

NANORÉSZECSKÉKET ELŐÁLLÍTÓ ELEKTROMOS REAKTOR NUMERIKUS MODELLEZÉSE

NUMERICAL MODELING OF AN ELECTRIC REACTOR PRODUCING NANOPARTICLES

Bolló Betti*, Szabó Szilárd**, Vanyorek László***

ABSTRACT

The Institute of Chemistry wanted to produce carbon nanotube coated zeolite beads catalyst support in a newly designed rectangular electric oven but failed during the experiments. Asked as a question why carbon nanotube production was not succeeded. It was suggested that the temperature distribution in the reactor was not right. Therefore, the task is the thermal analysis of a reactor producing a carbon nanotube with numerical simulation. After analysing the results obtained by the CFD (Computational Fluid Dynamics) simulation, we made suggestions on how to repair more even temperature field in the reactor.

1. BEVEZETÉS

A Miskolci Egyetem Kémiai Intézetének egyik fő kutatási területe szén nanocső alapú katalizátorok fejlesztése és előállítása [1, 2], amihez rendelkezésre állt egy csőkemence. A szén nanocsővek előállítására a katalitikus kémiai gőzfázisú leválasztás módszerét, a CCVD eljárást alkalmazzák. Az eljárás során nagy hőmérsékletre (750 °C) fűtött csőreaktorban, egy katalizátorréteg (pl. nikkeltartalmú zeolit) felületére, szerves vegyületek gőzét áramoltatják (pl. butil-amint), amely termikus bomlást szenved és szén nanocsővek keletkeznek a katalizált reakció során. Méretnövelés érdekében módosítani kívánták a korábbi, sikeresen alkalmazott reaktorkonstrukciót, és a csőreaktor helyett, egy acélból készült, téglatest geometriájú reaktort terveztek alkalmazni. A korábbi kísérleti elrendezés mellett hatékonyan bizonyult eljárás, az új reaktorkonstrukció alkalmazásakor nem hozta meg a várt eredményeket. A felmerült probléma tisztázása és megoldása érdekében rendelkezésükre bocsátották az említett, négyzetes kialakítású, elektromosan fűtött reaktort. A reaktorban szén nanocsővekkel borított zeolit gyöngyöket, az úgynevezett „hordozó a hordozón” („support on support”) típusú nanokompozitot [1, 2] akartak előállítani, de a kísérletek erre vonatkozóan eredménytelennek bizonyultak. Mivel a nanoszerkezetű szénformák előállításának szűk hőmérséklet határai vannak [3], a kemence felfűtése és

kellő hőmérsékleten tartása kritikus. A kemencében két helyen van hőmérséklet mérés, amely alapján megpróbálták a folyamatot szabályozni, sikertelenül. Felmerült a kérdés, hogy a hőmérők értékmutatása és a nanocsővek keletkezési helyén kialakuló valódi hőmérsékletek között milyen kapcsolat áll fenn. Ennek kiderítésére célszerű numerikus szimulációt alkalmazni. A megfelelően felépített CFD (Computational Fluid Dynamics) szimuláció alkalmas a kialakuló áramlási és hőtani folyamatok finomstruktúrájának meghatározására. Korábbi tanulmányinkban már vizsgáltunk numerikus szimuláció segítségével tüzeléstechnikai berendezéseket, ahol meghatároztuk a változó fűtés hatására a kemencetérben, valamint az acéltuskóban a felmelegedés hatására kialakuló hőmérsékletmezőt [4]. Egy pirolízis kemence konvekciós zónájában észlelt korróziós és eróziós károsodások vizsgálatához is készítettünk CFD szimulációkat, ahol a szimuláció segítségével meghatároztuk azokat a részeket, ahol a leghamarabb alakulhat ki korrózió [5]. Ezenkívül háztartási hűtőbútorban is végeztünk numerikus számításokat, ahol a hűtőszekrényben lezajló hőtáviteli- és áramlási folyamatok megismerése volt a fő cél [6].

A numerikus modellezésben szerzett tapasztalataink alapján célul tűztük ki az alkalmazott szén nanocső előállítási módszer ellenőrzését CFD technikával. Mindezt úgy, hogy meghatározzuk a reaktorban kialakuló hőmérséklet- és sebességeloszlást, és az eredmények alapján javaslatokat adjunk, hogyan oldható meg a reaktorban a nanorészecskék előállítása.

2. SZÁMÍTÁSI MÓDSZER

Az elektromos kemencébe került beépítésre a nanocső előállítására szolgáló légtömör reaktor, amely egy rozsdamentes acélból készült téglatest kialakítású tér (390mm×160mm×96mm). A katalizátort egy porcelán tégelybe helyezve rakják be a reaktor aljába rakott samott téglára (1. ábra). A samott téglák alkalmazásának célja, hogy a reaktorkamra alján egyenletesebb hőmérséklet-eloszlás alakuljon ki, illetve a katalizátor ne melegedjen fel túlságosan az acél falazattól. A

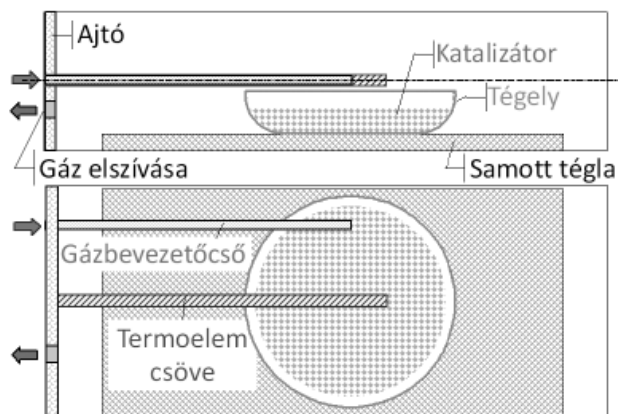
* egyetemi docens, Miskolci Egyetem Energetikai és Vegyipari Gépészeti Intézet

** egyetemi tanár, Miskolci Egyetem Energetikai és Vegyipari Gépészeti Intézet

*** egyetemi docens, Miskolci Egyetem Kémiai Intézet

kémiai reakcióhoz szükséges gáz bevezetése a reaktor ajtaján egy csövön keresztül történik, ami benyúlik egészen a zeolitot tartalmazó tégely közepéig. Az ajtó közepén egy termoelem is benyúlik, egészen a katalizátort tartalmazó csésze fölé. A gáz elszívása szintén a kamraajtón keresztül történik, ami aszimmetrikusan van elhelyezve, a bevezetett gázcsőnek a másik oldalán, a kamra alsó harmadában.

A geometria elkészítése és hálózása az Ansys Fluent programcsomaggal történt, ami a véges térfogatok módszerét alkalmazza. A geometria megrajzolása után következett a hálózás, ahol arra törekedtünk, hogy hexaéder cellákkal hálózunk be a teret, hogy minél kevesebb legyen az elemszám, ezáltal csökkentve a számítás idejét is. A reaktor és az ajtó vastagságát hexaéder cellák alkotják, míg a reaktor belsejét csak tetraéder elemmel tudtuk behálózni, mivel ott helyezkedik el a nitrogént bevezető 6 mm átmérőjű cső, illetve a hőmérséklet mérésére alkalmazott 8 mm átmérőjű termoelem, ezenkívül egy porcelánedény is, melyben a katalizátor helyezkedik el. A 2. ábrán a tégelynél félbevágott hálókialakítás látható. A modellezés során a kémiai reakció szimulálását nem vállaltuk, mivel csak a reaktorban lévő hőmérséklet- és sebességeloszlás meghatározása volt a cél, ezért az edényben lévő katalizátort összefüggő anyagként adtuk meg. Először egy durva hálót készítettünk, amely ~5 millió cellából állt, de az ezen elvégezett teszt szimulációk azt mutatták, hogy hálósűrítésre van szükség a kritikus részeken, ezért végül ~7 millió elemből alakítottuk ki a hálózást.

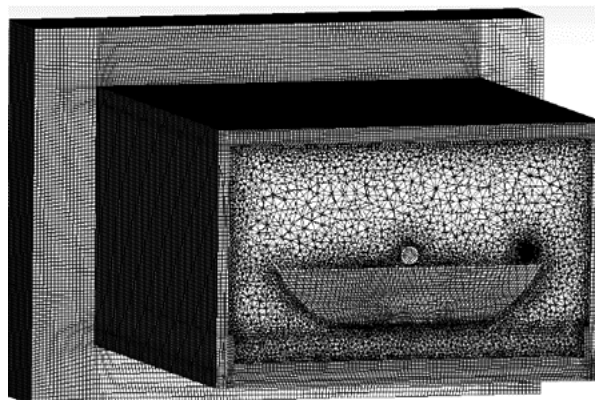


1. ábra Geometriai kialakítás

2.1. Kezdeti- és peremfeltételek

A reaktorba légköri nyomáson lép be a 300ml/perc mennyiségű és 25°C hőmérsékletű nitrogén gáz. Mivel a hőmérséklet- és a sebességeloszlást vizsgáljuk, ezért nem foglalkozunk a lejátszódó bonyolult kémiai reakciókkal és folyamatokkal, így a gázbevezető csövön a nitrogénnek megfelelő mennyiségű és hőmérsékletű levegőt juttatunk a reaktor terébe. A reaktor ajtaján lévő kilépnőnyíláson át légköri nyomású térbe való

kiáramlással számolunk. A kemence fűtését kétféleképpen modellezhetjük. Egyik esetben a felületi hőáramot kell megadni. Ez elvileg a kemence villamos fűtőteljesítményéből és a villamos fűtőszálak elhelyezéséből becsülhető. A másik módszer szerint a kemencefal hőmérsékletét adjuk meg és tartjuk állandó értéken. Megállapodtunk, hogy villamos adatok, valamint a kemence belső szerkezetének ismerete híján ez utóbbi szimulációs technikát alkalmazzuk.



2. ábra Hálókialakítás a tégely körül

Kezdeti peremfeltételként a kemencefalon a főntebbiek szerint konstans hőmérsékletet írtunk elő. Több esetet vizsgáltunk meg, ahol a fal hőmérsékletét 600, 650, 700, 750 és 800°C-ra állítottuk be. A bemeneten 25°C-os levegőt írtunk elő, amelynek sebességét a csőátmérőből és a megadott 300 ml/perc térfogatáramból számoltuk ki: $v_{be}=0,707$ m/s.

A reaktor, illetve a benne lévő anyagok tulajdonságai (sűrűség, fajhő, hővezetési tényező) függenek a hőmérséklettől, így ezen anyagok hőmérséklet függvényeit az 1. táblázatban adtuk meg [7].

1. Táblázat A felhasznált anyagok tulajdonságai

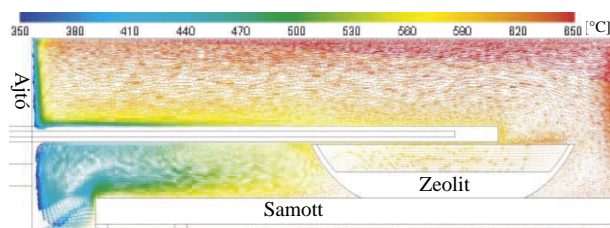
Rozsdamentes acél	
$\rho(T) = 8068,8 - 0,36225 \cdot T - 9,0578 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$	
$c_p(T) = 402,56 + 0,25632 \cdot T - 4,4795 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$	
$\lambda(T) = 5,7415 + 2,8987 \cdot 10^{-2} \cdot T - 8,5189 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	
Samott	
$\rho = 2200 \text{ kg/m}^3$	
$c_p(T) = 1414,5 + 0,49482 \cdot T$	
$\lambda(T) = 1,239 + 3,626 \cdot 10^{-4} \cdot T + 3,571 \cdot 10^{-8} \cdot T^2$	
Porcelán	
$\rho = 2350 \text{ kg/m}^3$	
$c_p(T) = 233,47 + 2,8233 \cdot T - 8,5893 \cdot 10^{-4} \cdot T^2$	
$\lambda(T) = 0,2016 + 2,425 \cdot 10^{-3} \cdot T - 7,366 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$	

3. EREDMÉNYEK

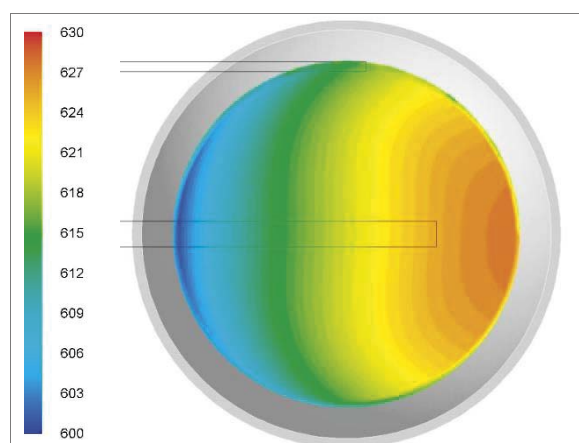
A reaktorban különböző fűtési hőmérsékleten vizsgáltuk meg a reaktorban létrejövő hőmérséklet- és sebességmezőt. Az eredményeket 650°C kemencehőmérsékletnél mutatjuk be. A 3. ábrán

láthatóak a sebességvektorok a hőmérséklet szerint skálázva a reaktor középsíkjában. A kemence fűtetlen fémborítású, samott bélésű ajtaja jelentős hűtő hatást fejt ki a reaktor belsejére, így a reaktortérben egyenetlen hőmérséklet-eloszlás alakul ki. A termoelem feletti részben közel a kemencefal fűtési értékét éri el a hőmérséklet, míg a reaktor ajtajánál jóval hidegebb a levegő.

A hűtő hatás következtében az ajtó belső falán kialakuló relatíve hidegebb levegő egy lefelé irányuló áramlást indukál. A reaktor alját elért levegő vízszintes irányba fordul, de szembe találja magát a reaktor aljára behelyezett samott lappal. Ezt kikerülve felfelé indul, majd a lap tetejét elérve újra vízszintesbe fordul és így éri el a katalizátort tartalmazó tégelyt. A levegő ~100°C-kal hűvösebb, mint a kemence falhőmérséklete, aminek hatására a tégelyben lévő zeolitban egyenetlen hőmérséklet alakul ki, mintegy 27°C különbséggel (4. ábra). Ez a nano termék képződésére kedvezőtlen hatással van. A samott téglát azért került a reaktorkamrába, hogy egyenetlesebb hőmérséklet-eloszlás alakuljon ki a tér alján, valamint a katalizátor ne melegedjen fel túlságosan az acél falazattól. Célszerűbb lenne a samott téglát helyett egy állványra helyezni a tégelyt, így alatta a hidegebb levegő egyenesen lehűti az egész tégelyt és nagy valószínűséggel nem jön létre a zeolitban ekkora hőmérsékletkülönbség.



3. ábra A reaktor középsíkjában a sebességvektorok a hőmérséklet szerint skálázva [°C]

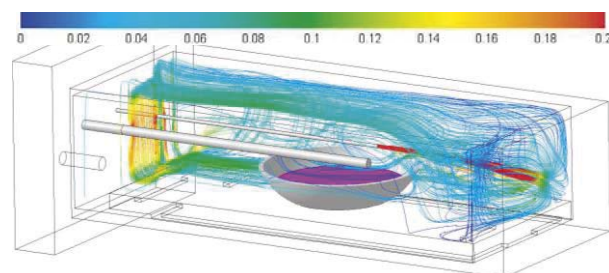


4. ábra A zeolit felszínén kialakuló hőmérsékletmező

Az 5. ábra a gázbevezető csőből érkező gáz áramvonalait mutatja a reaktortérben. Az ábrán jól

látszik, hogy a gázbevezető cső vége a tégely felett van, de nem középen, hanem a szélén. Az itt érkező gáz jól körül határolt éles sugárban döntő részében elhalad a tégely fölött. Ebből adódóan nem fog bekövetkezni a megfelelő kémiai reakció. Az ábrán jól megfigyelhető, hogy a csőből érkező levegő a falnak ütközik és még az ütközés után is nagyon kis része halad el a csésze felett. Ezenkívül az is látható, hogy az áramlás aszimmetrikus, a gázbevezetés nem a megfelelő helyen van.

A különböző kemence hőmérsékletekhez tartozó eloszlások hasonló tendenciákat mutatnak. A kemence különböző felfűtési hőmérsékletekhez tartozó számítási értékeket az 1. táblázat tartalmazza. A táblázatban összefoglaltuk a termoelem hőmérsékletét (T_M), a csészében elhelyezett zeolit minimális (T_{zmin}), maximális (T_{zmax}) és átlaghőmérsékletét ($T_{z\text{átlag}}$), illetve a zeolit hőmérsékletkülönbségét ($T_{zmax} - T_{zmin}$). Azt tapasztaltuk, hogy a hőmérséklet növekedésével a kettő közötti különbség ($T_{zmax} - T_{zmin}$) növekszik, 600 °C-nál 24,5 °C az eltérés, míg 800 °C-nál már 34,7 °C. A nagy hőmérsékletkülönbségek miatt a reakció nem megfelelően fog lejátszódni a reaktorban, és nem az elvárt nanoszerkezetek jönnek létre.



5. ábra Áramvonalak a sebesség szerint skálázva [m/s]

1. Táblázat Különböző hőmérsékletre felfűtött kemencében kialakuló hőmérsékletértékek [°C]

T	T_M	T_{zmin}	T_{zmax}	$T_{z\text{átlag}}$	$T_{zmax} - T_{zmin}$
600	541.0	553.7	578.3	570.1	24.5
650	587.0	600.6	627.7	618.8	27.1
700	601.9	628.5	659.5	649.2	31.0
750	679.3	695.2	727.5	716.8	32.3
800	726.6	742.9	777.7	766.2	34.7

Ezenkívül a zeolit átlaghőmérséklete és a termoelem által mutatott érték különbségét, illetve a kemencefal beállított (T) és a termoelem hőmérséklete közti különbséget is megvizsgáltuk. Azt tapasztaltuk, hogy a kemence és a termoelem között ($T - T_M$) 60-70 °C hőmérsékletkülönbség van, vagyis a reaktortérben jóval alacsonyabb lesz a hőmérséklet, mint a falhőmérséklet. A zeolit átlaghőmérséklete és a termoelem által mutatott hőmérséklet között ($T_{z\text{átlag}} - T_M$) is jelentős különbséget találtunk, 30-40 °C közötti eltérést. Mindezen értékek rávilágítanak arra, hogy a mért értékek és a folyamat

szempontjából releváns hőmérsékletek közti különbséget a folyamat beállításakor figyelembe kell venni. Az értékek azt is mutatják, hogy a hőmérsékletkülönbségek a T kemence falhőmérséklettel jó közelítéssel lineárisan nőnek.

4. JAVASLATOK

A numerikus eredmények alapján a javaslatunk a következők:

- A reaktortér ajtaját célszerű jobban leszigetelni, hogy ne hűtse le annyira a belső teret, így a tégelyhez érkező levegő kevésbé hűti le a zeolitot. Mivel az ajtó mérete kicsi (160mm×96mm), a szigetelőanyag költsége nem jelent nagy költségbefektetést.
- A katalizátort tartalmazó edény alátámasztását és a kemencefaltól való elszigetelését nem egy, a kemence alját majdnem befedő samott lappal kell megoldani, hanem csak kisméretű helyi alátámasztást kell alkalmazni. Ekkor az ajtón leáramló hideg levegő a reaktor alján marad és az edény alá érve felmelegszik, de a falnál kisebb hőmérsékletű marad, meggátolva a tégelyben a katalizátor túlmelegedését.
- A gázbevezető csövet lényegesen rövidíteni kell, hogy a beérkező gáz sugar a tégely fölött már szétterülhessen és a zeolittal reakcióba léphessen.
- Célszerű lenne a termoelemet és a gázbevezetést megcserélni, így a beérkező gáz a tégely felett szimmetrikusan terülhetne szét, nem pedig féloldalasan.

5. ÖSSZEFOGLALÁS

A feladat egy szén nanocsöveket előállító reaktor hőtani analízise volt numerikus szimuláció segítségével. A megfelelően felépített CFD szimuláció alkalmas a kialakuló áramlástani és hőtani folyamatok finomstruktúrájának meghatározására. A vizsgálatok rámutattak arra, hogy igen jelentős szerepe van a fűtéssel nem rendelkező, s így a többi falnál hidegebb kemenceajtónak. A hidegebb és a melegebb zónák egy belső áramlást indukálnak. Erre szuperponálódik rá a kemencébe befűvott gáz hűtő és áramlást létrehozó hatása is. A különböző esetekben kapott hőmérséklet és sebességeloszlások alapján javaslatokat fogalmaztunk meg a reaktortér egyenletesebb hőmérséklet-eloszlására, azért, hogy minél nagyobb bizonyossággal alakuljon ki szén nanocső a kémiai folyamatok következtében.

A javaslatunk helyességének ellenőrzésére további szimulációkat terveztünk. Elsősorban megvizsgáljuk, hogy az ajtólap hőszigetelésének változtatásával javítható-e és milyen mértékben a reaktortér egyenletes hőmérséklet-eloszlása. Ezt a numerikus szimulációt úgy tervezzük, hogy teljesen üres lesz a reaktortér, azaz a

samottlapot és a tégelyt eltávolítjuk. Következő lépésként a samottlap nélkül, de a tégely megtartásával végeznénk szimulációkat.

A fent említett szimulációkból nyert eredmények értékelése, elemzése után újabb célkitűzések határozhatók meg, például a katalizátor helyének megváltoztatása, a gázbevezetőcső és a termoelem helyének megváltoztatása.

6. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

This research was supported by the European Union and the Hungarian State, co-financed by the European Regional Development Fund in the framework of the GINOP-2.3.4-15-2016-00004 project, aimed to promote the cooperation between the higher education and the industry.

7. IRODALOM

- [1] PREKOB Á., HAJDU V., FISER B., KRISTÁLY F., VISKOLCZ B., VANYOREK L.: Carbon nanotube-zeolite composite catalyst - characterization and application. *Journal of Dispersion Science and Technology*, Vol.42 (2020), pp. 701-706.
- [2] VANYOREK L., PREKOB Á., BARÁTH M., NÉMETH Z., FISER B., VISKOLCZ B.: Development of nitrogen-doped bamboo-like carbon nanotubes coated zeolite beads as "support on support" catalyst for the catalytic hydrogenation of olefins. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, Vol.127 (2019), pp. 705-714.
- [3] VANYOREK L., MURANSZKY G., SIKORA E., PÉNZELI X., PREKOB Á., KISS A., FISER B., VISKOLCZ B., Synthesis optimization and characterization of nitrogen-doped bamboo-shaped carbon nanotubes, *J. Nanosci. Nanotechnol.* Vol.19 (2019) pp. 429-435.
- [4] GYULAI L., ZÁMBORSZKY B., SZABÓ SZ.: Investigation of flow and heat transfer processes in furnaces by using numerical simulation. *Proc. 18th MicroCAD, International Scientific Conference, Section D, Miskolc, Hungary*, (2004), pp. 37-42.
- [5] MERTINGER V., BENKE M., SZABÓ SZ.; BÁNHIDI O., BOLLÓ B., KOVÁCS Á.: Examination of a failure detected in the convection zone of a cracking furnace. *Engineering Failure Analysis*, Vol.18 (2011), pp. 1675-1682.
- [6] BOLLÓ B., NAGY J., SZABÓ SZ.: Tömítetlenségek hatása fagyasztószekrényekben kialakuló áramlási és hőmérsékletviszonyokra. *XII. Magyar Mechanikai Konferencia, Miskolc, Magyarország* (2015), pp. 216-222.
- [7] VDI, VDI-Wärmeatlas, 7th ed., Verein Deutscher Ingenieure, Düsseldorf, 1994.