.1063/1.1396632>.
104. Mizuno K., Ishii J., Kishida H., Hayamizu Y., Yasuda S., Futaba D.N., et al. A black body absorber from vertically aligned single-walled carbon nanotubes. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2009;106:6044–7. <https://doi.org/10.1073/pnas.0900155106>.
105. Reynaud O., Nasibulin A.G., Anisimov A.S., Anoshkin I.V., Jiang H.,

Kauppinen E.I. Aerosol feeding of catalyst precursor for CNT synthesis and highly conductive and transparent film fabrication. *Chem. Eng. J.* 2014;255:134–40. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.082>.

106. Peng B., Locascio M., Zapol P., Li S., Mielke S.L., Schatz G.C., et al. Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements. *Nat. Nanotechnol* 2008;3:626–31.

107. Pop E., Mann D., Wang Q., Goodson K., Dai H. Thermal Conductance of an Individual SWCNTs above RT. *Nano Lett.* 2006;6:96–100. <https://doi.org/10.1021/nl052145f>.

108. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства. *Успехи Физических Наук* 2002;172:401–38.

109. Smith S.C., Rodrigues D.F. Carbon-based nanomaterials for removal of chemical and biological contaminants from water: A review of mechanisms and applications. *Carbon N. Y.* 2015;91:122–43. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.04.043>.

110. Ермакова М.А., Ермаков Д.Ю., Каичев В.В., Кувшинов Г.Г. Исследование химических свойств поверхности нановолокнистых углеродных материалов, получаемых каталитическим разложением метана. *Журнал Физической Химии* 2006;80:1015–21.

111. Yan Y., Miao J., Yang Z., Xiao F.X., Yang H. Bin., Liu B., et al. Carbon nanotube catalysts: Recent advances in synthesis, characterization and applications. *Chem. Soc. Rev.* 2015;44:3295–346. <https://doi.org/10.1039/c4cs00492b>.

112. Li J., Ye Q., Cassell A., Ng H.T., Stevens R., Han J., et al. Bottom-up approach for carbon nanotube interconnects. *Appl. Phys. Lett.* 2003;82:2491–3. <https://doi.org/10.1063/1.1566791>.

113. Robertson J. Growth of nanotubes for electronics. Review. *Mater Today* 2007;10:36–43. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(06\)71790-4](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(06)71790-4).

114. Vollebregt S., Ishihara R. The direct growth of carbon nanotubes as vertical interconnects in 3D integrated circuits. *Carbon N. Y.* 2016;96:332–8. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.09.071>.

115. Wu Z., Chen Z., Du X., Logan J.M., Sippel J., Nikolou M., et al.

Transparent, conductive carbon nanotube films. *Science* 2004;305:1273–6. <https://doi.org/10.1126/science.1101243>.

116. Majeed N., Panigrahi K.C.S., Behari L., John R., Panigrahy M. Application of carbon nanomaterials in plant biotechnology. *Mater. Today Proc.* 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.618>.

117. An K.H., Kim W.S., Park Y.S., Jeong H.J., Choi Y.C., Moon J.M., et al. Supercapacitors using singlewalled carbon nanotube electrodes. *AIP Conf Proc* 2001;590:241–4. <https://doi.org/10.1063/1.1420099>.

118. Zhao Y., Wei J., Vajtai R., Ajayan P.M., Barrera E.V. Iodine doped carbon nanotube cables exceeding specific electrical conductivity of metals. *Sci. Rep* 2011;1:1–5. <https://doi.org/10.1038/srep00083>.

119. Terrones J., Windle A.H., Elliott J.A. The electro-structural behaviour of yarn-like carbon nanotube fibres immersed in organic liquids. *Sci. Technol. Adv Mater* (Journal Homepage <http://www.tandfonline.com/loi/tsta20>) 2014;15:1–10. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/15/5/055008>.

120. Wallnöfer E., Perchthaler M., Hacker V., Squadrito G. Optimisation of carbon nanofiber based electrodes for polymer electrolyte membrane fuel cells prepared by a sedimentation method. *J. Power Sources* 2009;188:192–8. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.052>.

121. Сауров А.Н., Галперин В.А., Павлов А.А., Благоев Е.В., Шаман Ю.П., Шаманаев А.А., et al. Патент RU 2504746 Способ изготовления датчика давления, содержащего углеродные нанотрубки, 2012.

122. Rand E., Periyakaruppan A., Tanaka Z., Zhang D.A., Marsh M.P., Andrews R.J., et al. A carbon nanofiber based biosensor for simultaneous detection of dopamine and serotonin in the presence of ascorbic acid. *Biosens Bioelectron* 2013;42:434–8. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2012.10.080>.

123. Szot-Karpińska K., Leśniewski A., Jönsson-Niedziółka M., Marken F., Niedziółka-Jönsson J. Electrodes modified with bacteriophages and carbon nanofibres for cysteine detection. *Sensors Actuators, B Chem* 2019;287:78–85. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.01.148>.

124. Gupta R.K., Periyakaruppan A., Meyyappan M., Koehne J.E. Label-free detection of C-reactive protein using a carbon nanofiber based biosensor. *Biosens Bioelectron* 2014;59:112–9. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.03.027>.
125. Yeo-Heung Y., Miskin A., Kang P., Jain S., Narasimhadevara S., Hurd D., et al. Carbon nanofiber hybrid actuators: Part II - Solid electrolyte-based. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 2006;17:191–7. <https://doi.org/10.1177/1045389X06057531>.
126. Bessel C.A., Laubernds K., Rodriguez N.M., Baker R.T.K. Graphite nanofibers as an electrode for fuel cell applications. *J. Phys. Chem. B.* 2001;105:1121–2. <https://doi.org/10.1021/jp003280d>.
127. Su D.S., Centi G. A perspective on carbon materials for future energy application. *J. Energy Chem.* 2013;22:151–73. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(13\)60022-4](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(13)60022-4).
128. Pham-Huu C., Keller N., Ehret G., Ledoux M.J. The first preparation of silicon carbide nanotubes by shape memory synthesis and their catalytic potential. *J. Catal.* 2001;200:400–10. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3216>.
129. Кувшинов Г.Г., Крутский Ю.Л., Оришич А.М., Чуканов И.С., Варфоломеева А.С., Афонин Ю.В., et al. Морфология карбида кремния, синтезированного из смеси нановолокнистого углерода и ксерогеля при лазерной абляции. *Российские Нанотехнологии* 2012;7:12–6.
130. Breuer O., Sundararaj U. Big returns from small fibers: A review of polymer/carbon nanotube composites. *Polym Compos* 2004;25:630–45. <https://doi.org/10.1002/pc.20058>.
131. Al-Saleh M.H., Sundararaj U. A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites. *Carbon N. Y.* 2009;47:2–22. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.09.039>.
132. Tibbetts G.G., Lake M.L., Strong K.L., Rice B.P. A review of the fabrication and properties of vapor-grown carbon nanofiber/polymer composites. *Compos. Sci. Technol.* 2007;67:1709–18. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.06.015>.
133. Фенелонов В.Б., Авдеева Л.Б., Жейвот В.И., Оккель Л.Г., Гончарова О.В., Пимнева Л.Г. Текстура и адсорбционные свойства волокнистого углерода,

получаемого разложением углеродсодержащих газов на металлических катализаторах. *Кинетика и Катализ* 1993;34:545–9.

134. Ihsanullah, Abbas A., Al-Amer A.M., Laoui T., Al-Marri M.J., Nasser M.S., et al. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. *Sep. Purif. Technol.* 2016;157:141–61. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.11.039>.

135. Serp P., Corrias M., Kalck P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. *Appl. Catal. A. Gen.* 2003;253:337–58. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00549-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00549-0).

136. Шинкарев В.В., Кувшинов Г.Г. Нановолокнистый углерод как катализатор окисления сероводорода в серу. РХТУ им. Д.М.: Lap Lambert Academic Publishing; 2013.

137. Asedegbega-Nieto E., Bachiller-Baeza B., Kuvshinov D.G., García-García F.R., Chukanov E., Kuvshinov G.G., et al. Effect of the carbon support nano-structures on the performance of Ru catalysts in the hydrogenation of paracetamol. *Carbon* N. Y. 2008;46. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.03.013>.

138. Netskina O.V., Komova O.V., Tayban E.S., Oderova G.V., Mukha S.A., Kuvshinov G.G., et al. The influence of acid treatment of carbon nanofibers on the activity of palladium catalysts in the liquid-phase hydrodechlorination of dichlorobenzene. *Appl. Catal. A. Gen.* 2013;467:386–93. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.07.046>.

139. Kovalenko G.A., Kuznetsova E.V., Mogilnykh Y.I., Andreeva I.S., Kuvshinov D.G., Rudina N.A. Catalytic filamentous carbons for immobilization of biologically active substances and non-growing bacterial cells. *Carbon* N. Y. 2001;39:1033–43. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00216-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00216-5).

140. Endo M., Hayashi T., Kim Y.A. Large-scale production of carbon nanotubes and their applications. *Pure. Appl. Chem.* 2006;78:1703–13. <https://doi.org/10.1351/pac200678091703>.

141. Раков Э.Г. Состояние производства углеродных нанотрубок и нановолокон. *Российские Нанотехнологии* 2008;3:89–94.

142. Nanotechnology Company Directory. <https://www.nsti.org/directory/> n.d.

143. Kuvshinov G.G., Avdeeva L.B., Goncharova O.V., Mogilnykh Y.I.

Peculiarities of the Process of Producing of Carbon Materials of Fibrous Structure and Hydrogen by Hydrocarbon Decomposition in Instatic Catalyst Bed Reactor. Proc. Achema-94, Frankfurt-am-Main, Frankfurt-Am-Main: 1994, p. 9.6.

144. Кувшинов Г.Г., Авдеева Л.Б., Заварухин С.Г., Кувшинов Д.Г., Лихолобов В.А., Могильных Ю.И. Экологически чистый процесс переработки попутных газов с получением новых углеродных материалов и водорода (доклад С-54). 2-я Международная конференция по химии нефти. 27-30 сентября, Томск, РФ: 1994, p. 168.

145. Kuvshinov G.G., Mogilnykh Y.I., Kuvshinov D.G., Zavarukhin S.G., Parmon V.N. New ecologically sound technology to produce hydrogen and new carbon material via low temperature catalytic pyrolysis. Proc. 11th World Hydrog. Energy Conf. 23-28 June., Stuttgart, Germany: 1996, p. 655–60.

146. Steinfeld A., Kirillov V.A., Kuvshinov G.G., Mogilnykh Y.I., Reller A. Production of filamentous carbon and hydrogen by solarthermal catalytic cracking of methane. Chem. Eng. Sci. 1997;52:3599–603.

147. Parmon V.N., Kuvshinov G.G., Sadykov V.A., Sobyenin V.A. New catalysts and catalytic processes to produce hydrogen and syngas from natural gas and other light hydrocarbons. Stud. Surf. Sci. Catal. 1998;119:677–84. [https://doi.org/10.1016/S0140-6701\(99\)91034-2](https://doi.org/10.1016/S0140-6701(99)91034-2).

148. Kuvshinov G.G., Mogilnykh Y.I., Kuvshinov D.G. Kinetics of carbon formation from $\text{CH}_4\text{-H}_2$ mixtures over a nickel containing catalyst. Catal Today 1998;42:357–60. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00115-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00115-1).

149. Кувшинов Г.Г., Заварухин С.Г., Могильных Ю.И., Кувшинов Д.Г. Реализация процесса получения гранулированного каталитического волокнистого углерода в масштабе пилотного реактора. Химическая Промышленность 1998:48–53.

150. Кувшинов Д.Г. Разработка процесса каталитической переработки углеводородных газов с получением филаментарного углерода и водорода (автореф. дисс.). УГНТУ, УФА, 2000.

151. Karim G.A., Wierzba I., Al-Alousi Y. Methane-hydrogen mixtures as fuels.

Int. J. Hydrogen Energy 1996;21:625–31. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(95\)00134-4](https://doi.org/10.1016/0360-3199(95)00134-4).

152. Кувшинов Г.Г., Попов М.В., Соловьев Е.А., Арзуманян А.И., Пешков Г.А. Нетрадиционный процесс получения водородсодержащих топливных смесей для двигателей внутреннего сгорания. Eur. Res. 2012;36:2102–13.

153. Kuvshinov D.G., Kurmashov P.B., Bannov A.G., Popov M.V., Kuvshinov G.G. Synthesis of Ni-based catalysts by hexamethylenetetramine-nitrates solution combustion method for co-production of hydrogen and nanofibrous carbon from methane. Int. J. Hydrogen Energy 2019;44:16271–86. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.179>.

154. Ahmed S., Aitani A., Rahman F., Al-Dawood A., Al-Muhaish F. Decomposition of hydrocarbons to hydrogen and carbon. Appl. Catal. A. Gen. 2009;359:1–24. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.02.038>.

155. Amin A.M., Croiset E., Epling W. Review of methane catalytic cracking for hydrogen production. Int. J. Hydrogen Energy 2011;36:2904–35. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.11.035>.

156. Ashik U.P.M., Wan Daud W.M.A., Abbas H.F. Production of greenhouse gas free hydrogen by thermocatalytic decomposition of methane - A review. Renew Sustain Energy Rev. 2015;44:221–56. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.12.025>.

157. Kuvshinov G.G., Popov M.V., Tonkodubov S.E., Kuvshinov D.G. Effect of pressure on the efficiency of nickel and nickel-copper catalysts in decomposition of methane. Russ. J. Appl. Chem. 2016;89. <https://doi.org/10.1134/S1070427216110070>.

158. Кувшинов Г.Г., Попов М.В., Тонкодубов С.Е., Кувшинов Д.Г. Влияние давления на эффективность никелевых и никель-медных катализаторов в процессе разложения метана. Журнал Прикладной Химии 2016;89:1407–16.

159. Torres D., Pinilla J.L., Suelves I. Screening of Ni-Cu bimetallic catalysts for hydrogen and carbon nanofilaments production via catalytic decomposition of methane. Appl. Catal. A. Gen. 2018;559:10–9. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.04.011>.

160. Nikolaidis P., Poullikkas A. A comparative overview of hydrogen production processes. Renew Sustain Energy Rev. 2017;67.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.044>.

161. Muradov N.Z. How to produce hydrogen from fossil fuels without CO₂ emission. *Int. J. Hydrogen Energy* 1993;18:211–5.

162. Nasibulin A.G., Pikhitsa P.V., Jiang H., Kauppinen E.I. Correlation between catalyst particle and single-walled carbon nanotube diameters. *Carbon N. Y.* 2005;43:2251–7. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.03.048>.

163. Ci L., Li Y., Wei B., Liang J., Xu C., Wu D. Preparation of carbon nanofibers by the floating catalyst method. *Carbon N. Y.* 2000;38:1933–7. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00030-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00030-0).

164. Endo M., Kim Y.A., Takeda T., Hong S.H., Matusita T., Hayashi T., et al. Structural characterization of carbon nanofibers obtained by hydrocarbon pyrolysis. *Carbon N. Y.* 2001;39:2003–10. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00019-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00019-7).

165. Huang J., Zhang X., Zhou L., You T. Simultaneous electrochemical determination of dihydroxybenzene isomers using electrospun nitrogen-doped carbon nanofiber film electrode. *Sensors Actuators B. Chem.* 2016;224:568–76. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.10.102>.

166. Morançais A., Caussat B., Kihn Y., Kalck P., Plee D., Gaillard P., et al. A parametric study of the large scale production of multi-walled carbon nanotubes by fluidized bed catalytic chemical vapor deposition. *Carbon N. Y.* 2007;45:624–35. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.10.009>.

167. Martin-Gullon I., Vera J., Conesa J.A., González J.L., Merino C. Differences between carbon nanofibers produced using Fe and Ni catalysts in a floating catalyst reactor. *Carbon N. Y.* 2006;44:1572–80. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.12.027>.

168. Conroy D., Moysala A., Cardoso S., Windle A., Davidson J. Carbon nanotube reactor: Ferrocene decomposition, iron particle growth, nanotube aggregation and scale-up. *Chem. Eng. Sci.* 2010;65:2965–77. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.01.019>.

169. Sun Y., Gu C.Z., Liu W., Jin Z.S. Carbon nanotubes synthesized by CVD method on Au/Ni films and the field emission properties. *Diam Relat Mater.*

2004;13:1187–90. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2003.12.021>.

170. Chen D., Christensen K., Ochoafernandez E., Yu Z., Totdal B., Latorre N., et al. Synthesis of carbon nanofibers: effects of Ni crystal size during methane decomposition. *J. Catal.* 2005;229:82–96. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.10.017>.

171. Кувшинов Г.Г., Ермаков Д.Ю., Ермакова М.А. Патент RU 2126718, С1. Способ приготовления катализаторов, 1997.

172. Ermakova M.A., Ermakov D.Y., Kuvshinov G.G., Plyasova L.M. New nickel catalysts for the formation of filamentous carbon in the reaction of methane decomposition. *J. Catal.* 1999;187:77–84.

173. Awadallah A.E., Yonis M.M., Yonis M.M. Effect of structural promoters on the catalytic performance of cobalt-based catalysts during natural gas decomposition to hydrogen and carbon nanotubes. *Fullerenes, Nanotub Carbon Nanostructures* 2016;24:181–9. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2015.1132206>.

174. Ashik U.P.M., Wan Daud W.M.A., Hayashi Jichiro. A review on methane transformation to hydrogen and nanocarbon: Relevance of catalyst characteristics and experimental parameters on yield. *Renew Sustain Energy Rev.* 2017;76:743–67. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.088>.

175. Rastegarpanah A., Rezaei M., Meshkani F., Zhang K., Zhao X., Zhaod X., et al. Mesoporous Ni/MeO_x (Me=Al, Mg, Ti, and Si): Highly efficient catalysts in the decomposition of methane for hydrogen production. *Appl. Surf. Sci.* 2019;478:581–93. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.009>.

176. Гончарова О.В., Авдеева Л.Б., Кувшинов Г.Г., Лихолобов В.А., Пармон В.Н. Патент RU 2064831. Катализатор разложения углеводородов на водород и углеродный материал и способ его получения, 1994.

177. Rastegarpanah A., Meshkani F., Rezaei M. CO_x-free hydrogen and carbon nano fibers production by thermocatalytic decomposition of methane over mesoporous MgO–Al₂O₃ nanopowder-supported nickel catalysts. *Fuel Process Technol* 2017;167:250–62. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.07.010>.

178. Kuvshinov G.G., Kuvshinov D.G., Glushenkov A.M. The Influence of Inert Impurities on the Catalyst Lifetime and Properties of Nanofibrous Carbon

Produced by Utilization of Diluted Hydrocarbon Gases. *Chem. Sustain Dev.* 2003;11:135–40.

179. Wang H.Y., Lua A.C. Methane decomposition using Ni-Cu alloy nanoparticle catalysts and catalyst deactivation studies. *Chem. Eng. J.* 2015;262:1077–89. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.10.063>.

180. Ermakova M.A., Ermakov D.Y., Plyasova L.M., Kuvshinov G.G.. XRD studies of evolution of catalytic nickel nanoparticles during synthesis of filamentous carbon from methane. *Catal. Letters.* 1999;62:93–7.

181. Ermakova M.A., Ermakov D.Y., Kuvshinov G.G. Effective catalysts for direct cracking of methane to produce hydrogen and filamentous carbon. Part I. Nickel catalysts. *Appl. Catal. A. Gen.* 2000;201:61–70. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00433-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00433-6).

182. Takenaka S., Kobayashi S., Ogihara H., Otsuka K. Ni/SiO₂ catalyst effective for methane decomposition into hydrogen and carbon nanofiber. *J. Catal.* 2003;217:79–87. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.05.049>.

183. Pinilla J.L., Suelves I., Lázaro M.J., Moliner R., Palacios J.M. Influence of nickel crystal domain size on the behaviour of Ni and NiCu catalysts for the methane decomposition reaction. *Appl. Catal. A. Gen.* 2009;363:199–207. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.05.009>.

184. Wang H.Y., Lua A.C. Development of metallic nickel nanoparticle catalyst for the decomposition of methane into hydrogen and carbon nanofibers. *J. Phys. Chem. C.* 2012;116:26765–75. <https://doi.org/10.1021/jp306519t>.

185. Chai S-P., Mohamed A.R. Catalyzed Decomposition of Methane into CO_x-free Hydrogen and Filamentous Carbons over NiO-CuO/SiO₂: Effect of NiO-CuO Loadings. *Int. J. Chem. React. Eng.* 2010;8:1–13.

186. Wang H., Baker R.T.K. Decomposition of Methane over a Ni-Cu-MgO Catalyst to Produce Hydrogen and Carbon Nanofibers. *J. Phys. Chem. B* 2004;108:20273–7. <https://doi.org/10.1021/jp040496x>.

187. Reshetenko T.V., Avdeeva L.B., Ismagilov Z.R., Chuvilin A.L., Ushakov V.A. Carbon capacious Ni-Cu-Al₂O₃ catalysts for high-temperature methane

decomposition. *Appl. Catal. A. Gen.* 2003;247:51–63. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00080-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00080-2).

188. Avdeeva L.B., Reshetenko T.V., Fenelonov V.B., Chuvilin A.L., Ismagilov Z.R. Gasification behavior of catalytic filamentous carbon. *Carbon N. Y.* 2004;42:2501–7. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.05.049>.

189. Reshetenko T.V., Avdeeva L.B., Ushakov V.A., Moroz E.M., Shmakov A.N., Kriventsov V.V., et al. Coprecipitated iron-containing catalysts (Fe-Al₂O₃, Fe-Co-Al₂O₃, Fe-Ni-Al₂O₃) for methane decomposition at moderate temperatures: Part II. Evolution of the catalysts in reaction. *Appl. Catal. A. Gen.* 2004;270:87–99. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.04.026>.

190. Hazra M., Croiset E., Hudgins R.R., Silveston P.L., Elkamel A. Experimental investigation of the catalytic cracking of methane over a supported Ni catalyst. *Can. J. Chem. Eng.* 2009;87:99–105. <https://doi.org/10.1002/cjce.20087>.

191. Takenaka S., Shigeta Y., Tanabe E., Otsuka K. Methane decomposition into hydrogen and carbon nanofibers over supported Pd–Ni catalysts. *J. Catal.* 2003;220:468–77. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00244-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00244-6).

192. Chai S.P., Zein S.H.S., Mohamed A.R. The effect of reduction temperature on Co-Mo/Al₂O₃ catalysts for carbon nanotubes formation. *Appl. Catal. A. Gen.* 2007;326:173–9. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.04.020>.

193. Shen Y., Lua A.C. Sol-gel synthesis of titanium oxide supported nickel catalysts for hydrogen and carbon production by methane decomposition. *J. Power Sources* 2015;280:467–75. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.057>.

194. Su M., Zheng B., Liu J. A scalable CVD method for the synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity. *Chem. Phys. Lett.* 2000;322:321–6. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)00422-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00422-X).

195. Chesnokov V.V., Chichkan A.S. Production of hydrogen by methane catalytic decomposition over Ni–Cu–Fe/Al₂O₃ catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy* 2009;34:2979–85. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.01.074>.

196. Hadke S., Kalimila M.T., Rathkanthiwar S., Gour S., Sonkusare R., Ballal A. Role of fuel and fuel-to-oxidizer ratio in combustion synthesis of nano-crystalline

nickel oxide powders. *Ceram Int.* 2015;41:14949–57.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.037>.

197. Pinheiro J.P., Schouler M.C., Gadelle P. Nanotubes and nanofilaments from carbon monoxide disproportionation over Co/MgO catalysts: I. Growth versus catalyst state. *Carbon N. Y.* 2003;41:2949–59. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00410-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00410-X).

198. Dinka P., Mukasayan A. In situ preparation of Oxide-based Supported Catalysts by Solution Combustion Synthesis. *J. Phys. Chem. B.* 2005;109:21627–33.

199. Mansurov Z.A., Smagulova G.T., Mansurov N.B., Lesbayev B.T., Prikhod'ko N.G., Mironenko A.V., et al. Synthesis of carbon nanotubes on catalysts prepared by solution combustion on glass-fibers. *Proceeding Eur. Combust. Meet. Budapest, 2015*, p. 117–8.

200. Kumar A., Mukasyan A.S., Wolf E.E. Combustion synthesis of Ni, Fe and Cu multi-component catalysts for hydrogen production from ethanol reforming. *Appl. Catal. A. Gen.* 2011;401:20–8. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.04.038>.

201. Awadallah A.E., Aboul-Enein A.A., Aboul-Gheit A.K. Various nickel doping in commercial Ni-Mo/Al₂O₃ as catalysts for natural gas decomposition to CO_x-free hydrogen production. *Renew Energy* 2013;57:671–8. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.02.024>.

202. Kingsley J.J., Patil K.C. Novel combustion process for the synthesis of fine particle α -alumina and related oxide materials. *Mater. Lett.* 1988;6:427–32.

203. Mukasyan A.S., Epstein P., Dinka P. Solution combustion synthesis of nanomaterials. *Proc. Combust. Inst.* 2007;31 II:1789–95. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.07.052>.

204. Patil K.C., Hegde M.S., Tanu R., Aruna S.T. *Chemistry of Nanocrystalline oxide materials: combustion synthesis, properties and applications*. Singapore: World Scientific pub Co Inc; 2008.

205. Nersisyan H.H., Lee J.H., Ding J.R., Kim K.S., Manukyan K.V., Mukasyan A.S. Combustion synthesis of zero-, one-, two- and three-dimensional nanostructures: Current trends and future perspectives. *Prog. Energy Combust Sci.* 2017;63:79–118.

<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.07.002>.

206. Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Manukyan K.V. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials. *Chem. Rev.* 2016;116:14493–586. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>.

207. González-Cortés S.L., Imbert F.E. Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS). *Applied Catal. A. Gen.* 2013;452:117–31. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.11.024>.

208. Kumar A., Wolf E.E., Mukasyan A.S. Solution combustion synthesis of metal nanopowders: Nickel-Reaction pathways. *AIChE J.* 2011;57:2207–14. <https://doi.org/10.1002/aic>.

209. Pourgolmohammad B., Masoudpanah S.M., Aboutalebi M.R. Effects of the fuel type and fuel content on the specific surface area and magnetic properties of solution combusted CoFe_2O_4 nanoparticles. *Ceram. Int.* 2017;43:8262–8. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.158>.

210. Chick L.A., Pederson L.R., Maupin G., Bates J.L., Thomas L.E., Exarhos G.J. Glycine–Nitrate Combustion Synthesis of Oxide Ceramic Powders. *Mater Lett* 1990;10:6–12.

211. Prakash A.S., Khadar A.M.A., Patil K.C., Hegde M.S. Hexamethylenetetramine: A new fuel for solution combustion synthesis of complex metal oxides. *J. Mater. Synth. Process.* 2002;10:135–41. <https://doi.org/10.1023/A:1021986613158>.

212. Dumitrescu A.M., Samoila P.M., Nica V., Doroftei F., Iordan A.R., Palamaru M.N. Study of the chelating/fuel agents influence on NiFe_2O_4 samples with potential catalytic properties. *Powder Technol.* 2013;243:9–17. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.03.033>.

213. Samantaray S., Mishra B.G., Pradhan D.K., Hota G. Solution combustion synthesis and physicochemical characterization of $\text{ZrO}_2\text{-MoO}_3$ nanocomposite oxides prepared using different fuels. *Ceram. Int.* 2011;37:3101–8. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.05.047>.

214. Ткачев А.Г., Рыбкин С.В. Определение состава и метода получения

катализатора синтеза углеродных наноструктурных материалов. Вопросы Современной Науки и Практики, Университет им В.И. Вернадского 2007;2:166–74.

215. Chen P., Zhang H-B., Lin G-D., Hong Q., Tsai K.R. Growth of carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH₄ or CO on a Ni-MgO catalyst. Carbon N. Y. 1997;35:1495–501. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00100-0).

216. Раков Э.Г., Блинов С.Н., Иванов И.Г., Ракова Е.В., Дигуров Н.Г. Непрерывный процесс получения углеродных нановолокон. ЖПХ 2004;77:193–5.

217. Flahaut E., Laurent C., Peigney A. Catalytic CVD synthesis of double and triple-walled carbon nanotubes by the control of the catalyst preparation. Carbon N. Y. 2005;43:375–83. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.09.021>.

218. Qian J.X., Chen T.W., Enakonda L.R., Liu D. Bin, Mignani G., Basset J.M., et al. Methane decomposition to produce CO_x-free hydrogen and nano-carbon over metal catalysts: A review. Int. J. Hydrogen Energy 2020;45:7981–8001. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.052>.

219. Li Y., Chen J., Qin Y., Chang L. Simultaneous Production of Hydrogen and Nanocarbon from Decomposition of Methane on a Nickel-Based Catalyst. Energy and Fuels 2000;14:1188–94. <https://doi.org/10.1021/ef0000781>.

220. Wang G., Jin Y., Liu G., Li Y. Production of Hydrogen and Nanocarbon from Catalytic Decomposition of Methane over a Ni-Fe/Al₂O₃ Catalyst. Energy Fuels 2013;27:4448–4456. <https://doi.org/10.1021/ef3019707>.

221. Попов М.В., Шинкарев В.В., Брезгин П.И., Соловьев Е.А., Кувшинов Г.Г. Влияние давления на процесс получения водорода и нановолокнистого углерода каталитическим пиролизом метана на Ni-содержащих катализаторах. Кинетика и Катализ. 2013;54:507–12. <https://doi.org/10.7868/S0453881113040175>.

222. Qian W., Wei F., Wang Z., Liu T., Yu H., Luo G., et al. Production of carbon nanotubes in a packed bed and a fluidized bed. AIChE J. 2003;49:619–25. <https://doi.org/10.1002/aic.690490308>.

223. Varadan V.K., Xie J. Large-scale synthesis of multi-walled carbon nanotubes by microwave CVD. SMART Mater. Struct. 2002;11:610–6.

<https://doi.org/10.1088/0964-1726/11/4/318>.

224. Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы. производство, свойства, применение. Машиностро. Москва: 2008.

225. Ткачев А.Г. Разработка технологии и оборудования для промышленного производства наноструктурных углеродных материалов (автореф. докт. дисс.). 2008.

226. Кувшинов Г.Г., Могильных Ю.И., Авдеева Л.Б., Заварухин С.Г., Коротких В.Н., Кувшинов Д.Г., et al. Патент RU 2108287. Способ получения углеродного материала. <http://www.freepatent.ru/patents/2108287>, 1995.

227. Rakov E.G., Blinov S.N., Ivanov I.G., Rakova E.V., Digurov N.G. Continuous Process for Obtaining Carbon Nanofibers. *Russ. J. Appl. Chem.* 2004;77:187–191. <https://doi.org/10.1023/b:rjac.0000030347.08283.de>.

228. See C.H., Harris A.T. A Review of Carbon Nanotube Synthesis via Fluidized-Bed Chemical Vapor Deposition. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007;46:997–1012. <https://doi.org/10.1021/ie060955b>.

229. Danafar F., Fakhru'l-Razi A., Salleh M.A.M., Biak D.R.A. Fluidized bed catalytic chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes-A review. *Chem. Eng. J.* 2009;155:37–48. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.07.052>.

230. Hernadi K., Fonseca A., Nagy J.B., Bernaerts D., Lucas A.A. Fe-catalyzed carbon nanotube formation. *Carbon N. Y.* 1996;34:1249–57. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(96\)00074-7](https://doi.org/10.1016/0008-6223(96)00074-7).

231. Qian W.Z., Liu T., Wang Z., Wei F., Li Z., Luo G., et al. Production of hydrogen and carbon nanotubes from methane decomposition in a two-stage fluidized bed reactor. *Appl. Catal. A. Gen.* 2004;260:223–8. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.10.018>.

232. Wang Y., Wei F., Gu G., Yu H. Agglomerated carbon nanotubes and its mass production in a fluidized-bed reactor. *Phys. B. Condens Matter* 2002;323:327–9. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)01041-4](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)01041-4).

233. Hao Y., Qunfeng Z., Fei W., Weizhong Q., Guohua L. Agglomerated CNTs synthesized in a fluidized bed reactor: Agglomerate structure and formation

mechanism. *Carbon* N. Y. 2003;41:2855–63. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00425-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00425-1).

234. Liu B.C., Gao L.Z., Liang Q., Tang S.H., Qu M.Z., Yu Z.L. A study on carbon nanotubes prepared from catalytic decomposition of C_2H_2 or CH_4 over the pre-reduced $LaCoO_3$ perovskite precursor. *Catal. Letters*. 2001;71:225–8. <https://doi.org/10.1023/A:1009003221006>.

235. Corrias M., Caussat B., Ayrat A., Durand J., Kihn Y., Kalck P., et al. Carbon nanotubes produced by fluidized bed catalytic CVD: First approach of the process. *Chem. Eng. Sci.* 2003;58:4475–82. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(03\)00265-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(03)00265-3).

236. Torres D., De Llobet S., Pinilla J.L., Lázaro M.J., Suelves I., Moliner R. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane using a Fe-based catalyst in a fluidized bed reactor. *J. Nat. Gas. Chem.* 2012;21:367–73. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(11\)60378-2](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(11)60378-2).

237. Yao Wang, Fei Wei, Guohua Luo, Hao Yu G.G. The large-scale production of carbon nanotubes in a nano-agglomerate fluidized-bed reactor. *Chem. Phys. Lett.* 2002;364:568–572. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)01384-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01384-2).

238. Wei F., Zhang Q., Qian W.Z., Yu H., Wang Y., Luo G.H., et al. The mass production of carbon nanotubes using a nano-agglomerate fluidized bed reactor: A multiscale space-time analysis. *Powder Technol.* 2008;183:10–20. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2007.11.025>.

239. Wei F., Luo G.H., Wang Y., Li Z.F., Wang Z.W., Qian W.Z., et al. Patent No. CN 01118349.7 A Method and a Fluidized Bed Reactor for Continuous Production of CNTs, 2001.

240. Wei F., Wang Y., Luo G., Yu H., Li Z., Qian W., et al. Patent US 7563427 Continuous mass production of carbon nanotubes in a nano-agglomerate fluidized-bed and the reactor, 2009.

241. Son S., D.H. L., S.D. K., S.W. S.. Effect of Inert Particles on the Synthesis of Carbon Nanotubes in a Gas-Solid Fluidized Bed Reactor. *J. Ind. Eng. Chem.* 2007;13:257–64.

242. Qian W., Liu T, Wei F., Wang Z., Li Y. Enhanced production of carbon nanotubes: Combination of catalyst reduction and methane decomposition. *Appl. Catal. A. Gen.* 2004;258:121–4. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.08.017>.

243. Danafar F., Fakhru'l-Razi A., Mohd Salleh M.A., Awang Biak D.R. Influence of catalytic particle size on the performance of fluidized-bed chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotubes. *Chem. Eng. Res. Des.* 2011;89:214–23. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.05.004>.

244. See C.H., Harris A.T. A comparison of carbon nanotube synthesis in fixed and fluidised bed reactors. *Chem. Eng. J.* 2008;144:267–9. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.06.002>.

245. Pirard S.L., Pirard J-P., Bossuot C. Modeling of a Continuous Rotary Reactor for Carbon Nanotube Synthesis by Catalytic Chemical Vapor Deposition. *AIChE J.* 2009;55:675–86. <https://doi.org/10.1002/aic>.

246. Couteau E., Hernadi K., Seo J.W., Thiên-Nga L., Mikó C., Gaál R., et al. CVD synthesis of high-purity multiwalled carbon nanotubes using CaCO₃ catalyst support for large-scale production. *Chem. Phys. Lett.* 2003;378:9–17. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)01218-1](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)01218-1).

247. Seo J.W., Couteau E., Umek P., Hernadi K., Marcoux P., Lukić B., et al. Synthesis and manipulation of carbon nanotubes. *New. J. Phys.* 2003;5. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/5/1/120>.

248. Мележик А.В., Семенцов Ю.И., Янченко В.В.. Синтез тонких углеродных нанотрубок на соосаженных металлооксидных катализаторах. *Журнал Прикладной Химии* 2005;78:938–44.

249. Pinilla J.L., Utrilla R., Lázaro M.J., Suelves I., Moliner R., Palacios J.M. A novel rotary reactor configuration for simultaneous production of hydrogen and carbon nanofibers. *Int. J. Hydrogen Energy* 2009;34:8016–22. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.07.057>.

250. Ткачев А.Г., Золотухин И.В. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур. ТГТУ. М.: “Издательство Машиностроение-1”; 2007.

251. Корнеев А.Е., Соловьев Е.А., Петровский Э.А. Патент RU 185231. Реактор для переработки углеводов с получением водорода и нановолокнистого углерода, 2018.
252. Рыжков А.Ф., Жарков А.А. Виброкипящий и пульсирующий слой. In: Айнштейн В.Г., Баскаков А.П., editors. Псевдоожигение. Химия, М.: 1991, p. 275–309.
253. Росляков С.И., Ковалев Д.Ю., Рогачев А.С., Манукян Х., Мукасян А.С. Горение растворов: динамика фазообразования при синтезе высокопористого никеля. Доклады Академии Наук 2013;449:313–6.
254. Кнунянц И.Л., editor. Химическая энциклопедия т.1 himensiklopediya 1988_т.1_из 5т. Москва: Советская энциклопедия; 1988.
255. Никольский Б.П., editor. Справочник химика, т.1, 2-е изд. Химия. Москва: 1966.
256. Юрченко А.А., Бутенко А.Н., Лобойко В.А., Кобзев А.В. Анализ термодинамических характеристик способов восстановления никеля из вторичного сырья. Восточно-Европейский Журнал Передовых Технологий 2012;60:35–40.
257. Chemical Properties of Hexamethylenetetramine (CAS 100-97-0) <https://www.chemed.com/cid/14-126-6/Hexamethylenetetramine#ref-nist-webbook> n.d.
258. Khort A., Podbolotov K., Serrano-García R., Gun'ko Y.K. One-step solution combustion synthesis of pure Ni nanopowders with enhanced coercivity: The fuel effect. J. Solid. State Chem. 2017;253:270–6. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.05.043>.
259. Manukyan K.V., Cross A., Roslyakov S., Rouvimov S., Rogachev A.S., Wolf E.E., et al. Solution Combustion Synthesis of Nano-Crystalline Metallic Materials: Mechanistic Studies. J. Phys. Chem. C. 2013;117:24417–27. <https://doi.org/10.1021/jp408260m>.
260. Chernavskii P.A., Afanas P.V., Pankina G.V., Perov N.S. Formation of Co Nanoparticles in the Process of Thermal Decomposition of the Cobalt Complex with Hexamethylenetetramine $(\text{NO}_3)_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HMTA})_2 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$. Russ. J. Phys. Chem. A.

2008;82:2176–81. <https://doi.org/10.1134/S0036024408130049>.

261. Pudukudy M., Yaakob Z. Production of CO_x Free Hydrogen and Nanocarbon via Methane Decomposition Over Unsupported Porous Nickel and Iron Catalysts. *J. Clust. Sci.* 2017. <https://doi.org/10.1007/s10876-017-1173-5>.

262. Rastegarpanah A., Rezaei M., Meshkani F., Dai H., Arandiyan H. Thermocatalytic decomposition of methane over mesoporous Ni/xMgO·Al₂O₃ nanocatalysts. *Int. J. Hydrogen. Energy.* 2018;43:15112–23. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.057>.

263. Членов В.С., Михайлов Н.В. Виброкипящий слой. Наука. М.: 1972.

264. Чесноков В.В., Буянов Р.А., Молчанов В.В., Кувшинов Г.Г., Могильных Ю.И. Патент RU 2086502 Способ получения углеродного материала и водорода, 1994.

Приложение 1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2462293

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОВОЛОКНИСТОГО
УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА И ВОДОРОДА**

Патентообладатель(ли): *Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования "Новосибирский
государственный технический университет" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2011100755

Приоритет изобретения 12 января 2011 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Российской Федерации 27 сентября 2012 г.

Срок действия патента истекает 12 января 2031 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Б.П. Симонов

