

**Термодинамический анализ систем природный газ – каталитический металл в процессе высокотемпературного синтеза УНТ**

Горбунова В.А.

Белорусский национальный технический университет

Углеродные нанотрубки (УНТ) и нановолокна являются высокоперспективными материалами для ряда технических областей. В последние годы наиболее эффективным способом синтеза УНТ, в частности многостенных (МУНТ), стал пиролитический синтез из парообразных углеводородов, СО и спиртов, одним из видов которого является окислительный пиролиз, в частности с использованием плазмохимических реакторов (ПХР). Рост МУНТ обычно происходит по механизму карбидного цикла на каталитических частицах металлов подгруппы железа.

Цель исследования заключалась в определении корреляции между составом реагирующих смесей природного газа (ПГ) и воздуха и выходом целевого продукта – МУНТ, с использованием термодинамического анализа. Проанализированные опытные результаты по образованию МУНТ в ПХР показали, что в случае возрастания значения фактора эквивалентности  $\gamma$  (выражающего долю окислителя в смеси на входе в ПХР) в диапазоне от 3,5 до 9, при температуре каталитической стенки 1100–1300 К, доля МУНТ в получаемой саже растет в 2–3 раза. При этом также наблюдается прохождение массового выхода МУНТ через максимум (0,1–0,13 кг УНТ/час при  $\gamma = 6-7$ ). На основании термодинамических расчетов (с применением программы ТЕРРА, версия 5.3) для реагирующих смесей С–N–O–H–системы в равновесном и квазиравновесном приближениях (второе отвечает режиму быстрой закалки пирогаза в ПХР) установлено, что для равновесного случая температура максимума выхода общего конденсированного углерода С (к) (т.е. смеси графита и УНТ) находится в диапазоне 900–1300 К, при этом его расчетная концентрация находится в диапазоне 12–15 мол. %.

Расчетные концентрации каталитической фазы твердого  $\text{Fe}_3\text{C}$  (к) в области  $T = 900-1700$  К для смеси с составом, эквивалентным  $\gamma = 6-7$  и с 1,0 мас. % катализатора (сталь 12Х18Н10) находятся на уровне 0,0134–0,0135 моль/кг. Составы пирогаза для случая расчетных и опытных данных оказались достаточно близкими ( $\pm 10\%$ ). В итоге нами показано, что для данного метода пиролитического синтеза УНТ предпочтительны режимы с невысоким (соответствующим уровню  $\gamma = 6-7$ ) отношением расходов окислителя и сырья (т.е. ПГ) при  $1000 \leq T \leq 1500$  К. Этот уровень параметра  $\gamma$ , как найдено по термодинамическим данным, может быть обусловлен достигаемым тут оптимальным сочетанием концентраций СО,  $\text{CH}_4$  и С (к).