



(51) МПК  
*B01J 8/06* (2006.01)  
*B82B 3/00* (2006.01)  
*C01B 32/15* (2017.01)  
*B82Y 40/00* (2011.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

*C01B 32/15* (2018.05); *B82B 3/0019* (2018.05); *B82Y 40/00* (2018.05); *B01J 8/062* (2018.05); *B01J 8/065* (2018.05)

(21)(22) Заявка: 2017139513, 14.11.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
14.11.2017

Дата регистрации:  
28.08.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 14.11.2017

(45) Опубликовано: 28.08.2019 Бюл. № 25

Адрес для переписки:

127055, Москва, ГСП-4, Вадковский пер., 1,  
ФГБОУ ВО "МГТУ "СТАНКИН", УИС

(72) Автор(ы):

Красновский Александр Николаевич (BY),  
Кищук Петр Сергеевич (RU),  
Егоров Сергей Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Московский государственный  
технологический университет "СТАНКИН"  
(ФГБОУ ВО "МГТУ "СТАНКИН") (RU)

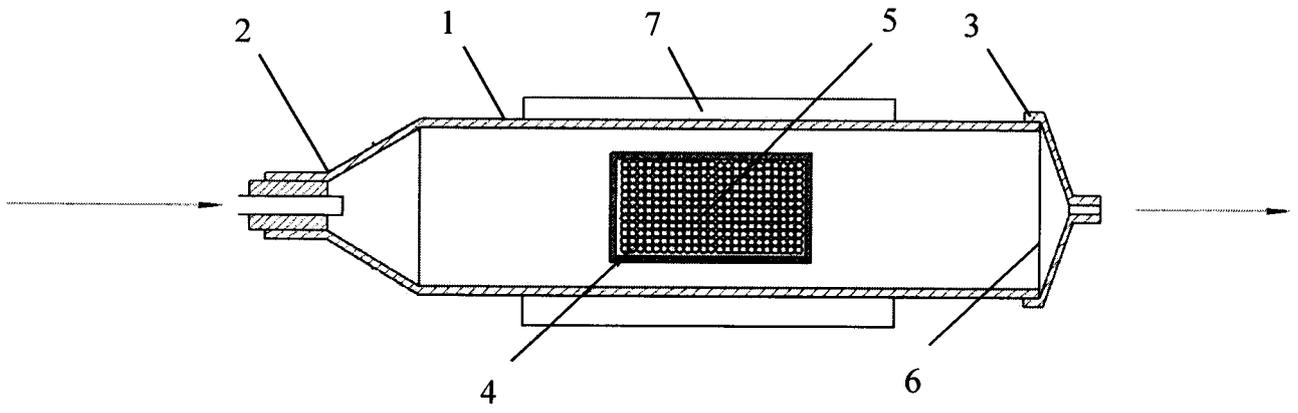
(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: КУДАШОВ А.Г. и др., Синтез и  
структура плёнок углеродных нанотрубок,  
ориентированных перпендикулярно подложке,  
Журнал технической физики, 2007, т. 77, вып.  
12, с.с. 96-98. RU 2338686 С1, 20.11.2008. WO  
2011/087526 А1, 21.07.2011. ТКАЧЁВ А.Г.,  
ЗОЛОТУХИН И.В., Аппаратура и методы  
синтеза твердотельных наноструктур, Москва,  
Машиностроение-1, 2007, (см. прод.)

(54) Реактор для получения углеродных наноматериалов газофазным химическим осаждением

(57) Реферат:

Полезная модель относится к технологическому оборудованию для получения углеродных наноматериалов методом газофазного химического осаждения с использованием паров этанола в токе водорода. В реакторе для получения углеродных наноматериалов газофазным химическим осаждением, выполненным в виде предназначенной для размещения в устройстве нагрева кварцевой трубки, снабженной по торцам

входным и выходным патрубками, по крайней мере один из которых выполнен съемным, кварцевая трубка выполнена с прямоугольным проходным сечением, оптимально кварцевую трубку выполнять со скругленными углами в прямоугольном проходном сечении. Технический результат - повышение производительности процесса за счет повышения эффективности синтеза УНМ. 1 з.п.ф-лы, 3 ил.



Фиг. 2

(56) (продолжение):  
с.с. 28-32, 148-149.

RU 191901 U1

RU 191901 U1

Изобретение относится к технологическому оборудованию для получения углеродных наноматериалов методом газофазного химического осаждения с использованием паров этанола в токе водорода. Полученные углеродные наноматериалы (УНМ), в том числе углеродные нанотрубки (УНТ) могут быть использованы в качестве армирующего наполнителя в производстве изделий из композиционных материалов, а также в качестве ключевого компонента материалов для энергетики, микроэлектроники и компьютерной техники.

Для создания промышленной схемы синтеза УНМ выбран метод газофазного химического осаждения (ГФХО), что обосновано следующими аргументами:

- 10 - наличие положительного опыта в создании аппаратов подобного типа, главным образом за рубежом;
- дешевое и доступное углеводородное сырье - бутан-пропановая смесь, а также возможно - метан, ацетилен и т.д.;
- сравнительно низкая себестоимость компонентов катализатора (3d-металлы и их бинарные смеси и сплавы с другими элементами, глицин, окислы Mg и др.);
- 15 - селективность морфологии получаемых наноматериалов в зависимости от исходных параметров технологического процесса, осуществляемого на одном и том же оборудовании, что расширяет область реального использования получаемых продуктов;
- возможность получения, наряду с производством УНМ, чистого водорода, свободного от СО и СО<sub>2</sub>, необходимого для водородной энергетики и химического синтеза;
- удобство управления и возможность организовать непрерывные процессы синтеза;
- низкие энергозатраты по сравнению с альтернативными методами получения углеродных наноструктур.

25 Специфической особенностью каркасных фуллереноподобных углеродных наноструктур является многообразие их форм и структур:

- фуллерены;
- однослойные, двухслойные, многослойные (цилиндрические, конические, спиральные, бамбукообразные и др.) нанотрубки;
- 30 - нановолокна, также отличающиеся по форме и строению графеновых слоев, но не имеющие внутренних каналов.

Это объясняется тем, что даже незначительные изменения условий проведения синтеза (состав катализатора, температура, состав углеродсодержащего компонента и его расход, давление и многое другое) неизбежно приводят к изменению структуры, морфологии и свойств получаемых УНМ.

Наиболее приемлемыми вариантами конструктивного оформления реакторов для получения УНМ для производства наноуглерода в промышленных объемах являются:

- непрерывно действующие аппараты трубчатого типа с перемещаемым слоем катализатора (патент РФ №2338686 С1, опубл. 20.11.2008);
- 40 - реакторы с оживленным слоем катализатора периодического и непрерывного действия (патент РФ №2537487 С2, опубл. 10.06.2014);
- емкостные реакторы периодического или полунепрерывного принципа действия с неподвижным слоем катализатора (О.С.Дмитриев, С.В. Мищенко, С.О. Дмитриев, А.С. Херрман, К. Хоффмейстер, Особенности исследования теплофизических и кинетических характеристик углепластиков в процессе отверждения, Теплофизика в энергосбережении и управлении качеством: материалы Шестой международной теплофизической школы. Тамбов, 2007, Ч. I, с. 58-61).

Во всех этих реакторах предполагается использование мелкодисперсного сыпучего

катализатора.

Неоднозначность выбора конкретного типа реактора объясняется тем, что каждый из них имеет свои очевидные преимущества и недостатки.

Наиболее привлекательным представляется использование конструктивно простого и технологичного реактора для получения углеродных нанотрубок газофазным химическим осаждением, выполненного в виде предназначенной для размещения в устройстве нагрева кварцевой трубки с цилиндрическим проходным сечением, снабженной по торцам входным и выходным патрубками с цилиндрическим проходным сечением, по крайней мере один из которых выполнен съемным (см., например, Кудашов А.Г., Куреня А.Г. Окотруб А.В., Гусельников А.В., Данилович В.С., Булушева Л.Г. «Синтез и структура пленок углеродных нанотрубок, ориентированных перпендикулярно подложке», Журнал технической физики, 2007, том 77, вып. 12, стр. 96-100). Этот реактор - прототип заявленного технического решения - предназначен для размещения в зоне нагрева с установленными внутри него подложками с катализатором и прокачки сквозь него через патрубки газовой углеродсодержащей рабочей смеси.

К недостаткам прототипа следует отнести то, что для исключения возможного уноса частиц катализатора в трубчатых реакторах устанавливаются малые скорости газа, соответствующие ламинарным режимам течения в трубках с цилиндрическим проходным сечением, что часто не обеспечивает оптимальные режимы протекания процесса синтеза УНМ, поскольку при ламинарном режиме движения газового потока наблюдается параболический градиент скоростей по сечению цилиндрической трубки, что приводит к проскоку газа в центральной зоне и, как следствие, к снижению эффективности синтеза/производительности процесса.

Задача полезной модели - сформировать конструкцию реактора таким образом, чтобы градиент скоростей течения газа был более равномерным.

Технический результат - повышение производительности процесса за счет повышения эффективности синтеза УНМ.

Поставленная задача решается, а заявленный технический результат достигается тем, что в реакторе для получения углеродных наноматериалов газофазным химическим осаждением, выполненном в виде предназначенной для размещения в устройстве нагрева кварцевой трубки, снабженной по торцам входным и выходным патрубками, по крайней мере один из которых выполнен съемным, кварцевая трубка выполнена с прямоугольным проходным сечением, оптимально кварцевую трубку выполнять со скругленными углами в прямоугольном проходном сечении.

Полезная модель поясняется изображениями, на которых представлены:

на Фиг. 1 - заявленный реактор в разрезе, вид сбоку;

на Фиг. 2 - заявленный реактор в разрезе, вид сверху;

на Фиг. 3 - сечение А-А на Фиг. 1.

Полезная модель основана на следующем.

Известно (см., например, Ламинарное течение жидкости в круглой трубе, <http://poisk-gu.ru/s1454t4.html>, обращение 13-10 мск 04.09.2017), что истинная кинетическая энергия ламинарного потока с параболическим распределением скоростей (характерно для трубок с круглым проходным сечением) в два раза превосходит кинетическую энергию того же потока, но при равномерном распределении скоростей (характерно для трубок с прямоугольным проходным сечением бесконечной ширины). Исходя из этого, в кварцевой трубке реактора с прямоугольным проходным сечением формируется более равномерный градиент скоростей по сечению трубки, а следовательно, эффект

«проскока» газа в центральной зоне будет отсутствовать, а возможность уноса частиц катализатора снизится до двух раз. При этом, поскольку в трубке прямоугольного сечения конечной ширины угловые зоны характеризуются, как «застойные» зоны, что негативно сказывается на равномерности потока, предложено углы скруглять.

5 В общем виде заявленный реактор устроен следующим образом.

Реактор выполняется в виде кварцевой трубки 1 прямоугольного сечения со скругленными углами (Фиг. 3). С торцов трубка 1 соединена с соответственно входным 2 и выходным 3 патрубками. При этом один из патрубков, в нашем случае это патрубок 3, выполнен съемным (см. Фиг. 1, 2) для беспрепятственного размещения в трубке 1  
10 подложки 4 с катализатором 5, а другой, в нашем случае это патрубок 2, может быть выполнен аналогично трубке 3 или, как это показано на Фиг. 1, 2, заодно с трубкой 1, или приваренным/приклеенным и т.п.к трубке 1.

Заявленный реактор работает следующим образом.

Подложка или подложки 4 с катализатором 5 помещаются в трубку 1 реактора со  
15 стороны торца 6, на который герметично надевают патрубок 3. Трубку 1 помещают в локальное устройство нагрева 7, обеспечивающего нагрев центральной части трубки 1 с размещенной в ней подложкой 4 с катализатором 5. С помощью входного 2 и выходного 3 патрубков осуществляют прокачку (на Фиг. 1, 2 - по стрелкам) рабочей газовой углеродсодержащей смеси, при этом устройство нагрева 7 нагревает реактор  
20 до температуры 800-900°C и выдерживается в течение 2-4 часов, при этом непрерывно подается смесь углеродсодержащего газа и водорода, который выступает как газ-растворитель. На частицах катализатора 5 происходит рост углеродных нанотрубок. Нижеприведенные примеры работы заявленного реактора свидетельствуют о повышении производительности за счет интенсификации синтеза УНМ по сравнению с прототипом.

25 Пример 1 проводился в соответствии с прототипом.

Синтез проводился в реакторе с круглым проходным сечением кварцевой трубки с катализатором  $(\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,40})_2\text{O}_3$  при температуре 800°C. Этанол подавался  
напрямую в токе водорода, барботированием через склянку Дрекселя. Подача водорода осуществлялась из генератора водорода с расходом газа 100 мл/мин. Контроль  
30 происходил с помощью дифманометра. Реакция проходила в течение 2-х часов. В результате для 3 г катализатора выход составил 6 г углеродных нанотрубок.

Пример 2 проводился в соответствии с заявленным техническим решением.

Синтез проводился в реакторе с прямоугольным проходным сечением кварцевой  
35 трубки с катализатором  $(\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,40})_2\text{O}_3$  при температуре 800°C. Этанол подавался с помощью перистальтического насоса с расходом 0,5 мл/мин. Реакция проходила в течение 2-х часов. Этанол подавался при температуре 650°C. По истечении 2-х часов нагрев прекращали и охлаждали реактор в токе водорода. При достижении 700°C перекрывали подачу этанола, и реактор охлаждали до 200°C в токе водорода, после  
40 чего прекращали подачу водорода и реактор охлаждали до комнатной температуры. В результате для 0,3 г катализатора выход составил 2,9538 г углеродных нанотрубок.

Пример 3 проводился в соответствии с заявленным техническим решением.

Синтез проводился в реакторе с прямоугольным проходным сечением кварцевой  
45 трубки с катализатором  $(\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,40})_2\text{O}_3$  при температуре 800°C, этанол подавался с помощью перистальтического насоса с расходом 0,5 мл/мин. Реакция проходила в течение 4-х часов. По истечении 4-х часов нагрев прекращали и охлаждали реактор в токе водорода. При достижении 700°C перекрывали подачу этанола, и реактор охлаждали до 200°C в токе водорода, после чего прекращали подачу водорода и реактор

охлаждали до комнатной температуры. В результате для 0,15 г катализатора выход составил 1,4625 г углеродных нанотрубок.

Сравнения условий и результатов экспериментов приведены в таблице 1.

Таблица 1

№ УНТ	Масса катализатора, г	Масса УНТ, г	Температура, °С	Расход водорода, мл/мин	Время реакции, час	Подача этанола
1	3	6	800	100	2	Барботаж
2	0,3	2,9538	800	50	2	0,5мл/мин
3	0,15	1,4625	800	50	4	0,5мл/мин

Из представленной таблицы следует, что конструкция реактора с прямоугольной кварцевой трубкой позволяет существенно, от двух до пяти раз, повысить производительность процесса за счет повышения эффективности синтеза (газофазного химического осаждения) УНМ.

Изложенное позволяет сделать вывод о том, что поставленная задача полезной модели - сформировать конструкцию реактора таким образом, чтобы градиент скоростей течения газа был более равномерным - решена, а заявленный технический результат - повышение производительности процесса за счет повышения эффективности синтеза УНМ - достигнут.

Анализ заявленной полезной модели на соответствие условиям патентоспособности показал, что указанные в независимом пункте формулы признаки являются существенными и взаимосвязаны между собой с образованием устойчивой совокупности неизвестной на дату приоритета из уровня техники необходимых признаков, достаточной для получения требуемого технического результата - обеспечения высокой производительности газофазного химического осаждения углеродных нанотрубок.

Таким образом, вышеизложенные сведения свидетельствуют о выполнении при использовании заявленного технического решения следующей совокупности условий:

- объект, воплощающий заявленное техническое решение, при его осуществлении предназначен для получения большего количества углеродных нанотрубок, и может быть использован в производстве нанотрубок для армирования композитных материалов;

- для заявленного объекта в том виде, как он охарактеризован в независимом пункте нижеизложенной формулы, подтверждена возможность его осуществления с помощью вышеописанных в материалах заявки известных из уровня техники на дату приоритета средств и методов;

- объект, воплощающий заявленное техническое решение, при его осуществлении способен обеспечить достижение усматриваемого заявителем технического результата.

Следовательно, заявленный объект соответствует требованиям условиям патентоспособности «новизна» и «промышленная применимость» по действующему законодательству.

#### (57) Формула полезной модели

1. Реактор для получения углеродных наноматериалов газофазным химическим осаждением, выполненный в виде предназначенной для размещения в устройстве нагрева кварцевой трубки, снабженной по торцам входным и выходным патрубками с цилиндрическим проходным сечением, по крайней мере один из которых выполнен

съемным, отличающийся тем, что кварцевая трубка выполнена с прямоугольным проходным сечением.

2. Реактор для получения углеродных наноматериалов газофазным химическим осаждением по п. 1, отличающийся тем, что кварцевая трубка выполнена со  
5 скругленными углами в прямоугольном проходном сечении.

10

15

20

25

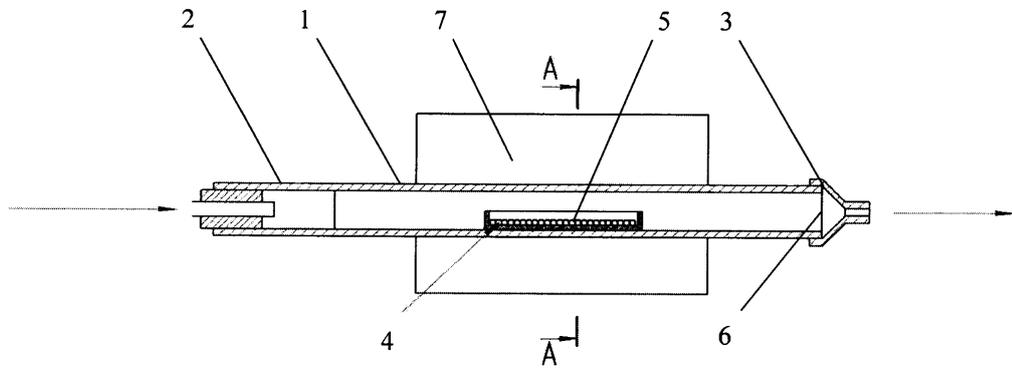
30

35

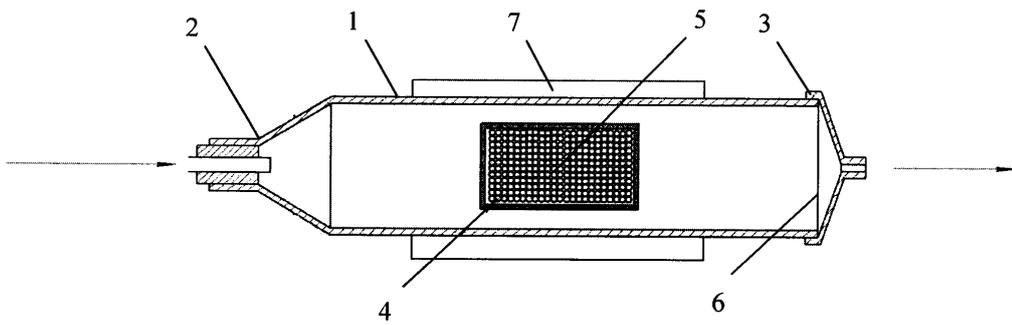
40

45

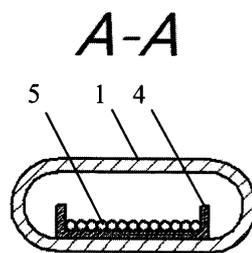
Реактор для получения углеродных наноматериалов  
газофазным химическим осаждением



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3