

1. 一种产生碳纳米管的方法,其特征在于,所述方法包括:
将包含至少一种催化剂表面结构的金属催化剂引入反应器中;
氧化所述至少一个催化剂表面结构;
将所述反应器净化以去除氧;
使还原气体流入所述反应器中;
在氧化所述至少一种催化剂表面结构之后,在所述还原气体存在下加热所述金属催化剂以还原所述金属催化剂的至少一种催化剂表面结构上的金属氧化物并且提供大致上不含氧的表面;
在所述金属催化剂和所述还原气体存在下使气态碳氧化物与所述还原气体反应;以及
控制反应器温度、反应器压力、反应气体组合物和所述金属催化剂对所述气态碳氧化物和所述还原气体的暴露时间中的至少一个以产生碳纳米管。
2. 如权利要求1所述的方法,其中将包含至少一种催化剂表面结构的金属催化剂引入反应器中包括将至少一种固体催化剂表面安装至所述反应器。
3. 如权利要求1所述的方法,其中将所述反应器净化以去除氧包括置换大致上所有来自所述反应器的空气。
4. 如权利要求1所述的方法,其中使还原气体流入所述反应器中包括使氢和甲烷中的至少一种流入所述反应器中。
5. 如权利要求1所述的方法,其中在所述还原气体存在下加热所述金属催化剂包括通过控制所述还原气体的流速和所述还原气体的温度中的至少一个来控制所述金属催化剂的温度。
6. 如权利要求1所述的方法,其中在所述还原气体存在下加热所述金属催化剂包括控制所述还原气体的流速和所述金属催化剂对所述还原气体的暴露时间。
7. 如权利要求1所述的方法,其中在所述金属催化剂存在下使气态碳氧化物反应包括在所述金属催化剂存在下使二氧化碳反应。
8. 如权利要求1所述的方法,其中控制所述金属催化剂对所述气态碳氧化物和所述还原气体的暴露时间包括控制所述气态碳氧化物的流速和控制所述还原气体的流速中的至少一个。
9. 如权利要求1所述的方法,其进一步包括将所述金属催化剂放置在传送机上。
10. 如权利要求1所述的方法,其中将包含至少一种催化剂表面结构的金属催化剂引入反应器中包括将钢催化剂安置于所述反应器中。
11. 如权利要求1所述的方法,其中将包含至少一种催化剂表面结构的金属催化剂引入反应器中包括将包含铁、铸铁或白口铸铁的催化剂引入所述反应器中。
12. 如权利要求1所述的方法,其中将包含至少一种催化剂表面结构的金属催化剂引入反应器中包括引入包含通过冷轧、热轧、回火、淬火、退火或沉淀硬化中的至少一种形成的材料的催化剂。
13. 如权利要求1所述的方法,其中将包含至少一种催化剂表面结构的金属催化剂引入反应器中包括将包含通过预处理钢以形成预定大小的所述钢催化剂的晶粒来形成的材料的催化剂引入所述反应器中,所述预处理包括沉淀硬化、再结晶、退火、淬火、氧化、还原、蚀刻和在所述钢催化剂的表面上执行溅射中的至少一种。

14. 如权利要求1所述的方法,其中在所述金属催化剂和所述还原气体存在下使气态碳氧化物反应包括主要使一氧化碳与所述还原气体反应。

15. 如权利要求1所述的方法,其中在所述金属催化剂和所述还原气体存在下使气态碳氧化物反应包括使一氧化碳、二氧化碳或其混合物与所述还原气体反应。

16. 如权利要求1所述的方法,其中使还原气体流入所述反应器中包括使氢、烷烃气体、醇或其任何组合流入所述反应器中。

17. 如权利要求1所述的方法,其中将包含至少一种催化剂表面结构的金属催化剂引入反应器中包括将选自由以下组成的组的至少一种形式的钢引入所述反应器中:珠粒、颗粒、硬粒、粗砂和粉末。

用于在碳氧化物催化转化器中使用金属催化剂的方法

[0001] 优先权声明

[0002] 本申请要求2012年4月16日提交的美国临时专利申请序列号61/624,848“Methods for Using Metal Catalysts in Carbon Oxide Catalytic Converters”的申请日的权益,其公开内容特此全部通过引用方式并入本文。

技术领域

[0003] 本公开的实施方案涉及将含碳原料大规模催化转化成固体碳,并且更具体地说,涉及转化一氧化碳、二氧化碳或其任何组合的混合物以产生碳纳米管结构的方法。

背景技术

[0004] 公开内容全部通过引用方式并入本文的2012年2月9日公布的美国专利公布号2012/0034150A1公开与本文有关的背景信息。

[0005] 另外的信息公开于以下文件中,其公开内容全部通过引用方式并入本文:

[0006] 1.与上述公布相同日期提交的国际申请号PCT/US2013/000072(代理人案号3525-P10945.1PC),“Methods and Structures for Reducing Carbon Oxides with Non-Ferrous Catalysts”,其要求以Dallas B.Noyes名义于2012年4月16日提交的U.S.S.N.号61/624,702的权益;

[0007] 2.与上述公布相同日期提交的国际申请号PCT/US2013/000076(代理人案号3525-P10946.1PC),“Methods and Systems for Thermal Energy Recovery from Production of Solid Carbon Materials by Reducing Carbon Oxides”,其要求以Dallas B.Noyes名义于2012年4月16日提交的U.S.S.N.号61/624,573的权益;

[0008] 3.与上述公布相同日期提交的国际申请号PCT/US2013/000077(代理人案号3525-P10947.1PC),“Methods for Producing Solid Carbon by Reducing Carbon Dioxide”,其要求以Dallas B.Noyes名义于2012年4月16日提交的U.S.S.N.61/624,723的权益;

[0009] 4.与上述公布相同日期提交的国际申请号PCT/US2013/000073(代理人案号3525-P11001.1PC),“Methods and Reactors for Producing Solid Carbon Nanotubes,Solid Carbon Clusters,and Forests”,其要求以Dallas B.Noyes名义于2012年4月16日提交的U.S.S.N.61/624,753的权益;

[0010] 5.与上述公布相同日期提交的国际申请号PCT/US2013/000075(代理人案号3525-P11002.1PC),“Methods for Treating an Offgas Containing Carbon Oxides”,其要求以Dallas B.Noyes名义于2012年4月16日提交的U.S.S.N.61/624,513的权益;

[0011] 6.与上述公布相同日期提交的国际申请号PCT/US2013/000081(代理人案号3525-P11249.1PC),“Methods and Systems for Capturing and Sequestering Carbon and for Reducing the Mass of Carbon Oxides in a Waste Gas Stream”,其要求以Dallas B.Noyes名义于2012年4月16日提交的U.S.S.N.61/624,462的权益;

[0012] 7.与上述公布相同日期提交的国际申请号PCT/US2013/000078(代理人案号3525-

P11361.1PC), “Methods and Systems for Forming Ammonia and Solid Carbon Products”, 其要求以Dallas B.Noyes名义于2012年7月13日提交的U.S.S.N.61/671,464的权益;并且

[0013] 8.与上述公布相同日期提交的国际申请号PCT/US2013/000079(代理人案号3525-P11771PC), “Carbon Nanotubes Having a Bimodal Size Distribution”, 其要求以Dallas B.Noyes名义于2012年4月23日提交的U.S.S.N.61/637,229的权益。

[0014] 固体碳具有许多商业应用。这些应用包括长期用途,如碳黑和碳纤维在轮胎、油墨等中用作填充剂材料、各种形式石墨的许多用途(例如,热防护屏中的热解石墨)以及巴克敏斯特富勒烯和碳纳米管的创新性和新兴应用。制造各种形式固体碳的常规方法通常涉及在合适催化剂的存在下进行烃的热解。烃通常由于历史丰富的可获得性和相对低的成本而用作碳来源。在固体碳的生产中使用碳氧化物作为碳来源在很大程度上未得到利用。

[0015] 碳氧化物,尤其二氧化碳,是可从点源排放物如烃燃烧的排出气体或从一些过程废气中提取的丰富气体。二氧化碳还可从空气中提取。因为与空气相比,点源排放物具有多得多的二氧化碳浓度,所以其经常为收获二氧化碳的较为经济的来源。然而,因为从空气中的二氧化碳本地制造固体碳产物可消除运输成本,所以空气的即时可获得性可提供成本抵消。

[0016] 二氧化碳作为发电和化学过程的副产物正日益变得可获得并且廉价,在所述化学过程中,目标为通过捕捉和后续封存二氧化碳(例如,通过注射至地质岩层中)来减少或消除二氧化碳排放至大气中。举例来说,捕捉和封存二氧化碳是一些“环保”烧煤发电站的基础。在当前实践中,捕捉和封存二氧化碳需要大量成本。

[0017] 存在其中已经识别各种平衡的涉及碳、氧和氢的一系列反应。烃热解涉及有利于固体碳产生的氢与碳之间的平衡,其中通常几乎没有氧存在。鲍多尔德(Boudouard)反应,也称为“一氧化碳歧化反应”是有利于固体碳产生的碳与氧之间的平衡范围,其中通常几乎没有氢存在。波许(Bosch)反应处于所有碳、氧和氢在也有利于固体碳产生的反应条件下都存在的平衡范围内。

[0018] 烃热解、鲍多尔德和波许反应之间的关系可根据如图1展示的C-H-O平衡图来理解。图1的C-H-O平衡图展示固体碳,包括碳纳米管(“CNT”)的各种已知途径。烃热解反应在连接H和C的平衡线上以及在相对于虚线左上部的三角形左边缘附近的区域中发生。因为热解区与波许反应区之间的过渡似乎随着反应器温度而变化,所以展示两条虚线。鲍多尔德,或一氧化碳歧化反应,在连接O和C的平衡线(即,三角形的右边缘)附近发生。横贯此图的不同温度的平衡线展示固体碳将会形成的大致区域。对于每个温度,固体碳总体上在相关平衡线上方的区域中形成,但是总体上不会在平衡线下方的区域中形成。鲍多尔德反应区出现在三角形的右侧。在此区域中,鲍多尔德反应在热力学上比波许反应优先。在热解区与鲍多尔德反应区之间的区域中并且在具体反应温度曲线上方,波许反应在热力学上比鲍多尔德反应优先。

[0019] CNT由于其独特材料性质,包括强度、电流承载能力以及热和电导性而为有价值的。CNT的当前批量使用包括在制造复合物中用作树脂的添加剂。对于CNT的应用的研究与开发是非常活跃的,并且已有各种各样的应用在使用中或在考虑中。CNT的广泛使用的一个障碍是制造成本。

[0020] 美国专利7,794,690 (Abatzoglou等人) 教导封存来自有机材料的碳的干式重整过程。Abatzoglou公开了利用2D碳封存催化剂以及任选地3D干式重整催化剂的过程。举例来说,Abatzoglou公开有机材料(例如,甲烷、乙醇)和CO₂的干式重整的两阶段过程,在第一阶段中,在3D催化剂上形成合成气,随后在2D碳钢催化剂上将合成气碳封存以形成CNT和碳纳米丝。2D催化剂可为无孔金属或陶瓷载体上的活性金属(例如,Ni、Rh、Ru、Cu-Ni、Sn-Ni),或单块载体上的铁基催化剂(例如,钢)。3D催化剂可具有类似组成,或可为类似载体上的复合催化剂(例如,Ni/ZrO₂-Al₂O₃)。Abatzoglou教导预活化2D催化剂,方法是在催化剂的表面上在超过其低共熔点的温度下使惰性气体流通过,以将铁转化至其 α 相。Abatzoglou教导在两阶段过程中将水减少到最低限度或在干式重整第一阶段期间在在反应性气体混合物中引入低浓度(0至10重量%)的水。

发明内容

[0021] 本公开总体上涉及将碳氧化物还原成有价值固体碳产物的催化转化过程,并且尤其涉及将碳氧化物(例如,一氧化碳(CO)和/或二氧化碳(CO₂))用作在催化剂存在下、利用还原剂(例如,氢或烃)来产生固体碳产物(例如,巴克敏斯特富勒烯)的主要碳来源。所述方法可用于制造各种形态的固体碳产物并且用于将碳氧化物催化转化成固体碳和水。可形成的一种形态是单壁碳纳米管。

[0022] 在一些实施方案中,一种产生纤维状固体碳簇的方法包括在具有预定粒度的金属存在下使碳氧化物与气态还原剂反应以引起所述金属的表面上纤维状固体碳簇的生长。所述碳氧化物和所述气态还原剂是在所述金属存在下持续预定时间、在预定温度下并且在预定压力下。使所述纤维状固体碳簇与所述金属表面分离。

[0023] 一种用于产生固体碳“林状物”的反应器包括金属催化剂、用于促进碳氧化物的还原以在所述金属催化剂的表面上形成固体碳林状物的装置、以及用于从所述金属催化剂的表面去除所述固体碳林状物的装置。

[0024] 产生固体碳林状物的一些方法包括将催化剂表面放置于反应腔室中,将所述催化剂表面在还原气氛中持续预定调理时间加热至预定反应温度和预定反应压力,并且将携带碳氧化物的气态反应物引入所述反应腔室的还原气氛中以形成反应气体混合物。使所述催化剂表面暴露于所述反应气体混合物持续预定暴露时间以在所述催化剂表面上产生所述固体碳林状物。所述反应气体混合物中的反应气体的浓度在所述暴露时间过程中得以维持,并且所述反应气体混合物中的水蒸汽的浓度在所述暴露时间过程中被控制至预定水平。将所述固体碳林状物从所述反应腔室中去除。

[0025] 一种产生预先选定形态的碳纳米管的方法包括调理金属催化剂以获得所需化学组成的表面结构。将所述金属催化剂引入反应器中,将反应器净化以去除氧,还原气体流入所述反应器中,并且在所述还原气体存在下加热所述金属催化剂以还原所述金属催化剂表面上的金属氧化物并且提供具有所需化学组成的大致上不含氧的表面。气态碳氧化物在所述金属催化剂和所述还原气体存在下反应。反应器温度、反应器压力、反应气体组合物和金属催化剂对气态碳氧化物和还原气体的暴露时间中的至少一个被控制以产生选定碳纳米管形态。

[0026] 产生碳纳米管的另一种方法包括在包括金属催化剂的反应器中提供还原气体,在

所述还原气体存在下加热所述金属催化剂以形成大致上金属氧化物的表面,并且在所述金属催化剂存在下使碳氧化物反应以形成碳纳米管。将所述碳纳米管从所述表面去除。

[0027] 在其某些实施方案中,反应中的水的分压通过各种手段,包括水的再循环和冷凝来调控以影响例如所产生的碳产物的组合物的结构或其它方面。水的分压似乎有助于获得某些所需碳同素异形体。

[0028] 在某些实施方案中,描述广泛范围的廉价和可容易获得的催化剂,包括钢基催化剂,在所述催化剂用于反应中之前不需要对其进行活化。铁合金,包括钢,可含有铁的各种同素异形体,包括 α -铁(奥氏体)、 γ 铁和 δ -铁。在一些实施方案中,本文公开的反应有利地利用铁基催化剂,其中铁不为 α 相。在某些实施方案中,含有主要为奥氏体相的铁的不锈钢用作催化剂。

[0029] 可在不需要另外的固体载体的情况下使用催化剂,包括铁基催化剂(例如,钢、钢丝绒)。在某些实施方案中,本文公开的反应在不需要陶瓷或金属载体用于催化剂的情况下进行。省去固体载体可简化反应器设置并且降低成本。

附图说明

[0030] 本公开的特征和优势通过参考结合附图来进行的以下详细说明而变得明显,其中:

[0031] 图1描绘C-H-O平衡图;

[0032] 图2是用于产生固体碳产物的系统的简化框图流程图;

[0033] 图3是具有催化剂材料的薄片的反应器的简化示意图;

[0034] 图4是本文公开的实施例的实验装置的简化示意图;

[0035] 图5是如实施例1中描述所产生的衬底上的“枕头”形态的CNT“林状物”生长的侧视图;

[0036] 图6是在700x放大率下展示的图5的林状物的顶视图;

[0037] 图7是在18,000x放大率下展示的图5的林状物的顶视图;

[0038] 图8展示在图5至7中展示的CNT的元素分析;

[0039] 图9展示如实施例2中描述所产生的10,000x放大率下的CNT样品;

[0040] 图10展示100,000x放大率下的图9中描绘的样品;

[0041] 图11是其上具有如实施例3中描述所形成的CNT林状物的不锈钢圆片的照片;

[0042] 图12是2,500x放大率下的图11的CNT林状物的区域的图像;

[0043] 图13是10,000x放大率下的图11的CNT林状物的图像;

[0044] 图14是如实施例4中描述所产生的钢丝绒的照片;

[0045] 图15是800x放大率下的图14中展示的粉末的颗粒的图像;

[0046] 图16是约120,000x放大率下的图14中展示的粉末的颗粒的图像;

[0047] 图17是如实施例5中描述所产生的具有石墨小板的表面生长的不锈钢丝的照片;

[0048] 图18是7,000x放大率下的图17中展示的石墨小板的图像;

[0049] 图19是50,000x放大率下的图17中展示的石墨小板的图像;

[0050] 图20是如实施例6中描述所产生的具有碳纳米管“枕状物”的纤维生长的不锈钢圆片的照片;

- [0051] 图21是778x放大率下的图20中展示的纤维生长的图像,其展示作为亚结构的“枕头”形态;
- [0052] 图22是11,000x放大率下的图20中展示的“枕状物”的图像;
- [0053] 图23是70,000x放大率下的图20中展示的“枕状物”的图像;
- [0054] 图24至30展示如实施例8中描述所产生的50,000x放大率下的固体碳的样品;
- [0055] 图31至38展示如实施例9中描述所产生的50,000x放大率下的固体碳的样品;
- [0056] 图39至47展示如实施例10中描述所产生的50,000x放大率下的固体碳的样品;
- [0057] 图48至54展示如实施例11中描述所产生的50,000x放大率下的固体碳的样品;
- [0058] 图55至57展示如实施例12中描述所产生的50,000x放大率下的固体碳的样品;
- [0059] 图58至62展示如实施例13中描述所产生的50,000x放大率下的固体碳的样品;
- [0060] 图63至68展示如实施例14中描述所产生的50,000x放大率下的固体碳的样品;
- [0061] 图69展示如实施例15中描述所产生的12,000x放大率下的固体碳的样品;
- [0062] 图70展示如实施例16中描述所产生的8,000x放大率下的固体碳的样品;
- [0063] 图71展示如实施例17中描述所产生的10,000x放大率下的固体碳的样品;
- [0064] 图72展示如实施例18中描述所产生的5,000x放大率下的固体碳的样品;
- [0065] 图73和74展示如实施例19中描述所产生的800x和10,000x放大率下的固体碳的样品;
- [0066] 图75和76展示如实施例20中描述所产生的5,000x和10,000x放大率下的固体碳的样品;
- [0067] 图77至82展示如实施例21中描述所产生的分别250x、800x、1200x、1600x、2000x和3100x放大率下的固体碳的样品;以及
- [0068] 图83和84展示如实施例22中描述所产生的7,000x和50,000x放大率下的固体碳的样品。

具体实施方式

[0069] 所述方法涉及从碳氧化物形成固体碳颗粒。例如,可从碳氧化物形成不同形状和形态的纤维状CNT林状物和固体碳簇。碳氧化物可以是初级烃的燃烧产物,或来自大气的二氧化碳或来自一些其它来源的碳氧化物。碳氧化物和还原剂被注入预加热的反应区中,通常在催化剂存在下。催化剂化学组成、晶粒边界和粒度通常影响所得固体碳产物的形态。

[0070] 可使用不同碳来源,如甲烷、乙烷、丙烷、乙烯、丙烯、一氧化碳和二氧化碳。烃气体起双重作用:作为碳来源和作为碳氧化物的还原剂两者。使用一氧化碳或二氧化碳可以是有利的,因为本文公开的方法将这类温室气体转化成固体CNT,所述固体CNT是潜在有价值的产物。因此,所述方法可与燃烧过程或产生二氧化碳的其它过程关联,并且方法可减少来自这类过程的这类气体的排放物。

[0071] 不同形态的固体碳产物的有效、工业规模产生可使用碳氧化物作为主要碳来源来进行。固体碳产物的类型、纯度和均质性通常通过控制反应时间、反应器的温度和压力、反应器中的各种气体的浓度、催化剂形成的大小和方法、催化剂的化学组成以及催化剂的形式和形状来控制。所述方法特别适用于形成大致上垂直于催化剂表面并且大致上平行于彼此生长的碳纳米管。

[0072] 特别值得注意的固体碳形态之一是碳纳米管林状物或簇。如本文所用,术语“碳纳米管林状物”是指大致上垂直于催化剂表面并且大致上平行于彼此的一组碳纳米管。因此,碳纳米管林状物可包括大致上平行于彼此并且大致上垂直于它们在其上形成的催化剂表面的碳纳米管的多个层。碳纳米管林状物还可以是大致上整体的,并且单独纳米管可在所述纳米管从催化剂表面突出时彼此相交和缠结。

[0073] 可控制反应条件,包括反应区中的温度和压力、反应气体的驻留时间以及催化剂的粒度、晶粒边界和化学组成以获得所需特性的固体碳产物。进气混合物和反应产物通常通过反应区再循环并且在每个循环穿过冷凝器以去除过量水并且控制反应气体混合物中水蒸汽的分压。水的分压是似乎影响所形成的固体碳的类型和特性(例如,形态)以及碳形成的动力学的一个因素。

[0074] 碳活性(Ac)可用作固体碳是否将在具体反应条件(例如,温度、压力、反应物、浓度)下形成的指标。不受任何具体理论束缚,据信碳活性是用于确定固体碳的哪种同素异形体形成的关键量度。较高碳活性倾向于导致CNT的形成,较低碳活性倾向于导致石墨形式的形成。

[0075] 用于从气态反应物形成固体碳的反应的碳活性可被定义为反应平衡常数乘以气态产物的分压除以反应物的分压。例如,在反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 中,在反应平衡常数为K的情况下,碳活性Ac被定义为 $K \cdot (\text{P}_{\text{CO}} \cdot \text{P}_{\text{H}_2} / \text{P}_{\text{H}_2\text{O}})$ 。这一反应的碳活性还可以摩尔分数和总压力表示: $\text{Ac} = K \cdot \text{P}_T (\text{Y}_{\text{CO}} \cdot \text{Y}_{\text{H}_2} / \text{Y}_{\text{H}_2\text{O}})$,其中PT是总压力并且Y是物质的摩尔分数。碳活性通常随温度变化,因为反应平衡常数通常随温度变化。碳活性还随反应的总压力变化,其中产生的气体的摩尔数与消耗的气体的摩尔数不同。固体碳同素异形体及其形态的混合物可通过改变催化剂和反应器中反应气体的碳活性来实现。

[0076] 本文中的方法总体上采用波许反应,如二氧化碳与氢的波许反应以从二氧化碳形成固体碳:

[0077] $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$ (方程 1)。

[0078] 所产生的固体碳的类型和质量通常基于催化剂类型、气体混合物和过程变量(例如,温度、压力、反应物浓度和保留时间)而变化。固体碳通过本文公开的碳氧化物还原过程以许多不同形态产生。一些固体碳形态包括石墨(例如,热解石墨)、石墨烯、碳黑、碳纤维、巴克敏斯特富勒烯、单壁CNT、多壁CNT、小板或纳米金刚石。反应在图1中展示的三角形平衡图的内部区域中发生。

[0079] 波许反应使用氢或另一种还原剂来将碳氧化物还原成固体碳和水。反应在非铁催化剂存在下、在超过约650°C,如超过约680°C的温度下进行。当固体碳呈CNT形式时,方程1是放热的(产生热)并且在650°C下释放约24.9kcal/mol(即, $\Delta H = -24.9\text{kcal/mol}$)。方程1是可逆的,其中固体碳由水氧化以形成二氧化碳。虽然高于约650°C的反应温度可用于产生固体碳纳米管,但是如果温度太高,则方程1的逆反应速率增加,并且二氧化碳的净反应速率较低。通过本文所公开的方法,来自各种来源的二氧化碳可以是有经济价值的中间原料,而不是具有相关处置成本的不合需要的废产物。

[0080] 波许反应被认为是两步骤反应。在方程1的第一步中,二氧化碳与氢反应产生一氧化碳和水:

[0081] $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ (方程 2)。

[0082] 方程2在650℃下是稍微吸热的,需要约8.47kcal/mol的热输入(即, $\Delta H = +8.47\text{kcal/mol}$)。在方程1中展示的反应的第二步骤中,一氧化碳与氢反应以形成固体碳和水:

[0083] $\text{CO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C(s)} + \text{H}_2\text{O}$ (方程 3)。

[0084] 方程3可以化学计算量的反应物,或以过量 CO_2 或 H_2 来进行。方程3在650℃下是放热的,在形成CNT时释放33.4kcal/mol (1.16×10^4 焦耳/克的 C(s)) (即, $\Delta H = -33.4\text{kcal/mol}$)。对于其它碳产物,方程3的 ΔH 值可通过关于此具体碳产物的方程1的 ΔH 值与方程2的 ΔH 值之间的差来计算。

[0085] 波许反应可用于使用碳氧化物作为主要碳来源以工业规模来有效地产生各种形态的固体碳产物。波许反应在约450℃至超过2,000℃的温度下进行。在催化剂的存在下,反应速率通常增加。

[0086] 一种或多种普遍可获得的烃气体如低级烃链烷(例如,甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷和己烷),包括在天然气中发现的那些的还原气体混合物在一些应用中可为经济的。在一个实施方案中,还原气体包含甲烷并且在催化剂存在下在放热反应中释放热量。本文公开的方法可与使用烃的燃烧过程或化学过程关联,并且所述过程的一部分烃可用作还原剂气体。例如,烃的热解可形成作为还原剂气体来提供的氢气。当甲烷用作还原气体并且用作碳源时,所述甲烷与二氧化碳反应以形成固体碳和水:

[0087] $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{C(s)} + 2\text{H}_2\text{O}$ (方程 4)。

[0088] 方程4被认为是两步骤反应,包括以下步骤:

[0089] $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ (方程 5);和

[0090] $\text{CO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C(s)} + \text{H}_2\text{O}$ (方程 6)。

[0091] 在有限氧的存在下,烃起反应以形成一氧化碳、二氧化碳和水,以及小烃和氢。较高浓度的氧可限制所形成的固体碳的量。因此,可能需要限制存在于反应系统中的氧的量以优化固体碳的产生。另外,氧的存在可抑制催化剂,从而降低反应速率。因此,氧的存在可降低固体碳产物的总体产生。反应气体(例如,碳氧化物和还原剂气体)可以接近化学计量比来提供,如方程1至6中所示,以促进完全反应。

[0092] 本文描述的反应通常在催化剂的存在下发生。适合的催化剂包括选自周期表的第2至15族,如第5至10族(例如,镍、钼、铬、钴、钨、锰、钨、铂、铱等)、铜系元素、镧系元素、其合金和其组合的金属。举例来说,催化剂包括铁、镍、钴、钼、钨、铬和其合金。注意周期表可具有不同的族编号系统。如本文使用,第2族是包括Be的族,第3族是包括Sc的族,第4族是包括Ti的族,第5族是包括V的族,第6族是包括Cr的族,第7族是包括Mn的族,第8族是包括Fe的族,第9族是包括Co的族,第10族是包括Ni的族,第11族是包括Cu的族,第12族是包括Zn的族,第13族是包括B的族,第14族是包括C的族,并且第15族是包括N的族。在一些实施方案中,使用可商购获得的金属而无需特殊制备。使用商业形式的普遍可获得的金属可降低产生固体碳的成本、复杂性和困难。例如,CNT林状物可在商品级钢上生长,其中所述CNT林状物直接在钢上形成而无需使钢与所述CNT林状物分离的另外层或表面。CNT在多种材料上形

成,如在软钢、304不锈钢、316L不锈钢、钢丝绒和304不锈钢丝上。

[0093] 304不锈钢似乎在广泛范围的温度、压力以及气体组合物下催化CNT的形成。然而,304不锈钢上CNT的形成速率似乎是相对低的,以使得304不锈钢可用作构建材料,其中在正常操作中在其表面上具有最小沉积。相比之下,316L不锈钢似乎在比304不锈钢显著较高的速率下催化固体碳的形成,但也可形成各种形态的碳。因此,316L不锈钢可用作催化剂以便实现高反应速率,但具体反应条件可进行维持以便控制产物形态。催化剂可被选择成包含Cr,如以约22重量%或更少的量。例如,316L不锈钢包含约16重量%至约18.5重量%的Cr。催化剂还可被选择成包含Ni,如以约8重量%或更多的量。例如,316L不锈钢包含约10重量%至约14重量%的Ni。具有这些类型的钢的催化剂具有处于奥氏体相的铁,这与在常规过程中用作催化剂的 α 相铁形成对照。

[0094] 各种可商购等级的金属可用作催化剂,如300-系列不锈钢、400-系列不锈钢、沉淀硬化的不锈钢、双相不锈钢和软钢。此外,可使用各种等级的含有铬、钼、钴、钨或镍的合金或超合金,例如可从Special Metals Corp.,New Hartford,New York以商品名称 INCONEL® 商购的材料或可从Haynes International,Inc.,Kokomo,Indiana以商品名称 HASTELLOY® (例如,HASTELLOY® B-2、HASTELLOY® B-3、HASTELLOY® C-4、HASTELLOY® C-2000、HASTELLOY® C-22、HASTELLOY® C-276、HASTELLOY® G-30、HASTELLOY® N或HASTELLOY® W) 商购的材料。催化剂可呈固体形式,如板、圆柱体、球团、各种直径的球(例如,如钢砂)或其组合。

[0095] 催化剂可从催化剂前体形成、经选择以分解来形成所需催化剂。负载型催化剂经常通过使催化剂的前体与微粒载体材料组合来制备。适合的前体包括燃烧以形成所需催化剂的氧化物的化合物。例如,如果铁是所需催化剂,一些适合的前体包括硝酸铁(III)、亚硫酸铁、硫酸铁、碳酸铁、醋酸铁、柠檬酸铁、葡糖酸铁和草酸铁。催化剂载体上负载的金属可控制这类催化剂上形成的固体碳纳米管产物的直径。

[0096] 在一些实施方案中,CNT在不使用催化剂载体的情况下形成。即,CNT直接在可商购等级的金属上形成,从而减少与CNT形成相关的处理时间和成本。因此,适用于产生纤维状CNT林状物的低成本催化剂可用于还原碳氧化物并且产生CNT。

[0097] 催化剂可呈具有所需尺寸的催化剂纳米颗粒形式或呈固体金属催化剂内的域或晶粒和晶粒边界形式。如本文使用,术语“粒度”是指金属表面的平均、中值或多数粒径或宽度。可选择特定化学组成的催化剂金属,其中所述金属(例如钢金属中的铁的晶粒)的粒度具有与所需碳纳米管的直径成比例的特征尺寸。相邻碳纳米管之间的距离可通过控制固体金属催化剂的晶粒边界来控制。

[0098] 在还原碳氧化物以形成CNT期间,如在以上方程1至6中展示的反应中,所形成的每个CNT可使催化剂材料颗粒从整体催化剂材料的表面上隆起。不受任何具体理论约束,由于将催化剂材料颗粒包埋于CNT的生长尖端中,似乎催化剂表面通过CNT的形成而得到缓慢消耗。CNT生长于其上的材料可不被认为是经典意义上的催化剂,但是在本文中并且在本领域中仍然被称为“催化剂”,因为碳被认为不与所述材料反应。此外,在不存在催化剂的情况下,CNT可能根本不会形成。

[0099] 固体催化剂可经过设计或选择以促进选定固体碳形态的形成。催化剂可采取许多

形状和形式。例如,催化剂可呈板、箔、圆柱体、球团、各种直径的球(例如,钢砂)或其组合。在一些实施方案中,可商购的金属薄片用作催化剂,并且金属薄片进行分层以最大化每反应器体积催化剂的表面积。固体CNT林状物可大致上垂直于催化剂表面生长,不管催化剂的轮廓或形状。因此,CNT林状物可通过将催化金属表面的形状或形式改变成所需模板而以许多形状和构型形成。

[0100] 在金属催化剂上生长的CNT的形态通常取决于金属催化剂的化学性质和处理催化剂的方式。举例来说,CNT形态可与粒度和金属内的晶粒边界形状有关。举例来说,这些特征的特征性大小影响在这类金属催化剂存在下形成的CNT的特征性直径。

[0101] 催化剂材料的粒度可至少部分地确定CNT产物的大小。具有较小粒度的金属可产生较小直径CNT。例如,用作催化剂材料的金属可具有纳米大小结构。粒度可随着金属催化剂的化学性质和藉以形成晶粒的热处理方法而变化。例如,通过冷轧形成的金属将具有与通过热轧形成的金属不同的粒度和晶粒边界。因此,金属形成的方法对催化剂表面上形成的固体碳具有作用。另外,金属的晶粒边界对CNT林状物的密度和间距具有作用。通常,催化剂金属表面的较大晶粒边界对应于进一步间隔开的CNT。

[0102] 总体上,金属表面的晶粒结构可通过本领域中已知的方法来改变。举例来说,金属结构可加热至足以使金属结构再结晶以形成多个随机定向晶粒的温度。或者,金属可热处理或退火以改变晶粒结构、晶粒边界和粒度。举例来说,金属可加以退火,方法是将金属加热至高于其再结晶温度的温度、保持所述温度一段时间,然后冷却金属。作为另一个实例,金属可加以退火,方法是将它加热一段时间以允许金属的微观结构内的晶粒经由再结晶来形成新的晶粒。

[0103] 再结晶是其中金属塑性变形、退火或以其它方式热处理的过程。当加热金属时,热处理影响金属结构中的晶粒生长。晶体结构的大小随着高于临界温度的温度和在所述温度下的时间而变化。另外,从再结晶温度的更快冷却速率通常提供更大的最大过冷却和更大数量的成核位点,由此产生更精细晶粒金属。例如,当需要较精细的平均粒度时,金属催化剂可被加热至特定温度并且然后快速冷却。在一个实施方案中,纤维状CNT林状物的CNT直径和密度通过基于金属的形成方法选择金属催化剂来控制。举例来说,取决于固体CNT林状物的所需形态,冷轧金属、热轧金属、沉淀硬化的金属、退火金属、表面硬化的金属、回火金属或淬火金属可选用作催化剂。

[0104] 可改变催化剂材料的粒度和晶粒边界以控制固体碳产物的大小和形态。举例来说,催化剂材料可在约600℃至约1,100℃、约650℃至约1,000℃、约700℃至约900℃、或约750℃至约850℃的温度范围下退火。所得粒度可为约0.1μm至约50μm、约0.2μm至约20μm、约0.5μm至约5μm或约1.0μm至约2.0μm。各种热处理、退火和淬火方法在金属制备、晶粒生长技术和晶粒细化的领域中是已知的。任何这些方法可用于改变催化剂表面的粒度和晶粒边界以控制所得固体碳产物的大小和形态。

[0105] 当使用固体催化剂,如金属圆片时,CNT似乎在一系列世代中生长。不受任何具体理论约束,似乎反应气体与催化剂的暴露表面相互作用,并且CNT开始在表面上生长。随着生长持续,邻近的CNT变得卷缠并且将催化剂颗粒从表面上提离,从而使催化剂材料的新层暴露于反应气体。随着每个层催化剂材料从表面上提离,CNT变得卷缠成团块,这些团块在放大下类似于“枕状物”或苍耳。如果样品被留置于反应区中,这些层持续形成并且从表面

上提高,并且产生由碳纳米管“枕状物”组成的各种结构。

[0106] 连续流方法可利用CNT的脱离作为分离手段。固体CNT林状物可容易地从催化剂表面去除。不受任何具体理论约束,碳可充当固体碳的成核位点。举例来说,碳作为催化剂材料的组分可促进反应。随着反应持续并且形成固体碳的每个层,新形成的碳充当固体碳的后续层的成核位点。因此,在一个实施方案中,固体碳产物的大小和形态通过选择和控制在催化剂金属的碳组合物来加以控制。

[0107] 催化剂层在反应期间得到消耗的催化剂组合物通常暴露催化剂的新鲜表面,从而允许固体碳产物的形成不间断地持续。不受任何具体理论约束,这类机制似乎例如在生锈钢用作固体金属催化剂时发生。

[0108] 如例如图6和21中所描绘,枕头形态的特征在于存在卷缠成集群的CNT。枕状物以纳米管的球状或隆起团块形式出现,类似于积云的外周外观。枕状物包括各种直径、长度和类型的碳纳米管。枕状物可以在衬底上生长的林状物、堆叠和纤维的离散单元形式出现。不同组成和形式的金属在广泛范围的反应气体混合物和反应温度下产生碳纳米管枕状物。

[0109] 在一些实施方案中,具有穿孔或窄缝的金属薄片用作催化剂。金属薄片中的穿孔或切口狭缝增加催化剂表面积,从而增加每体积催化剂反应性催化剂表面的表面积。穿孔和狭缝还可用于塑造所产生的CNT林状物形成和形态。在图13中,固体碳纳米管形成类似于催化剂的结构。在一些实施方案中,CNT林状物的形态和形状通过使催化剂分层,遮蔽催化剂的多个部分并且使催化剂弯曲至预定形状来控制。

[0110] 添加至反应区的少量物质(例如,硫)可为助催化剂,其加速催化剂上的碳产物的生长。助催化剂通过进一步降低促进的表面上反应的活化能来增强反应速率。可在各种各样的化合物中将这类促进剂引入反应器中。可选择这类化合物以使得化合物的分解温度低于反应温度。举例来说,如果硫选为铁基催化剂的促进剂,那么硫可作为噻吩气体,或作为载运气体中的噻吩液滴来引入反应区中。含硫促进剂的实例包括噻吩、硫化氢、杂环硫化物和无机硫化物。其它助催化剂包括挥发性铅(例如,卤化铅)、铋化合物(例如,挥发性卤化铋,如氯化铋、溴化铋、碘化铋等)、氨、氮、过量氢(即,浓度高于化学计算量的氢),和这些物质的组合。

[0111] 在惰性载运气体中加热催化剂结构可促进特定结构和形态如单壁CNT的生长。例如,氮可促进CNT的不同结构或形态的生长。

[0112] 固体碳产物的物理性质可大致上通过将另外的物质施加至固体碳表面来改变。可将改性剂(例如,氨、噻吩、氮气和/或过剩氢)添加至反应气体中以改变所得固体碳的物理性质。变化和功能化可在反应区中执行或在已经去除固体碳产物之后执行。

[0113] 可在固体碳形成反应接近完成时将一些改性剂引入还原反应腔室中,例如,通过注射含有将要沉积的物质,如金属离子的水流。催化剂改性剂是改变金属簇的大小并且改变所产生的碳的形态的材料。这类物质还可作为载运气体的组分来引入。举例来说,过剩氢似乎导致一些CNT中的碳晶格的氢化,从而导致CNT具有半导体性质。

[0114] 反应温度取决于催化剂的组成或催化剂颗粒的大小。具有小粒径的催化剂材料与具有较大粒径的相同催化剂材料相比倾向于在较低温度下催化反应。举例来说,对于铁基催化剂,波许反应可在约400°C至950°C范围内、如在约450°C至800°C范围内的温度下发生,这取决于粒径和组合物和所需固体碳产物。总体上,石墨和非晶固体碳在较低温度下形成,

并且CNT在较高温度下形成。当催化剂是软钢、304不锈钢、316L不锈钢或钢丝绒时，碳纳米管林状物的生长在高于约680℃的温度下是有利的。

[0115] 总体上，本文描述的反应在从接近真空到4.0Mpa (580psi) 或更高压力的广泛范围压力下进行。举例来说，固体碳在约0.28Mpa (40psi) 至约6.2Mpa (900psi) 的压力范围下形成。在一些实施方案中，CNT在约0.34Mpa (50psi) 至约0.41Mpa (60psi) 的压力下，或在约4.1Mpa (600psi) 的压力下形成。典型地，增加压力可增加反应速率。

[0116] 催化剂可在使所述催化剂表面与碳氧化物相接触之前经受还原环境。所述还原环境可通过还原所述催化剂表面上的金属氧化物以提供非氧化的催化剂表面来活化所述催化剂。在一些实施方案中，用于形成CNT的气态原料如甲烷用于还原来自所述催化剂的氧化物。催化剂还原可在使催化剂与含碳原料相接触以制得CNT之前或同时发生。

[0117] 所述催化剂可被调理以改变催化剂表面的化学性质。如本文所有，术语“化学性质”意指并且包括催化剂的一种或多种金属的身份、氧化或还原的状态以及催化剂的表面结构。这种调理描述于以下段落中。

[0118] 改变粒度或晶粒边界可对催化剂表面的化学和物理组成具有作用，并且还可改变催化剂表面的形状和几何形状。在一些实施方案中，催化剂表面的粒度和晶粒边界通过在反应之前还原所述催化剂表面来控制。举例来说，可将还原气体混合物引入保持在选定温度、压力和浓度下的反应器中以还原催化剂表面(即，与氧化材料反应或将其去除)。

[0119] 催化剂材料的粒度和晶粒边界可通过加热催化剂表面并且将表面的任何氧化物还原来控制。将催化剂表面保持在还原环境下较长时间可产生相对较大粒度，并且较短还原处理可产生相对较小粒度。类似地，较低还原温度可产生较小粒度。

[0120] 催化剂表面的氧化和后续还原改变晶粒结构和晶粒边界。不受任何具体理论约束，氧化作用似乎改变氧化区域中的金属催化剂的表面。随后还原可导致催化剂表面的进一步改变。因此，可通过氧化和还原催化剂表面并且通过控制催化剂表面对还原气体和氧化气体的暴露时间来控制催化剂的粒度和晶粒边界。氧化和/或还原温度可在约500℃至约1,200℃、约600℃至约1,000℃，或约700℃至约900℃的范围内。所得粒度可在约0.1μm至约500μm、约0.2μm至约100μm、约0.5μm至约10μm或约1.0μm至约2.0μm范围内。在一些实施方案中，催化剂可以是在形成固体碳的反应之前或过程中被还原的氧化金属(例如，生锈钢)。不受任何具体理论约束，据信去除氧化物在催化剂材料的表面中留下孔隙或不规则性，并且增加催化剂材料的总体表面积。

[0121] 催化剂表面的晶粒边界和平均粒度可例如通过溅射(离子轰击)来控制。如本文使用，术语“溅射”是指离子、中性原子、中子或电子的撞击从表面去除原子。溅射产生催化剂表面上的表面粗糙度。

[0122] 通过溅射形成的晶粒边界可有利于碳氧化物的还原反应。溅射可用于从金属催化剂的表面去除原子。离子束能量通常确定金属催化剂表面的所得晶粒结构。

[0123] 举例来说，在合金或氧化金属表面中，离子束的能量确定去除金属表面上的哪些原子。在溅射期间施加的能量可经过选择以只去除某些合金中的特定原子。因此，溅射可导致晶粒边界具有具备表面上的相对高表面结合能量的原子或颗粒，而没有可通过低能量离子束来去除的原子。增加离子束能量从金属表面去除具有较高表面结合能量的原子和颗粒。因此，溅射可用于产生具有受控晶粒边界、平均粒度和晶粒模式的表面。溅射可用于通

过控制金属催化剂表面的平均粒度、晶粒边界或晶粒模式来控制固体碳产物的大小和形态。

[0124] 在一些实施方案中,催化剂表面可通过化学蚀刻来控制以形成选定平均粒度和选定晶粒边界的催化剂表面。蚀刻过程包括擦洗、浸没、喷雾或其它方法。蚀刻剂的类型、蚀刻剂的强度和蚀刻时间影响金属催化剂的表面。举例来说,为了蚀刻金属如含有镍的合金或超合金,典型蚀刻剂包含5克氯化铜(II) (CuCl_2) 与100ml乙醇和100ml盐酸的溶液。在一些实施方案中,各种浓度的硝酸用于蚀刻催化剂。如果金属催化剂包含钴,催化剂可在氯化铁(III) (FeCl_3) 于盐酸中的溶液中进行蚀刻,从而导致去除钴。因此,使用这类蚀刻剂选择性地从钴合金上蚀刻钴,将其它金属留在催化剂的表面上。用这种方式,可选择性地控制表面的晶粒边界,从而使得能够控制在其上形成的固体碳产物的性质。当金属催化剂是钢时,典型蚀刻剂包含呈2:3:1比例的盐酸(HCl)、甘油(丙烷-1,2,3-三醇)和硝酸(HNO_3)。用于含铁金属的其它蚀刻剂包含呈约9:1比例的甲醇或乙醇与硝酸混合。在一些实施方案中,蚀刻剂包括乙醇和苦味酸,盐酸、乙醇、水和硝酸的混合物。

[0125] 如上描述的金属可用于催化碳氧化物的还原。在一个实施方案中,固定催化剂结构被安置于反应器中,在所述反应器中反应物气体接触催化剂以还原碳氧化物并且产生CNT林状物。各种反应器设计有助于形成和收集所需固体碳产物。

[0126] 在一些实施方案中,催化剂材料是可商购的金属薄片或箔,其可以是非常薄的,以便最大化每单位体积反应器的可用反应表面积。反应器可被构造成保持催化剂的多个层。金属薄片或箔催化剂可薄至0.0508mm。例如,不锈钢金属薄片可具有在约0.254mm至约19.05mm或更大范围内的厚度。不锈钢箔可薄至0.0508mm。催化剂的厚度可基于反应器构型来确定。

[0127] 反应器可被构造成优化暴露于反应物气体的催化剂表面积,从而增加反应器效率、碳氧化物还原和固体碳产物形成。这类反应器可连续、半连续或以分批模式操作。在分批反应器中,催化剂是固定固体表面或安装于固定固体表面上(例如,沉积在惰性衬底上的催化剂纳米颗粒)。其上生长的催化剂和固体碳被定期地从反应器中去除。

[0128] 反应器可与加热和冷却机构联接以便控制反应器的温度。例如,反应器可被构造成使得产物和过量反应物再循环通过冷却机构以使水蒸汽冷凝。产物和/或过量反应物然后可被再加热并且再循环通过反应器。通过去除再循环气体中的一些水蒸汽,可控制所形成的固体碳的形态。改变水蒸汽的分压使混合物的碳活性改变。反应器还可被联接至碳收集器,其中水和未反应的反应物与碳产物分离。从所述系统中收集并且去除分离的碳产物。

[0129] 可操作反应器以使得反应物流特征为层流以优化催化剂与反应物之间的接触时间。在这种构型中,湍流的相对短周期或相对小区域可帮助从催化剂表面去除固体碳产物。

[0130] 反应器可设定大小并且被构造成增加每单位体积反应器暴露的催化剂表面积。例如,如果催化剂是薄片或箔,那么所述箔可呈螺旋状盘绕。反应物气体可通过输出头(header)或喷嘴分布以引导流穿过反应器。可选择反应物气体流动速率以使得反应物气体以层流状态穿过反应器。如果催化剂是呈螺旋形式,气体可在催化剂螺旋的中心进入反应器并且在反应器的外壁处离开反应器,以使得约整个催化剂表面暴露于反应物气体。

[0131] 在一些实施方案中,两个或更多个反应器一起操作,以使得总过程是半连续的。在这类实施方案中,固体催化剂材料被放置且固定在每个反应器中。每个反应器被构造成选

择性地与处理过程分离,而其它反应器在处理过程中。例如,每个反应器可被构造成具有气体供应管线、净化管线、反应器输出管线,并且可被连接至压缩机。当足够固体碳产物已在一个反应器中形成以准许去除,所述反应器可与系统分离且下线,而另一个反应器被放置在操作中。将固体碳产物从第一反应器去除,同时固体碳产物在另一反应器中形成。在固体碳产物从第一反应器中去除之后,所述第一反应器被准备以再次形成固体碳产物。当足够固体碳产物已在第二反应器中形成时,将所述第二反应器分离且下线。第三反应器可被操作,同时从第二反应器去除且收集固体碳产物。在一些实施方案中,如果第一反应器在第二反应器准备下线时准备好反应,那么所述第一反应器可被放回到线上。以这种方式,所述过程以半连续方式操作,并且至少一个反应器还原碳氧化物,同时至少另一个反应器被准备还原催化剂表面上的碳氧化物。

[0132] 图2示出半连续反应系统200的简化框图流程图。将第一反应气体210与第二反应气体215在混合阀220中进行混合。反应气体210、215分别包括气态碳氧化物和还原剂。在穿过混合阀220之后,反应气体210、215通过进气阀232进入第一反应器230。反应气体210、215在通过排气阀234离开之前至少部分地在第一反应器230内反应。

[0133] 在一段时间之后,将进气阀232和排气阀234关闭,并且反应气体流210、215作为替代通过进气阀242传递至第二反应器240。反应气体210、215在通过排气阀244离开之前至少部分地在第二反应器240内反应。在反应在第二反应器240中进行时,第一反应器230中的催化剂可被准备用于后续反应循环。

[0134] 在一段时间之后,将进气阀242和排气阀244关闭,并且反应气体流210、215作为替代通过进气阀250传递至第三反应器252。反应气体210、215在通过排气阀254离开之前至少部分地在第三反应器250内反应。在反应在第三反应器250中进行时,第一反应器230和/或第二反应器240中的催化剂被准备用于后续反应循环。

[0135] 在每个循环进行时,产物(例如,气体)进入冷凝器260,在所述冷凝器中水蒸汽可被冷凝且去除。压缩机270压缩剩余产物和/或未反应的反应物并且将它们再循环回至混合阀220或至反应器230、240或250中的任一个。真空泵280净化系统200或降低系统200中的压力。

[0136] 反应器还可被构造成连续操作。如果反应器连续操作,固体碳产物可在反应持续时从催化剂表面去除。似乎本文公开的一些反应有助于连续操作反应器,因为随着CNT在催化剂的暴露表面上生长,反应气体与所述表面相互作用。随着生长持续,一组相邻的碳纳米管可变得卷缠并且将CNT从层中的催化剂表面上提离,从而使新鲜催化剂表面暴露于反应气体以持续所述反应。

[0137] 在一些实施方案中,反应器被构造成使得催化剂金属的连续薄片、带或带状物被持续运输通过反应器。当薄片进入反应器时,金属表面充当碳氧化物还原中的催化剂。CNT(或另一种形式的固体碳)在薄片被传送通过反应器时在金属表面上形成。在穿过反应器之后,固体碳产物可在薄片另一次穿过反应器做准备时从催化剂表面去除。

[0138] 在一些实施方案中,催化剂(例如,呈固体块、金属薄片等形式)被放置或安装在传送带上。传送带穿过反应腔室并且随后通过将固体碳产物从催化剂的表面去除的装置。随着传送带持续移动,催化剂再次进入反应腔室并且所述过程重复。

[0139] 在一些实施方案中,柔性金属薄片或金属箔可内衬在传送带的整个长度上。因此,

催化剂材料可被连续添加至反应腔室并且固体碳产物可在另一位置处连续从所述催化剂去除。反应器可被分离成不同的腔室或区段,如还原腔室,其中不存在碳氧化物;和催化腔室,其中存在碳氧化物和还原剂两者。

[0140] 图3示出具有催化剂材料310的若干层或薄片的反应器300。反应器300被构造成使得反应气体通过入口320进入反应器300的顶部并且通过出口330在反应器300底部或附近离开。催化剂材料310可在反应器300中构造,以使得在反应气体流经入口320和反应器300时,所述反应气体接触催化剂材料310的每个表面。如图3中所示,如果入口320是在反应器300的顶部处,那么反应气体接触催化剂材料310的顶部薄片并且以曲折路径向下流经反应器300。随着反应气体沿曲折路径行进,所述反应气体接触反应器300中的催化剂310的每个表面。催化剂材料310的所述层或薄片可在反应器300中构造,以使得反应气体在反应器300的顶部处流动越过第一层,在反应器300的一个壁处经过所述第一层,从而在反应器300中的催化剂材料310的每个层或薄片的顶部和底部上传递。

[0141] 固体碳产物在反应器300的底部处加以收集。固体碳产物从催化剂材料310的表面去除可通过反应气体的向下流动并且通过重力来帮助。

[0142] 在其它实施方案中,反应器包括催化剂材料(例如,软钢)的一个或多个管,并且反应气体从反应器的顶部流动。反应气体在所述反应气体向下朝向反应器的出口流动时接触所述管的内表面和外表面。

[0143] 如果催化剂是金属薄片或金属箔,那么整个表面不必变成用碳涂布。固体表面上的碳沉积区域任选地可通过遮蔽来限于一个或多个区域以促进仅在固体表面的选定部分上形成固体碳。因此,遮蔽可用于改变所产生的纳米管林状物的形状和形态。

[0144] 催化剂材料可从反应器中去除,并且可进行振荡或振动以从所述表面去除固体碳产物。如果催化剂材料是紧密缠绕的金属薄片或箔,那么所述薄片或箔可从反应器去除并且解开,从而引起碳产物剥落并且与催化剂表面分离。或者,反应器可被构造成原位振动催化剂,从而从催化剂表面去除固体碳产物。

[0145] 固体碳产物还可机械地从催化剂表面刮落。例如,催化剂可穿过被设计成具有间隙的刮刀,以使得仅催化剂穿过,并且固体碳产物被从催化剂表面刮落。或者,催化剂可穿过刷子,以使得固体碳产物被从催化剂表面刷掉。催化剂和固体碳产物可穿过刮刀、叶片或刷子,所述刮刀、叶片或刷子被构造成使得催化剂表面在所述刮刀、叶片或刷子下方穿过并且通过所述刮刀、叶片或刷子去除。因此,固体碳产物可通过刮落去除或以其它方式将它从催化剂表面擦掉。

[0146] 在另一个实例中,固体碳产物可通过将高速空气或气体引导至催化剂表面与固体碳产物之间的界面来从所述催化剂表面去除。例如,固体碳产物可通过使催化剂穿过被构造成使高速空气的快速和强力浪涌分布至催化剂表面的反应器区段、从而从所述催化剂表面吹掉固体碳产物来从所述催化剂表面去除。

[0147] 在一些实施方案中,固体碳产物可通过适合的溶剂从催化剂表面冲洗掉。例如,固体碳产物可通过使传送机穿过被构造成使溶剂或酸与固体碳产物相接触的反应器区段、从而从催化剂的表面去除固体碳产物来去除。在一些实施方案中,固体碳产物可通过将催化剂材料浸入溶剂(如乙醇)中来从催化剂表面化学地去除。一些固体碳形成可形成较大结块。例如,如果CNT的样品在乙醇中轻轻地搅拌或振荡,那么CNT聚结并且互锁。与个别枕状

物形成相比,结块可更大和更强。CNT的形态可尤其适合于形成各种类型的碳纳米管纸、毡、电极等。

[0148] 从催化剂表面去除固体碳产物可与从气体或液体流分离和收集固体的手段关联。这类收集手段可包括但不限于淘析、离心、静电沉淀和过滤。

[0149] 可将一种或多种物质引入反应区中以改变所需固体碳产物的物理性质,经由并入固体碳产物中,或通过固体碳产物上的表面沉积。固体碳材料的物理性质可大致上通过将另外的物质施加至固体碳表面来改变。所得固体碳的许多不同的改变和功能化是可能的。

[0150] 在一个实施方案中,在固体碳纳米管已经形成之后,将反应气体混合物从反应器去除并且用于改变或功能化所得固体碳产物的气体混合物替换。将碳氧化物和还原剂从反应器去除,并且将功能化气体混合物引入反应器中。功能化气体混合物可包括官能团如烷基,羰基,芳香族、非芳香族环,肽、氨基、羟基、硫酸根基团或磷酸根基团。反应温度和压力被维持在适合条件下以发生碳纳米管的功能化。在另一个实施方案中,在形成固体碳产物之后,将反应器用惰性气体、空气或其它气体或官能团冷却。

[0151] 本文描述的还原过程总体上导致形成至少一种固体碳产物和水。水可随后加以冷凝。可提取水的潜热用于加热目的或作为低压力功率提取循环的一部分。水可为用于另一个过程的有用副产物。

[0152] 本文公开的方法可并入电力生产、化学过程和制造过程中,其中主要烃类燃料来源的燃烧是热量的主要来源。来自这类过程的所得燃烧气体含有碳氧化物,其可充当用于制造所需固体碳产物的碳来源。所述方法可针对许多不同产生能力来按比例调整,以使得例如在设计时考虑到此方法的工厂可设定规模以处置来自大型烧煤发电厂的燃烧过程的碳氧化物排放物或来自内燃机的那些排放物。举例来说,所述方法可用于还原来自大气、燃烧气体、过程废气、制造波特兰水泥的排出气体和井气体,或来自其分离馏分的二氧化碳。

[0153] 在另一个实施方案中,将来自来源气体混合物的碳氧化物从来源混合物中分离并且浓缩以形成用于还原过程的碳氧化物原料。来源气体中的碳氧化物可经由在本领域中已知的各种手段(例如,胺吸收和再生)来浓缩。在另一个实施方案中,催化转化过程可用作多阶段功率提取过程中的中间步骤,其中第一阶段将燃烧气体冷却至形成所需固体碳产物的还原过程的反应温度。然后,可将还原反应的所需温度下的冷却燃烧气体传递经过还原过程并且随后传递经过另外的功率提取阶段。

[0154] 将此方法与产生电功率的烃燃烧过程关联具有的另一优势在于还原过程所需要的氢可使用非峰值功率的水的电解来形成。在电解过程中形成的氧

[0155] 在一些情况下,在冷却之前从反应气体混合物中去除固体碳产物可为有利的(例如,经由净化腔室将固体碳产物从反应器中取出,其中反应气体由惰性净化气体如氩、氮或氦来置换)。冷却之前的净化有助于减少在冷却过程期间所需固体碳产物上的不合需要的形态的沉淀或生长。

[0156] 实施例

[0157] 以下实施例示出所描述的过程。每个实施例在以下小节中另外详细地解释,并且所述实施例中的每个的产物的扫描电子显微镜图像包括在内。

[0158] 表1:实施例1至7的条件

实施例	碳氧化物	还原剂	催化剂	条件
实施例1: 多壁碳纳米管枕状物	CO ₂	氢	软钢上的锈	压力 = 101.3 kPa 温度 = 680°C 时间 = 1小时
实施例2: 多壁碳纳米管	CO ₂	氢	304不锈钢	压力 = 101.3 kPa 温度 = 680°C 时间 = 1小时
实施例3: 多壁碳纳米管	CO ₂	氢	316L不锈钢	压力 = 97.3 kPa 温度 = 700°C 时间 = 1小时
[0159] 实施例4: 多壁碳纳米管	CO ₂	氢	钢丝绒	压力 = 70.6 kPa 温度 = 700°C 时间 = 1小时
实施例5: 石墨小板	CO ₂	氢	304不锈钢	压力 = 78.5 kPa 温度 = 575°C 时间 = 2小时
实施例6: 碳纳米管枕状物	CO ₂	氢	304不锈钢	压力 = 101.3 kPa 温度 = 650°C 时间 = 1小时
实施例7: 碳纳米管林状物	CO ₂	氢	软钢管	压力 = 101.3 kPa 温度 = 650°C 时间 = 1小时

[0160] 实施例1至7的实验室设置在图4中示出。试验以分批模式执行。实验仪器包括串联的两个管式炉1、2。每个炉包含石英外壳层。两个炉配置允许在不同反应温度下并且使用不同催化剂,但是使用相同反应气体混合物和压力在管式炉1、2中的每一个中分别同时试验。催化剂样品(即,金属管)放置于管式炉1、2内部。将管式炉1、2加热约一至两小时,并且在反应之后,冷却四至六小时以使得可去除样品。管式炉1、2还可使用适当管路和阀门来独立地操作。图4中示出的部件,连同相关管路、器械和附件在以下实施例描述中统称为“实验仪器”。

[0161] 在实施例中以各种组合使用的气体是:研究级二氧化碳(CO₂),其可从PraxAir获得;研究级甲烷(CH₄),其可从PraxAir获得;标准级氮(N₂),其可从PraxAir获得;研究级氦(He),其可从Air Liquide获得;和研究级氢(H₂),其可从PraxAir获得。

[0162] 如图4中所描绘,存储在气体供应6中的气体穿过混合阀7。混合阀7将气体混合并且控制气体流至管式炉1、2。气体经由管式炉1和2流至总体上保持在约3°C下的冷凝器4以去除水。干燥气体穿过压缩机3并且回到管式炉1中。如果具体实验要求用惰性气体来净化炉1、2,那么间歇地使用真空泵5来排空管式炉1、2。

[0163] 第一管式炉1的温度通过大致在第一管式炉1的中心线处位于外部石英壳内部的K型热电偶来测量。第二管式炉2的温度通过大致在第二管式炉2的中心线处位于管式炉2的陶瓷绝缘中钻出的孔中的K型热电偶来测量。温度如这些热电偶上所显示来报告。

[0164] 不试图测量或控制再循环流动速率,并且产物质量和反应速度似乎与流动速率无

关(例如,不论使用大容量压缩机或低容量泵)。不受任何具体理论约束,流动速率可全部高于临界阈值。流动速率对于生产设备的设计和可操作为重要的,但是在本文报告的试验中不是特别重要,因为实验仪器的容积比催化剂和所得固体碳产物的体积大得多。确定具体生产设计的最佳流动速率的适当试验容易为本领域技术人员思及。

[0165] 在实验期间,实验仪器中的气体压力随着温度增加而突然开始快速降低。压力开始降低的温度随着催化剂和气体混合物而变化。此压力降低可指示开始形成固体碳产物。当压力降低时,另外的反应气体经由混合阀7添加至实验仪器以保持压力。在短时间之后,压力开始上升,在此时点将混合阀7关闭。压力降低的幅度和持续时间似乎指示开始CNT生长和/或生长速率。

[0166] 启动程序遵循两个方法之一:在惰性气体(氩或氮)中加热实验仪器,或在空气中加热实验仪器。在惰性气体中加热的情况下,实验仪器通过真空泵5来抽空和净化约五分钟,然后将真空泵5关闭并且分离。使用惰性气体将实验仪器达到大气压。然后将惰性气体关闭,并且将管式炉1、2的加热元件开启以开始加热循环。在空气的情况下,管式炉1、2在启动时未被净化,并且直接达到操作温度。

[0167] 当炉到达近似实验设定点温度时,实验仪器用反应气体混合物(通常化学计算量的二氧化碳和还原气体混合物)抽空和净化五分钟。然后,使实验仪器达到大气压力,同时反应气体和温度继续上升并且直到实验仪器仪表温度在选定的测试温度下为止。

[0168] 在实施例1中,将管式炉1、2操作固定时间(通常1小时),然后将管式炉1、2关闭。在管式炉1、2关闭之后,将真空泵5开启,将反应气体抽空和实验仪器用惰性气体(氩或氮)净化约五分钟。然后将真空泵5关闭并且用惰性净化气体使实验仪器达到大气压力并且允许冷却。

[0169] 在实验期间,没有观察到基于用于净化和冷却的惰性气体而产生的CNT的质量的差异。实施基于本文中的实施例1的连续流反应器容易为本领域技术人员思及。

[0170] 实施例1

[0171] 具有广泛红色锈斑的软钢圆片样品用作催化剂。软钢圆片安置于管式炉1中的约中心线处。启动真空泵5,并且氩用于净化实验仪器五分钟。五分钟之后,将真空泵5关闭、将压缩机3开启、将冷冻冷凝器4开启,并且氩气继续流动直到压力到达90.6kPa(680托)为止,在此时点将气体流关闭。然后开启管式炉1的加热元件。

[0172] 当炉1温度到达680℃温度时,将真空泵5开启,并且使用化学计算量的二氧化碳和氩的混合物(通过混合阀7来从气体供应6传输)中的反应气体来净化实验仪器五分钟。五分钟之后,将真空泵5关闭。当实验仪器达到101.3kPa(760托)的压力时,将混合阀7关闭以停止反应气体流至管式炉1中。压缩机3和冷冻冷凝器4操作以将反应气体循环通过管式炉1、2。通过定期打开混合阀7来添加另外的反应气体以保持实验仪器仪表压力在85.3kPa(640托)与101.5kPa(760托)之间。将反应气体循环通过管式炉1、2一小时,然后将炉1的加热元件关闭,将真空泵5启动,并且实验仪器使用来自混合阀7控制的气体供应6的氩净化五分钟。然后,将真空泵5关闭并且氩净化气体继续流动直到实验仪器中的仪表压力为98.7kPa(740托)为止。然后,炉1保持冷却。

[0173] 炉1已经冷却之后,将钢样品去除。图5展示钢样品去除之后的照片,包括衬底上的“林状物”类型生长。此林状物由CNT“枕状物”组成。图6展示700x放大率下的相同样品的SEM

(扫描电子显微镜)图像。图7是顶视图并且展示18,000x放大率下的图6的相同样品并且展示典型枕状物的细节。CNT的大小(几十至几百纳米直径)指示其可能为多壁CNT。图7还展示明亮斑点处的每个CNT的生长尖端中的催化剂。生长尖端的平均直径似乎为相关碳纳米管的直径的约1.2至1.3倍。图8展示图7中的CNT的元素分析,指示CNT主要是碳与微量铁和氧成分,或许归因于催化剂颗粒包埋于CNT的生长尖端中。

[0174] 实施例2

[0175] 将石英盘平放着安置于用作催化剂的304不锈钢圆片中。圆片安置于炉1中的约中心线处。将实验仪器如在实施例1中进行氢净化并且加热。添加反应气体并且在680℃的温度和85.3kPa(640托)与101.3kPa(760托)之间的压力下再循环一小时,如在实施例1中。

[0176] 在炉1已经冷却之后,将不锈钢样品从炉1中去除。CNT垫在石英与不锈钢圆片之间生长。一部分CNT垫粘合至石英和不锈钢表面。图9展示10,000x放大率下的样品,并且图10展示100,000x放大率下的样品。CNT的大小(几十至几百纳米直径)指示其可能为多壁CNT。

[0177] 实施例3

[0178] 316L不锈钢圆片用作催化剂。316L不锈钢圆片安置于炉1中的约中心线处。将实验仪器如在实施例1中进行氢净化并且加热。添加反应气体并且如在实施例1中再循环一小时,但是在700℃温度和93.3kPa(700托)与97.3kPa(730托)之间的压力下。

[0179] 在炉1已经冷却之后,将不锈钢圆片从炉1中去除。图11是不锈钢圆片的照片。碳纳米管只在一部分圆片上生长。此情况的原因是不明的。图12展示2,500x放大率下的圆片上的CNT林状物的区域的图像,并且图13展示10,000x放大率下的CNT林状物的相同区域的图像。管的直径指示其可能是多壁CNT。

[0180] 实施例4

[0181] 软钢丝绒样品用作催化剂。钢丝绒安置于炉1中接近中心线并且在空气中加热。将压缩机3、冷冻冷凝器4和管式炉1的加热元件开启,使空气循环通过实验仪器。当炉1温度达到645℃时,将真空泵5启动,并且化学计算量的二氧化碳和氢的混合物从气体供应6(经由混合阀7)流入管式炉1中五分钟。炉1的温度继续增加至700℃的设定点。五分钟结束时,将真空泵5关闭并且气体继续流动直到实验仪器的仪表压力为70.6kPa(530托)为止,在此时点将反应气体流动速率降低至足以将压力保持在66.6kPa(500托)与70.6kPa(530托)之间的较低流动速率。将反应气体循环通过管式炉1、2一小时,然后将炉1的加热元件关闭,将真空泵5启动,并且实验仪器使用氢净化五分钟。然后,将真空泵5关闭并且氢净化气体继续流动直到实验仪器中的仪表压力为93.3kPa(700托)为止。然后,炉1保持冷却。

[0182] 在炉1已经冷却之后,将钢丝绒样品与固体碳产物去除。图14是钢丝绒样品的照片。将固体碳产物的粉末黑带取样并且在SEM下检查,在图15中在800x放大率下展示于粉末颗粒图像中。所描绘的颗粒是包括粉末黑带的枕状物堆叠的单一“枕状物”。图16展示约120,000x放大率下的相同枕状物的图像。直径指示CNT可能是多壁的。

[0183] 实施例5

[0184] 316不锈钢丝样品用作催化剂。金属丝安置于炉1中接近炉1的出口。将炉1的加热元件、冷冻冷凝器4和真空泵5开启。化学计算量的二氧化碳与氢的混合物(通过混合阀7从气体供应6输送)中的反应气体用于净化实验仪器五分钟。五分钟之后,将真空泵5关闭,将压缩机3开启,并且反应气体混合物继续流动直到实验仪器的仪表压力为78.5kPa(589托)

为止,在此时点将反应气体流关闭。将反应气体在575℃下循环通过管式炉1、2两小时,然后将炉1的加热元件关闭,将真空泵5启动,并且实验仪器使用氦净化五分钟。然后,将真空泵5关闭并且氦继续流动直到实验仪器中的仪表压力为93.3kPa(700托)为止。然后,炉1保持冷却。

[0185] 在炉1已经冷却之后,将钢丝从炉1中去除。图17是具有固体碳产物的表面生长的钢丝样品的照片,在此实例中,包括石墨小板。石墨小板的样品使用SEM来成像,如在图18中在7,000x放大率下展示并且在图19中在50,000x放大率下展示。

[0186] 实施例6

[0187] 304不锈钢圆片用作催化剂。将石英盘放置在不锈钢圆片的上表面上。将不锈钢圆片和石英盘安置于炉1中约中心线处。将实验仪器如在实施例1中进行氦净化并且加热。添加反应气体并且在650℃的温度和85.3kPa(640托)与101.3kPa(760托)之间的压力下再循环,如在实施例1中。

[0188] 在炉1已经冷却之后,将不锈钢圆片和石英盘去除。图20是在表面上具有石墨小板的样品的照片。石墨小板的样品使用SEM来成像,如在图21中在778x放大率下展示。图21展示包括纤维的枕状物。图22展示包括碳纳米管的卷缠结构的11,000x放大率下的枕状物之一。图23展示70,000x放大率,其展示如图22中展示的相同枕状物的一些碳纳米管的细节。

[0189] 将以前实施例中的催化剂替换成由周期表的第5至10族(例如,镍、钼、铬、钴、钨、锰、钨、铂、铌、等)、镧系元素和镧系元素组成的催化剂可产生基本上类似结果。因此,催化剂替换成含有铬、钼、钴、钨或镍的合金或超合金可产生基本上类似的结果,其中纳米管产物的大小和形态取决于催化剂材料的粒度。适合的催化剂还包括这类金属的混合物。如本文描述的那些类似反应条件可用于这类催化剂。举例来说,反应温度可在约500℃至约1,200℃、约600℃至约1,000℃,或约700℃至约900℃范围内。在一些实施方案中,温度可为至少650℃,如至少680℃,以产生所选择的固体碳产物。固体碳产物(例如,CNT)的大小和形态可取决于非铁催化剂的粒度。

[0190] 实施例7

[0191] 将具有约15cm长度和约5cm内径的软钢管安置于炉1中的约中心线处。将反应气体流从反应器的顶部向下引导,这帮助收集固体碳产物。当炉1达到650℃的设定点时,碳沉积速率在钢管上是约8.0g/小时。沉积速率似乎不是碳沉积在钢管表面上的温度范围中的温度的强函数。碳形成速率等于约 7.61×10^{-3} 摩尔/m²/s,其类似于管的传质速率。

[0192] 对于以下的实施例8至14来说,碳钢试样块是从具有约1.3mm厚度的钢薄片上切割的。每个试样块是约13mm宽和约18mm至22mm长。试样块个别地安置在约8.5cm长和1.5cm宽的石英舟皿中,并且舟皿端对端插入具有约2.54cm内径和约1.2m长度的石英管中。然后将石英管安置于管式炉中。石英管用氢气净化以还原试样块的表面,然后将管式炉加热至操作条件。在管式炉达到操作条件之后,将反应气体引入石英管(即,连续流经石英管)以使得每个试样块的上表面和下表面暴露于反应气体。测量每个试样块的温度、压力和气体组分。在测试之后,将试样块从石英管中去除。记录重量变化和碳形成。

[0193] 实施例8

[0194] 将十二个钢试样块放置于如上所述的石英管中。将含有约25%H₂、25%CO、25%CO₂和25%CH₄的反应气体在约4.0MPa下引入石英管中。气体在2000sccm(每分钟标准立方

厘米)下流过试样块约4小时。固体碳在约650℃与约870℃之间的温度下在所述十二个试样块中的八个上形成,如以下表2中所示。在测试之后,将固体碳从一些试样块上以物理方式去除并且测试BET比表面积,如表2中所示。固体碳的样品使用SEM来成像,如在图24至30中在50,000x放大率下展示。在测试期间,从气体中收集到约41.2克水。

[0195] 表2:来自25% H₂、25% CO、25% CO₂和25% CH₄的固体碳形成

[0196]

样品编号	1	2	3	4	5	6
与入口的距离(英寸)	5.3	8.6	12.1	15.9	19.2	23.3
温度(℃)	358.4	563.3	649.4	701.5	721.4	749.9
H ₂ 组成(%)			23.7		22.6	21.9
CH ₄ 组成(%)			24.9		24.4	24.1
CO ₂ 组成(%)			23.0		21.4	20.5
CO组成(%)			26.1		27.2	27.9
H ₂ O组成(%)			2.39		4.46	5.67
沉积速率(g/cm ² /小时)	0.000	0.000	0.058	0.043	0.047	0.109
表面积(m ² /g)			249.5	178.7	141.3	
SEM图像			图24		图25	图26

[0197]

样品编号	7	8	9	10	11	12
与入口的距离(英寸)	26.9	30.3	33.7	37.2	40.4	44.0
温度(℃)	773.4	802.5	842.0	892.2	868.8	548.4
H ₂ 组成(%)	21.3	20.8	20.2		19.2	
CH ₄ 组成(%)	23.9	23.6	23.4		22.9	
CO ₂ 组成(%)	19.6	18.9	18.1		16.5	
CO组成(%)	28.5	29.0	29.6		30.7	
H ₂ O组成(%)	6.71	7.70	8.71		10.7	
沉积速率(g/cm ² /小时)	0.116	0.107	0.085	0.000	0.043	0.000
表面积(m ² /g)	110.4	97.5	97.5		106.4	
SEM图像	图27	图28	图29		图30	

[0198] 实施例9

[0199] 将十二个钢试样块放置于如上所述的石英管中。将含有约50% CO和50% CO₂的反应气体在约4.0MPa下引入石英管中。气体在2000sccm下流过试样块约三小时。固体碳在约590℃与约900℃之间的温度下在所述十二个试样块中的十个上形成,如以下表3中所示。在测试之后,将固体碳从一些试样块上以物理方式去除并且测试BET比表面积,如表3中所示。固体碳的样品使用SEM来成像,如在图31至38中在50,000x放大率下展示。在测试期间,没有从气体中收集到水。

[0200] 表3:来自50% CO和50% CO₂的固体碳形成

[0201]

样品编号	1	2	3	4	5	6
------	---	---	---	---	---	---

与入口的距离(英寸)	5.5	9.1	12.4	16.1	20.1	23.4
温度(°C)	413.9	589.1	631.2	666.7	701.1	738.2
H ₂ 组成(%)		0.39	0.39	0.40	0.40	0.40
CO ₂ 组成(%)		49.7	49.7	49.6	49.6	49.5
CO组成(%)		49.9	49.9	50.0	50.0	50.1
沉积速率(g/cm ² /小时)	0.000	0.011	0.011	0.007	0.014	0.009
表面积(m ² /g)		43.9	78.5		27.4	
SEM图像		图31	图32	图33	图34	图35

[0202]

样品编号	7	8	9	10	11	12
与入口的距离(英寸)	26.9	30.4	33.9	37.1	40.9	44.3
温度(°C)	785.5	844.2	897.8	891.0	825.0	523.5
H ₂ 组成(%)	0.40		0.41		0.42	
CO ₂ 组成(%)	49.5		49.4		49.3	
CO组成(%)	50.1		50.2		50.3	
沉积速率(g/cm ² /小时)	0.003	0.006	0.009	0.009	0.005	0.000
表面积(m ² /g)						
SEM图像	图36		图37		图38	

[0203] 实施例10

[0204] 将十二个钢试样块放置于如上所述的石英管中。将含有约90%CO和10%CO₂的反应气体在约4.0MPa下引入石英管中。气体在2000sccm下流过试样块约两小时。固体碳在约590°C与约900°C之间的温度下在所述十二个试样块中的十个上形成,如以下表4中所示。在测试之后,将固体碳从一些试样块上以物理方式去除并且测试BET比表面积,如表4中所示。固体碳的样品使用SEM来成像,如在图39至47中在50,000x放大率下展示。在测试期间,没有从气体中收集到水。

[0205] 表4:来自90%CO和10%CO₂的固体碳形成

	样品编号	1	2	3	4	5	6
	与入口的距离(英寸)	5.4	8.9	12.4	15.9	20.6	22.9
	温度(°C)	423.6	588.5	632.6	663.1	703.2	729.4
	H ₂ 组成(%)			0.54	0.57	0.60	0.62
[0206]	CO ₂ 组成(%)			11.6	12.3	13.4	13.9
	CO组成(%)			87.9	87.1	86.0	85.5
	沉积速率(g/cm ² /小时)	0.000	0.001	0.083	0.118	0.064	0.066
	表面积(m ² /g)			68.2	61.7	58.7	53.2
	SEM图像			图39	图40	图41	图42

[0207]	样品编号	7	8	9	10	11	12
	与入口的距离(英寸)	27.1	30.9	34.8	36.4	40.6	44.4
	温度(°C)	789.4	857.1	902.4	898.7	829.0	499.3
	H ₂ 组成(%)	0.65	0.68	0.71	0.72	0.42	
	CO ₂ 组成(%)	14.9	15.8	16.7	18.2	49.3	
	CO组成(%)	84.4	83.5	82.6	81.1	50.3	
	沉积速率(g/cm ² /小时)	0.030	0.019	0.005	0.005	0.027	0.000
	表面积(m ² /g)	44.9					
SEM图像	图43	图44	图45	图46	图47		

[0208] 实施例11

[0209] 将十二个钢试样块放置于如上所述的石英管中。将含有约90%CO和10%CO₂的反应气体在约1.5MPa下引入石英管中。气体在2000sccm下流过试样块约三小时。固体碳在约536°C与约890°C之间的温度下在所述十二个试样块中的十个上形成,如以下表5中所示。在测试之后,将固体碳从一些试样块上以物理方式去除并且测试BET比表面积,如表5中所示。固体碳的样品使用SEM来成像,如在图48至54中在50,000x放大率下展示。在测试期间,没有从气体中收集到水。

[0210] 表5:来自90%CO和10%CO₂的固体碳形成

[0211]

样品编号	1	2	3	4	5	6
与入口的距离(英寸)	5.3	8.9	12.6	16.0	19.6	22.6
温度(°C)	422.8	536.4	638.8	676.3	708.2	736.0
H ₂ 组成(%)			0.61	0.62	0.63	0.64
CO ₂ 组成(%)			9.56	9.75	9.96	10.1
CO组成(%)			89.8	89.6	89.4	89.2
沉积速率(g/cm ² /小时)	0.000	0.001	0.011	0.013	0.013	0.020
表面积(m ² /g)				53.2	50.4	44.0
SEM图像			图48	图49	图50	图51

[0212]

样品编号	7	8	9	10	11	12
与入口的距离(英寸)	26.4	29.8	32.6	37.2	40.3	44.0
温度(°C)	768.8	803.1	831.8	890.5	856.6	535.6
H ₂ 组成(%)	0.65	0.67	0.68			
CO ₂ 组成(%)	10.3	10.5	10.7			
CO组成(%)	89.0	88.8	88.6			
沉积速率(g/cm ² /小时)	0.015	0.009	0.001	0.001	0.002	0.000
表面积(m ² /g)	38.7	31.5				
SEM图像	图52	图53	图54			

[0213] 实施例12

[0214] 将十二个钢试样块放置于如上所述的石英管中。将含有约13.0%H₂、15.2%CO、

10.9%CO₂、57.8%CH₄和3.0%Ar的反应气体在约412kPa下引入石英管中。气体在2000scm下流过试样块约六小时。固体碳在约464℃与约700℃之间的温度下在所述十二个试样块中的七个上形成,如以下表6中所示。在测试之后,将固体碳从一些试样块上以物理方式去除并且测试BET比表面积,如表6中所示。固体碳的样品使用SEM来成像,如在图55至57中在50,000x放大率下展示。在测试期间,从气体中收集到约7.95克水。

[0215] 表6:来自13.0%H₂、15.2%CO、10.9%CO₂、57.8%CH₄和3.0%Ar的固体碳形成

[0216]

样品编号	1	2	3	4	5	6
与入口的距离(英寸)	4.5	8.1	11.9	15.1	18.8	22.5
温度(℃)	277.2	467.9	526.9	566.8	601.8	638.7
H ₂ 组成(%)			12.3			
CH ₄ 组成(%)			57.8			
CO ₂ 组成(%)			10.9			
CO组成(%)			15.1			
H ₂ O组成(%)			0.87			
Ar组成(%)			3.16			
沉积速率(g/cm ² /小时)	0.000	0.000	0.016	0.019	0.009	0.007
表面积(m ² /g)			189.5	245.9	228.9	142.7
SEM图像			图55			

[0217]

样品编号	7	8	9	10	11	12
与入口的距离(英寸)	26.0	29.6	33.1	36.8	40.4	44.1
温度(℃)	666.0	698.1	737.0	786.3	766.3	464.4
H ₂ 组成(%)		11.5				10.9
CH ₄ 组成(%)		57.5				57.2
CO ₂ 组成(%)		10.1				9.39
CO组成(%)		14.9				14.8
H ₂ O组成(%)		2.85				4.49
Ar组成(%)		3.18				3.20
沉积速率(g/cm ² /小时)	0.010	0.002	0.000	0.000	0.000	0.005
表面积(m ² /g)	96.7	66.7				224.8
SEM图像		图56				图57

[0218] 实施例13

[0219] 将十二个钢试样块放置于如上所述的石英管中。将含有约13.0%H₂、15.2%CO、13.0%CO₂、55.8%CH₄和2.93%Ar的反应气体在约412kPa下引入石英管中。气体在2000scm下流过试样块约六小时。固体碳在约536℃与约794℃之间的温度下在所述十二个试样块中的七个上形成,如以下表7中所示。在测试之后,将固体碳从一些试样块上以物理方式去除并且测试BET比表面积,如表7中所示。固体碳的样品使用SEM来成像,如在图58至62中在50,000x放大率下展示。在测试期间,从气体中收集到约7.38克水。

[0220] 表7:来自13.0%H₂、15.2%CO、13.0%CO₂、55.8%CH₄和2.93%Ar的固体碳形成

样品编号	1	2	3	4	5	6
与入口的距离(英寸)	5.4	9.0	12.4	15.6	19.1	23.3
温度(°C)	335.8	482.4	536.9	574.6	607.4	645.4
H ₂ 组成(%)				11.5	11.3	11.1
CH ₄ 组成(%)				55.7	55.6	55.5
CO ₂ 组成(%)				13.3	13.1	13.0
CO组成(%)				15.2	15.3	15.4
H ₂ O组成(%)				1.24	1.62	2.07
Ar组成(%)				3.04	3.06	3.07
沉积速率(g/cm ² /小时)	0.000	0.000	0.015	0.009	0.007	0.007
表面积(m ² /g)			225.8	251.1	189.8	132.7
SEM图像				图58	图59	图60

[0221]

[0222]

样品编号	7	8	9	10	11	12
与入口的距离(英寸)	27.0	30.4	33.8	37.5	40.8	44.5
温度(°C)	673.4	704.6	744.3	794.1	752.9	438.7
H ₂ 组成(%)	10.8	10.6				
CH ₄ 组成(%)	55.3	55.2				
CO ₂ 组成(%)	12.8	12.7				
CO组成(%)	15.5	15.6				
H ₂ O组成(%)	2.5	2.86				
Ar组成(%)	3.08	3.10				
沉积速率(g/cm ² /小时)	0.004	0.0003	0.000	0.0001	0.0001	0.0001
表面积(m ² /g)	79.4					
SEM图像	图61	图62				

[0223] 实施例14

[0224] 将十二个钢试样块放置于如上所述的石英管中。将含有约15.2%H₂、13.0%CO、8.7%CO₂、59.9%CH₄和3.15%Ar的反应气体在约412kPa下引入石英管中。气体在2000scm下流过试样块约六小时。固体碳在约523°C与约789°C之间的温度下在所述十二个试样块中的十个上形成,如以下表8中所示。在测试之后,将固体碳从一些试样块上以物理方式去除并且测试BET比表面积,如表8中所示。固体碳的样品使用SEM来成像,如在图63至68中在50,000x放大率下展示。在测试期间,从气体中收集到约9.59克水。

[0225] 表8:来自15.2%H₂、13.0%CO、8.7%CO₂、59.9%CH₄和3.15%Ar的固体碳形成

[0226]

样品编号	1	2	3	4	5	6
与入口的距离(英寸)	4.4	7.9	11.9	15.4	18.9	22.4
温度(°C)	262.5	466.7	523.6	568.8	603.8	638.1
H ₂ 组成(%)				13.8	13.6	13.4
CH ₄ 组成(%)				59.9	59.9	59.9
CO ₂ 组成(%)				9.36	9.21	9.07

CO组成 (%)				13.0	13.0	13.1
H ₂ O组成 (%)				0.90	1.17	1.45
Ar组成 (%)				3.15	3.15	3.16
沉积速率 (g/cm ² /小时)	0.000	0.000	0.005	0.024	0.012	0.015
表面积 (m ² /g)			149.1	233.6	209.7	128.0
SEM图像				图63	图64	图65

[0227]

样品编号	7	8	9	10	11	12
与入口的距离 (英寸)	25.8	29.4	33.3	36.5	40.1	43.6
温度 (°C)	664.0	695.1	736.5	781.3	788.8	553.2
H ₂ 组成 (%)	13.2	13.1	12.9			
CH ₄ 组成 (%)	59.9	59.8	59.8			
CO ₂ 组成 (%)	8.93	8.78	8.62			
CO组成 (%)	13.1	13.2	13.2			
H ₂ O组成 (%)	1.72	2.01	2.32			
Ar组成 (%)	3.16	3.16	3.17			
沉积速率 (g/cm ² /小时)	0.013	0.001	0.0002	0.00006	0.0001	0.008
表面积 (m ² /g)	76.9	77.3				251.5

[0228]

SEM图像	图66	图67	图68			
-------	-----	-----	-----	--	--	--

[0229] 实施例15

[0230] 将一个钢试样块放置于如上所述的石英管中。将含有约13% H₂、15% CO、15% CO₂、54% CH₄和3% Ar的反应气体在约400kPa下引入石英管中。气体在2000sccm下流过试样块约6小时，并且所述试样块维持在约600°C下。固体碳的样品使用SEM成像，如在图69中在12,000x放大率下展示。

[0231] 实施例16

[0232] 将一个钢试样块放置于如上所述的石英管中。将含有约12% H₂、14% CO、56% CO₂、9.5% CH₄、0.5% Ar以及8% H₂O的反应气体在约400kPa下引入石英管中。气体在2000sccm下流过试样块约6小时，并且所述试样块维持在约680°C下。固体碳的样品使用SEM成像，如在图70中在8,000x放大率下展示。

[0233] 实施例17

[0234] 将一个钢试样块放置于如上所述的石英管中。将含有约13% H₂、17% CO、15.5% CO₂、52% CH₄和2.5% Ar的反应气体在约400kPa下引入石英管中。气体在2000sccm下流过试样块约6小时，并且所述试样块维持在约660°C下。固体碳的样品使用SEM成像，如在图71中在10,000x放大率下展示。

[0235] 实施例18

[0236] 将一个钢试样块放置于如上所述的石英管中。将含有约13% H₂、17% CO、15.5% CO₂、52% CH₄和2.5% Ar的反应气体在约170kPa下引入石英管中。气体在2000sccm下流过试样块约4小时，并且所述试样块维持在约630°C下。固体碳的样品使用SEM成像，如在图72中

在5,000x放大率下展示。

[0237] 实施例19

[0238] 将一个钢试样块放置于如上所述的石英管中。将含有约15.22% H₂、13.04% CO、8.7% CO₂、59.89% CH₄和23.15% Ar的反应气体在约400kPa下引入石英管中。气体在2000sccm下流过试样块约4小时，并且所述试样块维持在约600℃下。固体碳的样品使用SEM成像，如在图73中在800x放大率下并且在图74中在10,000x放大率下展示。

[0239] 实施例20

[0240] 将一个钢试样块放置于如上所述的石英管中。将含有约48% H₂、13% CO、21% CO₂和18% CH₄的反应气体在约170kPa下引入石英管中。气体在2000sccm下流过试样块约2小时，并且所述试样块维持在约625℃下。固体碳的样品使用SEM成像，如在图75中在5,000x放大率下并且在图76中在10,000x放大率下展示。

[0241] 对于实施例21至23，使用如以上针对实施例1至7描述并且在图4中示出的实验室设置。

[0242] 表9: 实施例21和22的条件

实施例	碳氧化物	还原剂	催化剂	条件
[0243] 实施例21: 双模态CNT林状物生长	CO ₂	氢	软钢管	压力 = 113.3 kPa 温度 = 700℃ 时间 = 4小时
实施例22: 双模态CNT林状物生长	CO ₂	氢	不锈钢管	压力 = 110.7 kPa至116 kPa 温度 = 600℃ 时间 = 1小时

[0244] 实施例21

[0245] 将具有约120cm长度和约5cm内径的软钢管安置于炉1中的约中心线处。将反应气体流从反应器的顶部向下引导，这帮助收集固体碳产物。在炉1已经冷却之后，将反应器管从炉1中去除。将固体碳产物从反应器壁刮落并且通过SEM对样品进行测试。图77至82展示在逐渐增大的放大率下的SEM图像：250x、800x、1200x、1600x、2000x和3100x。在这些放大率下，可观察到材料的林状物生长形态。

[0246] 实施例22

[0247] 将具有约120cm长度和约5cm内径的不锈钢管安置于炉1中的约中心线处。将反应气体流从反应器的顶部向下引导，这帮助收集固体碳产物。在炉1已经冷却之后，将反应器管从炉1中去除。将固体碳产物从反应器壁刮落并且通过SEM对样品进行测试。图83和84分别展示在7,000x和50,000x放大率下的SEM图像。在这些放大率下，可观察到材料的林状物生长形态。

[0248] 各种可商购的催化剂可在之前实施例中取代以形成与实施例类似性质的固体碳产物。因此，催化剂可包括 INCONEL®、HASTELLOY®、软钢、不同等级的不锈钢等。固体碳纳米管产物的大小和形态可通过控制金属催化剂的粒度来控制。

[0249] 虽然前述描述含有具体细节，但是这些描述不应理解为限制本发明的范围，而应

理解为仅提供某些实施方案。类似地,可设计不背离本发明范围的本发明其它实施方案。举例来说,本文关于一个实施方案描述的特征也可在本文描述的其它实施方案中提供。因此,本发明范围只由附加权利要求书和其法定等效物而非由前述描述来指示和限制。属于权利要求书的涵义和范围内的如本文公开的本发明的所有添加、删除和修改由本发明涵盖。

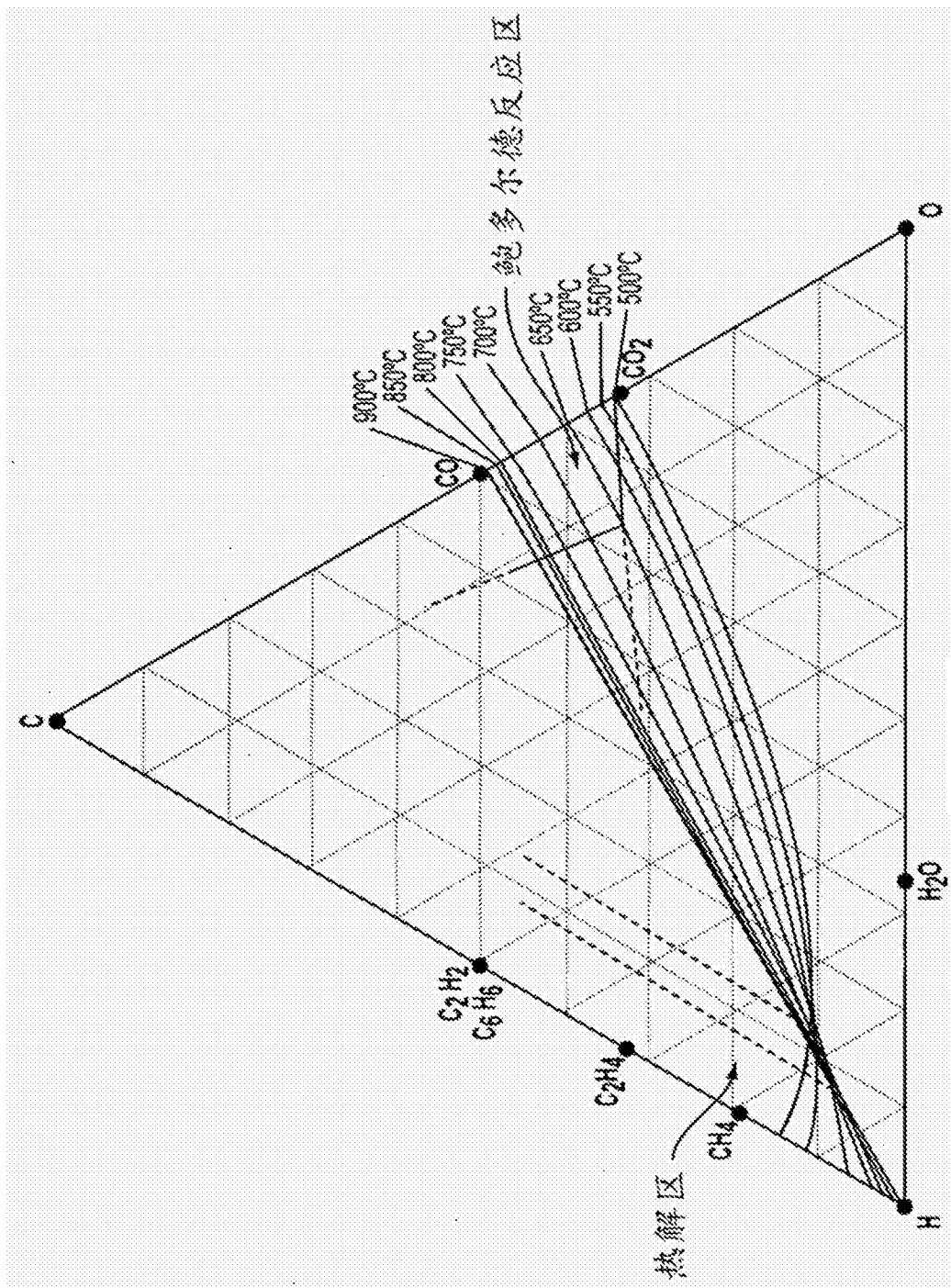


图1

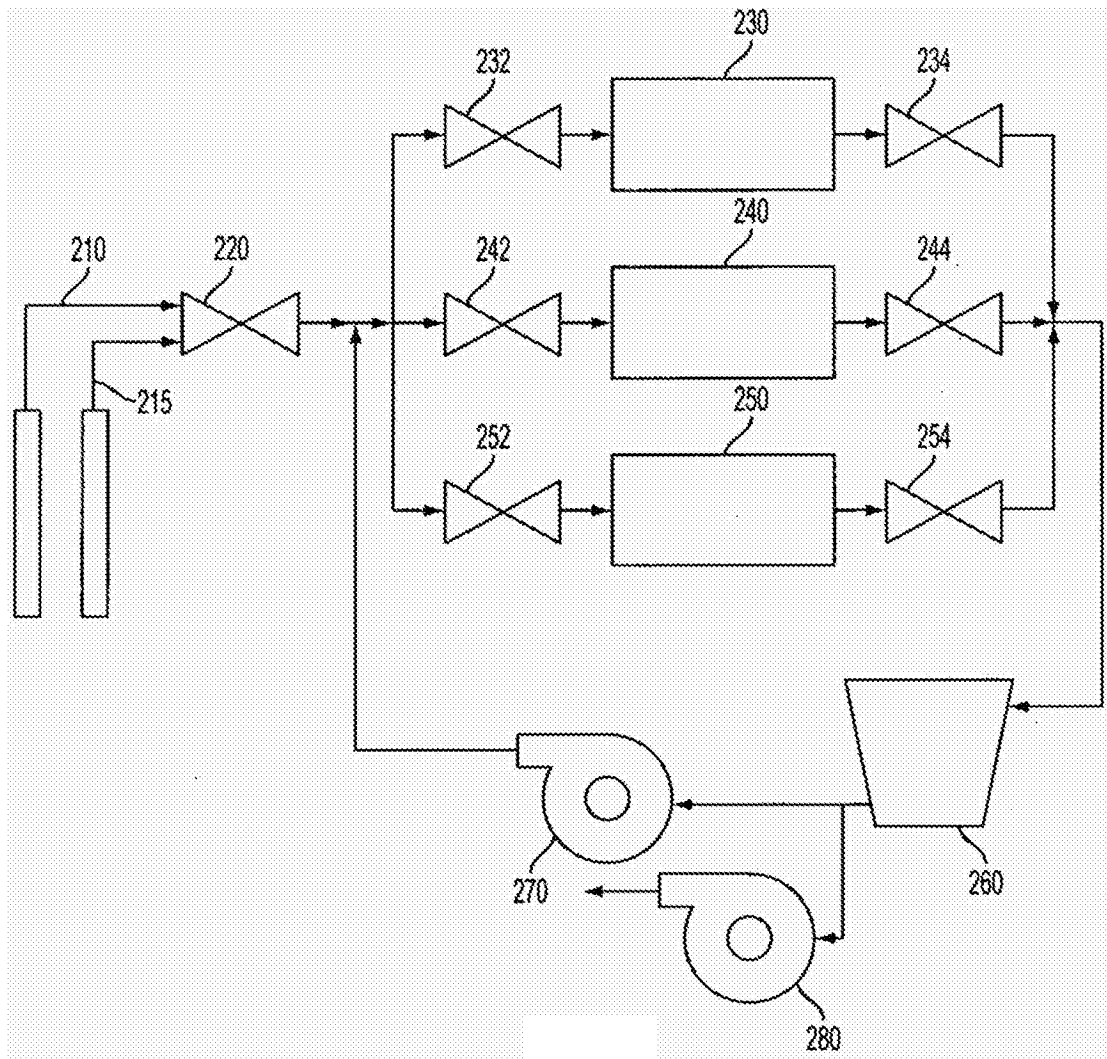


图2

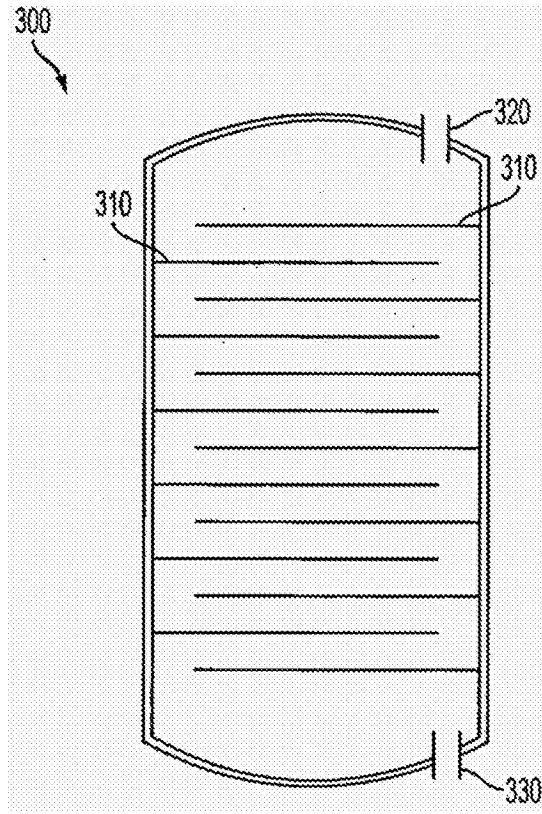


图3

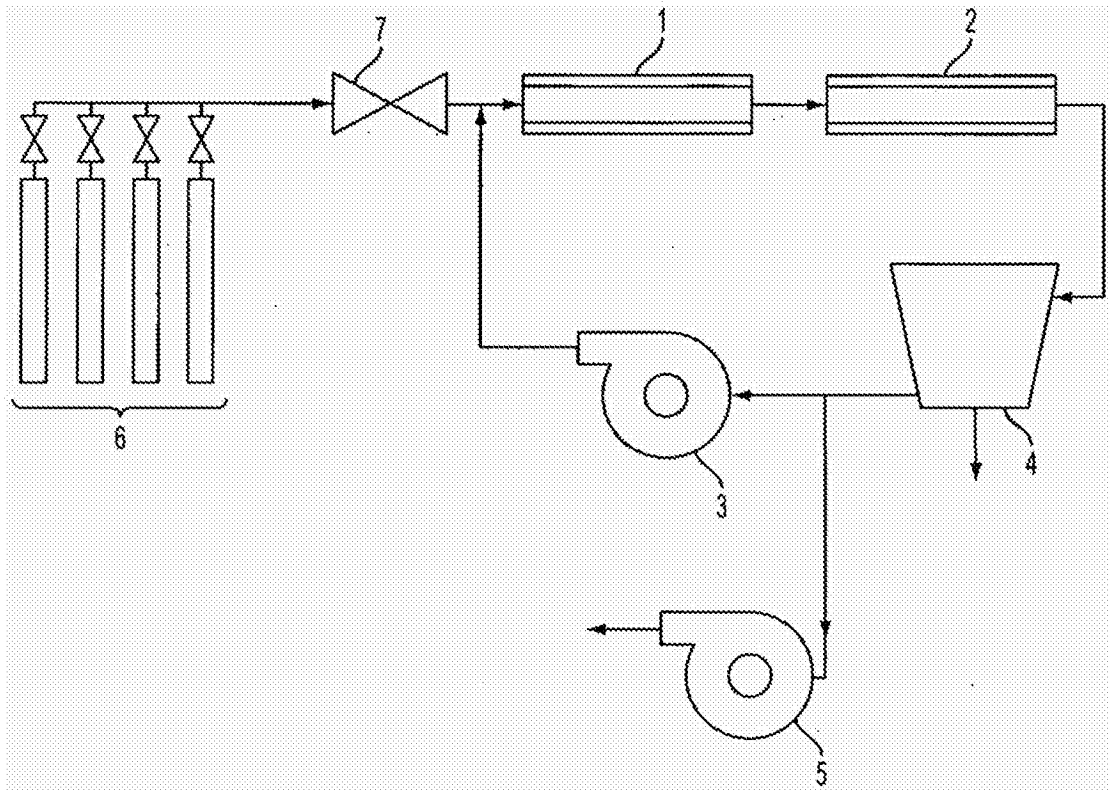


图4



图5

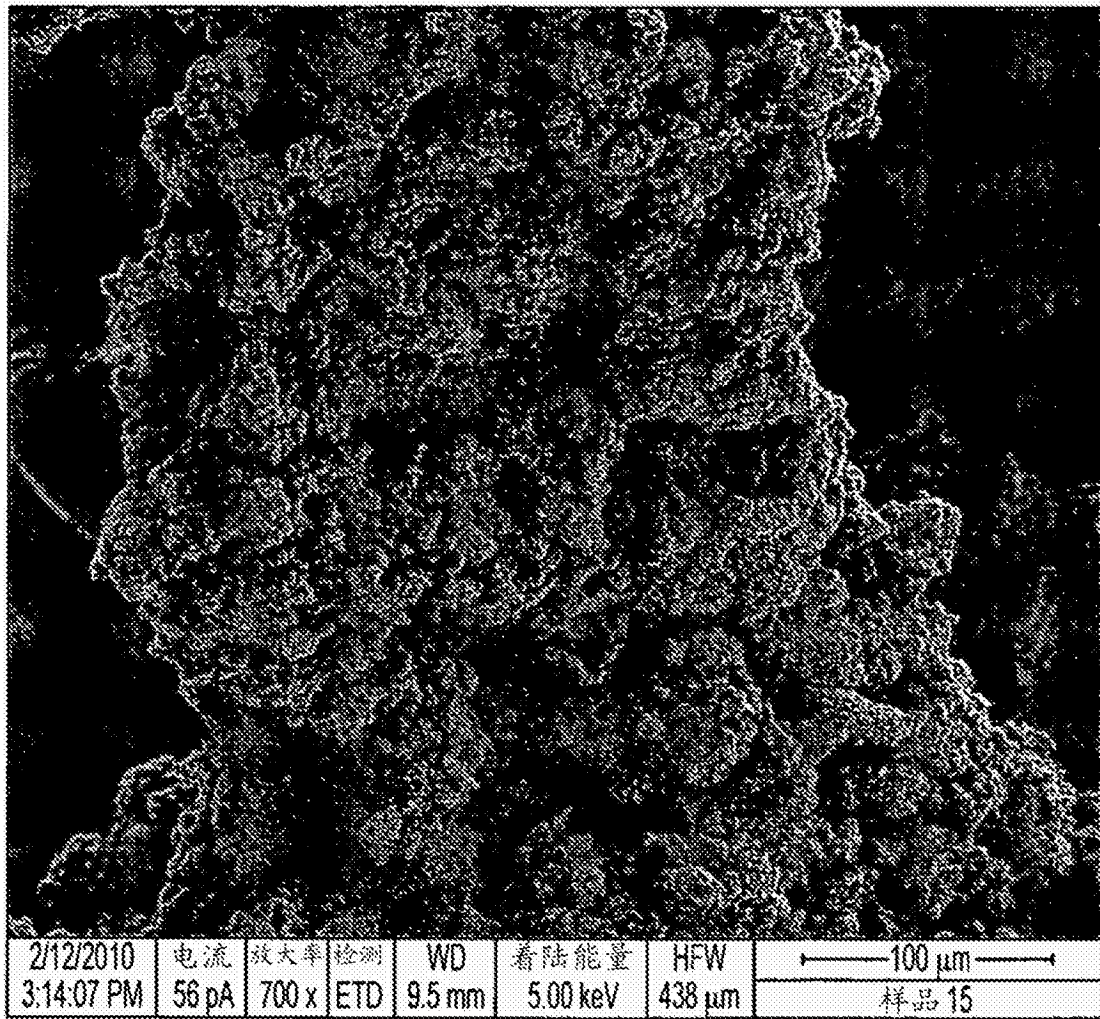


图6

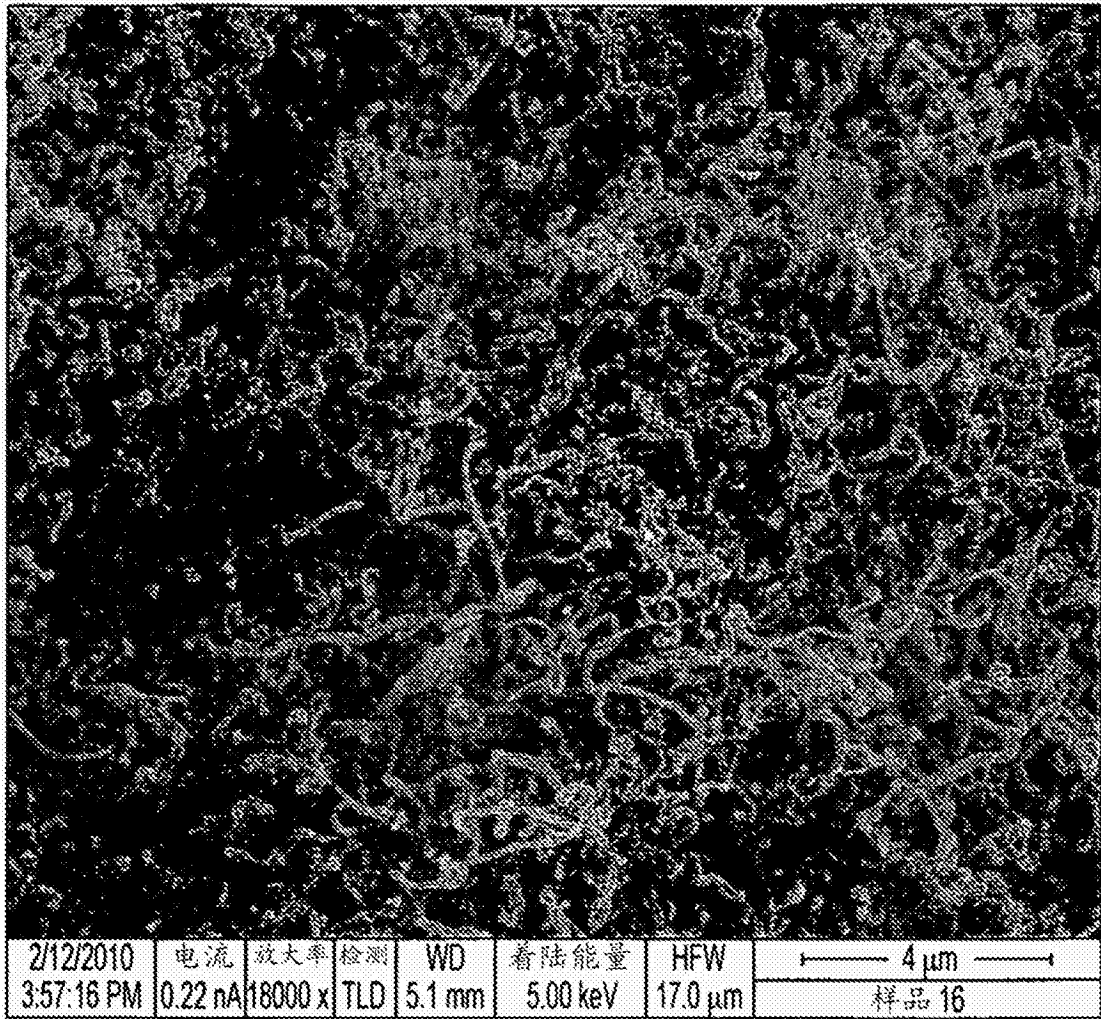


图7

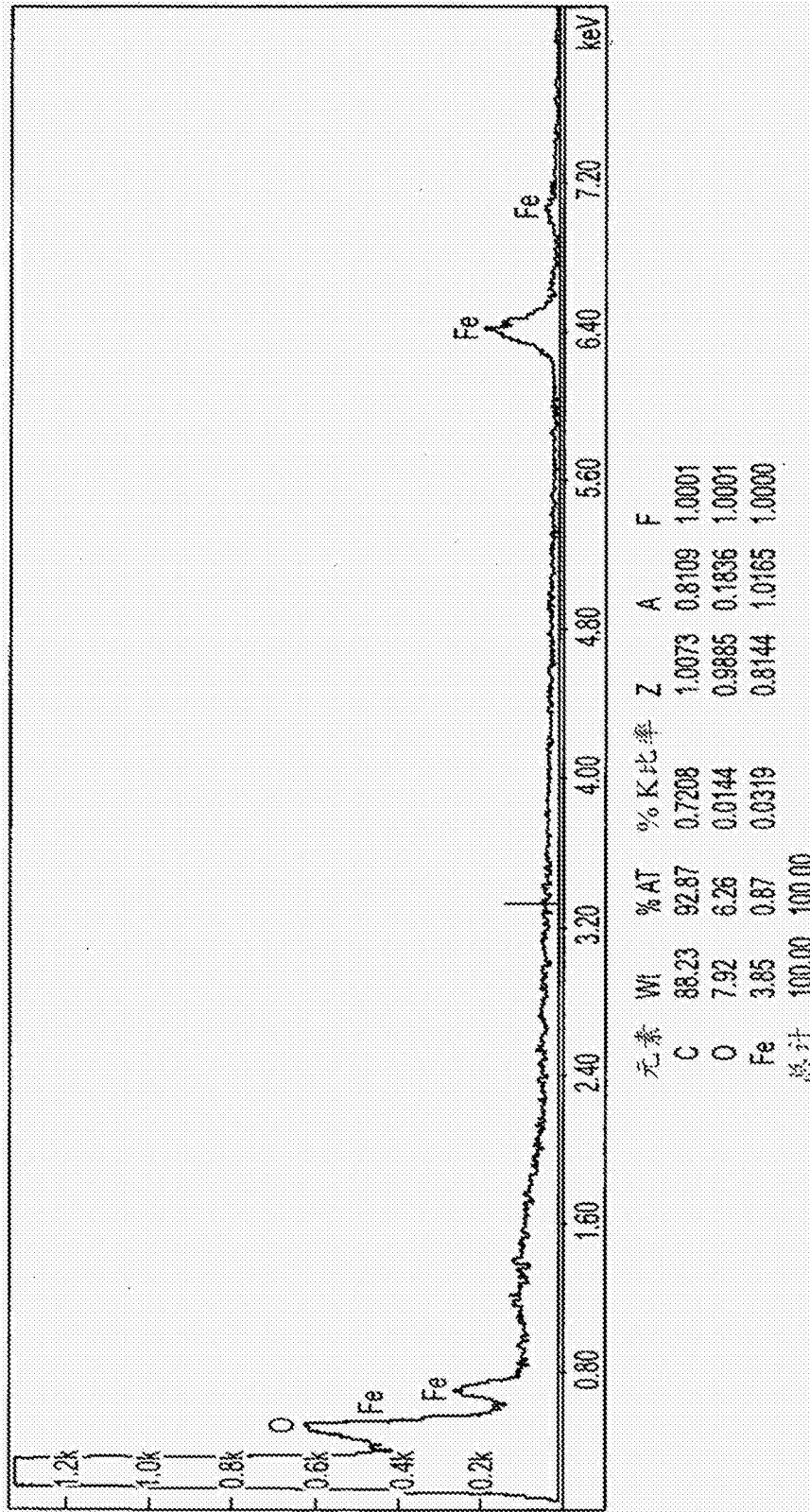


图8

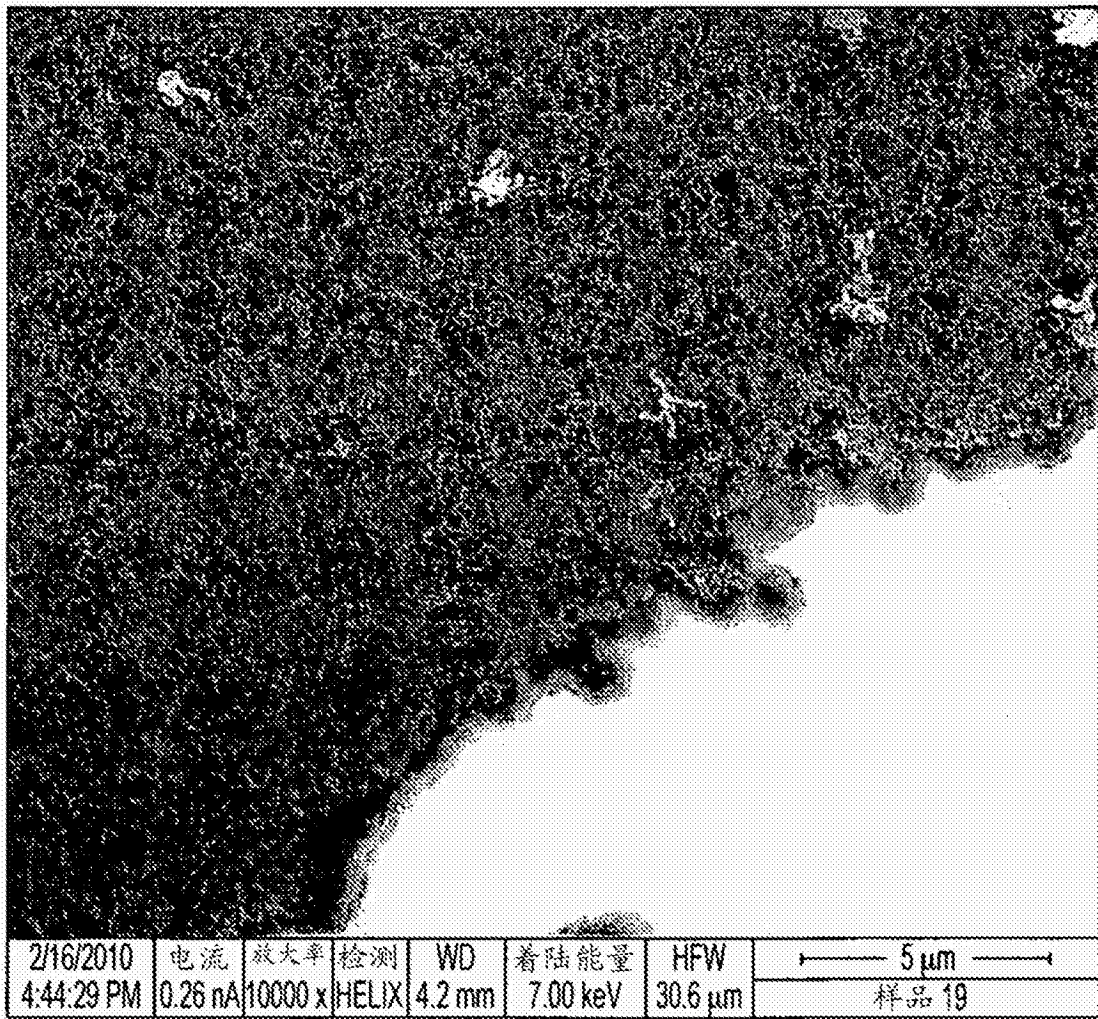


图9

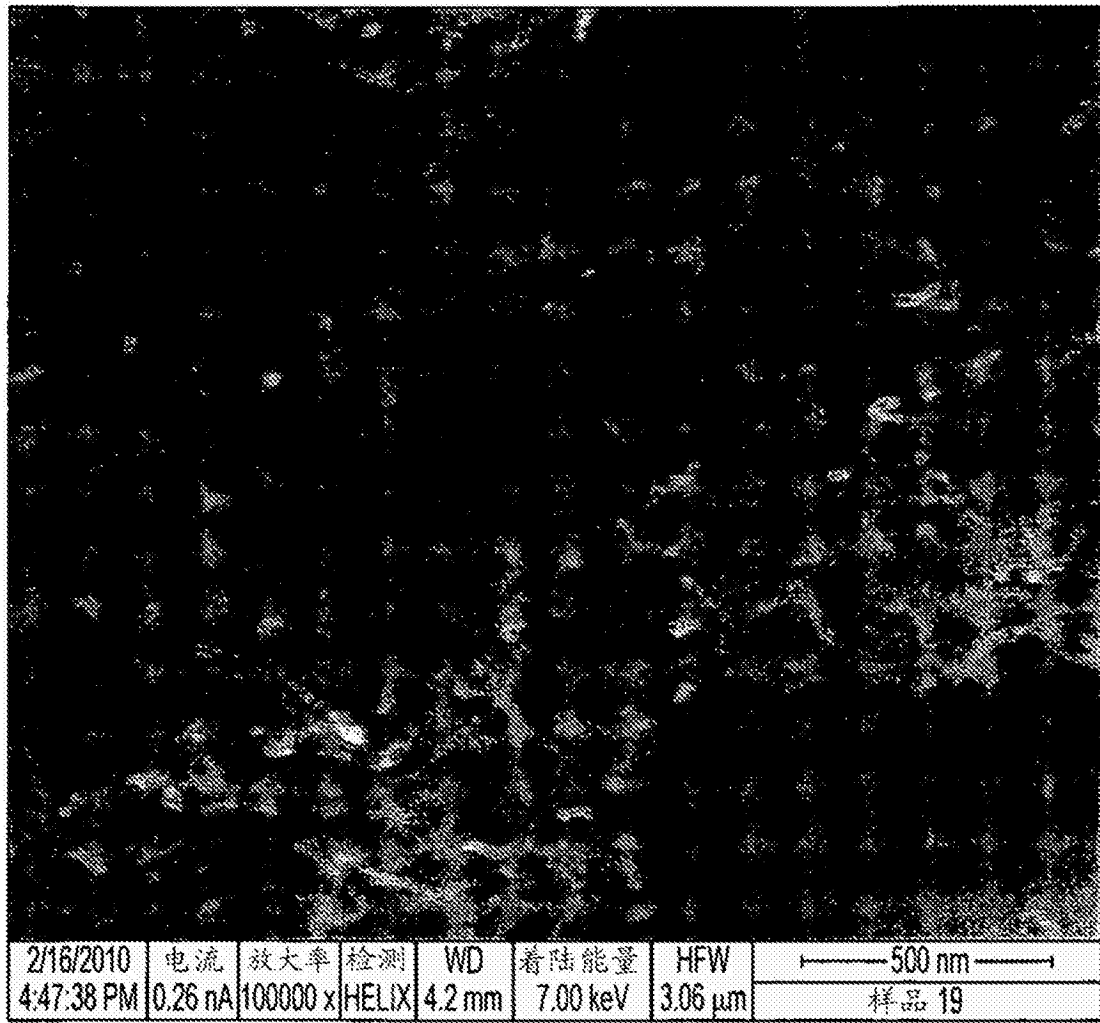


图10

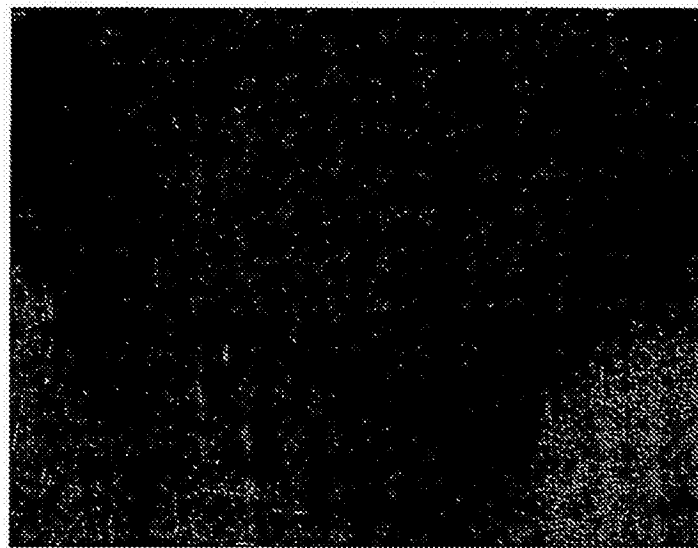


图11

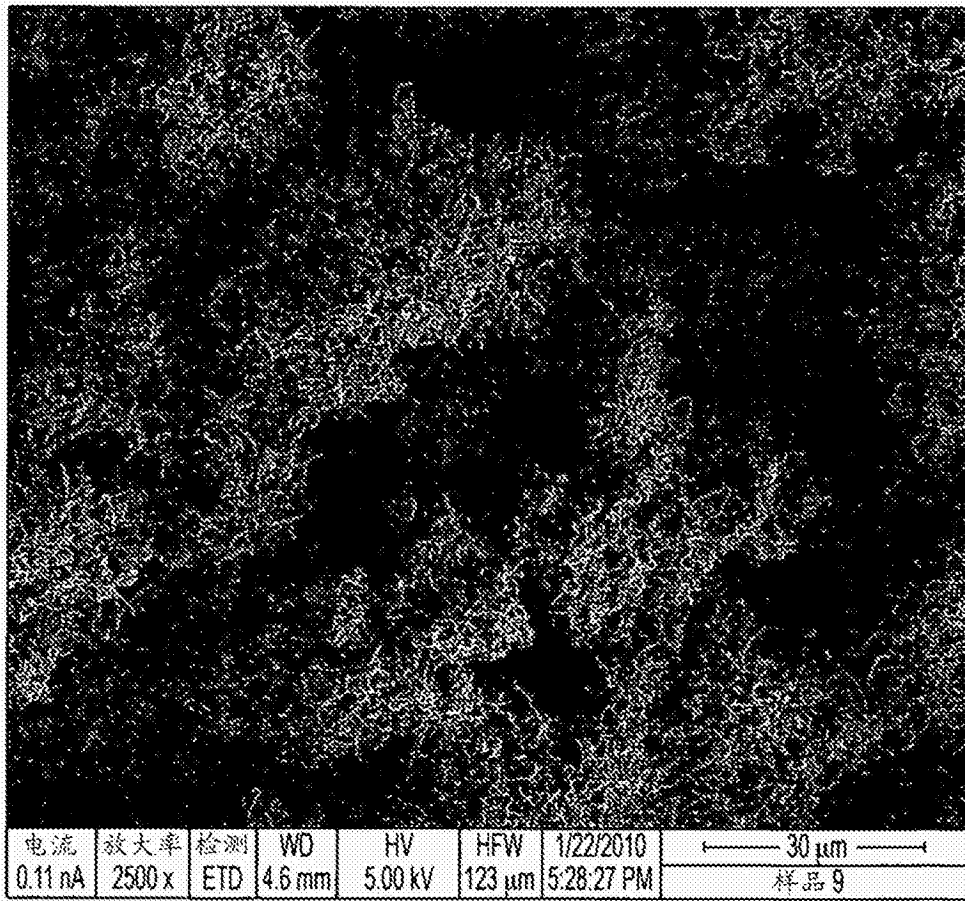


图12

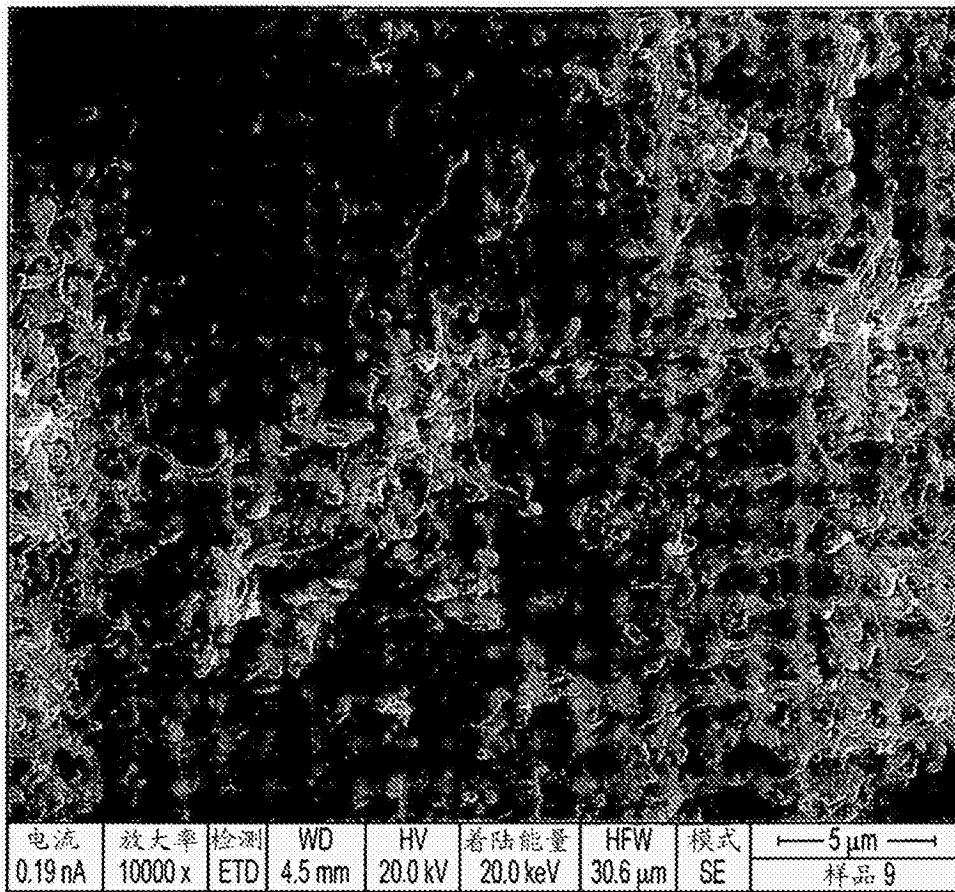


图13

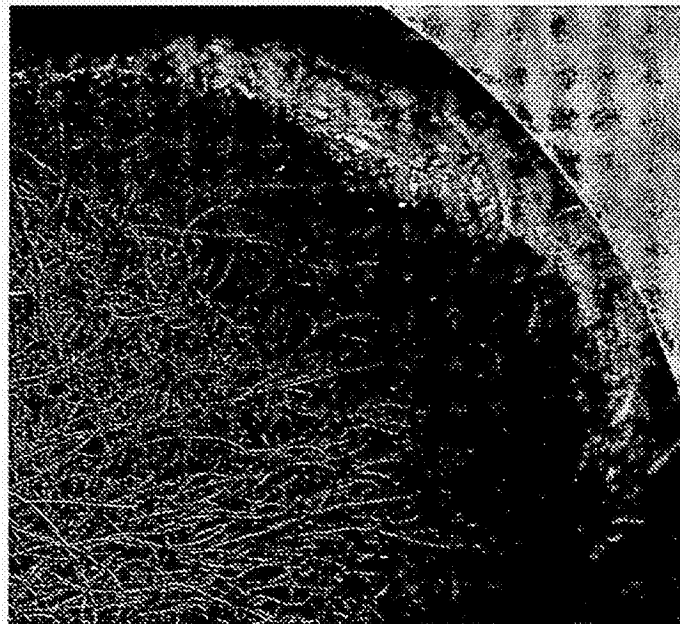


图14

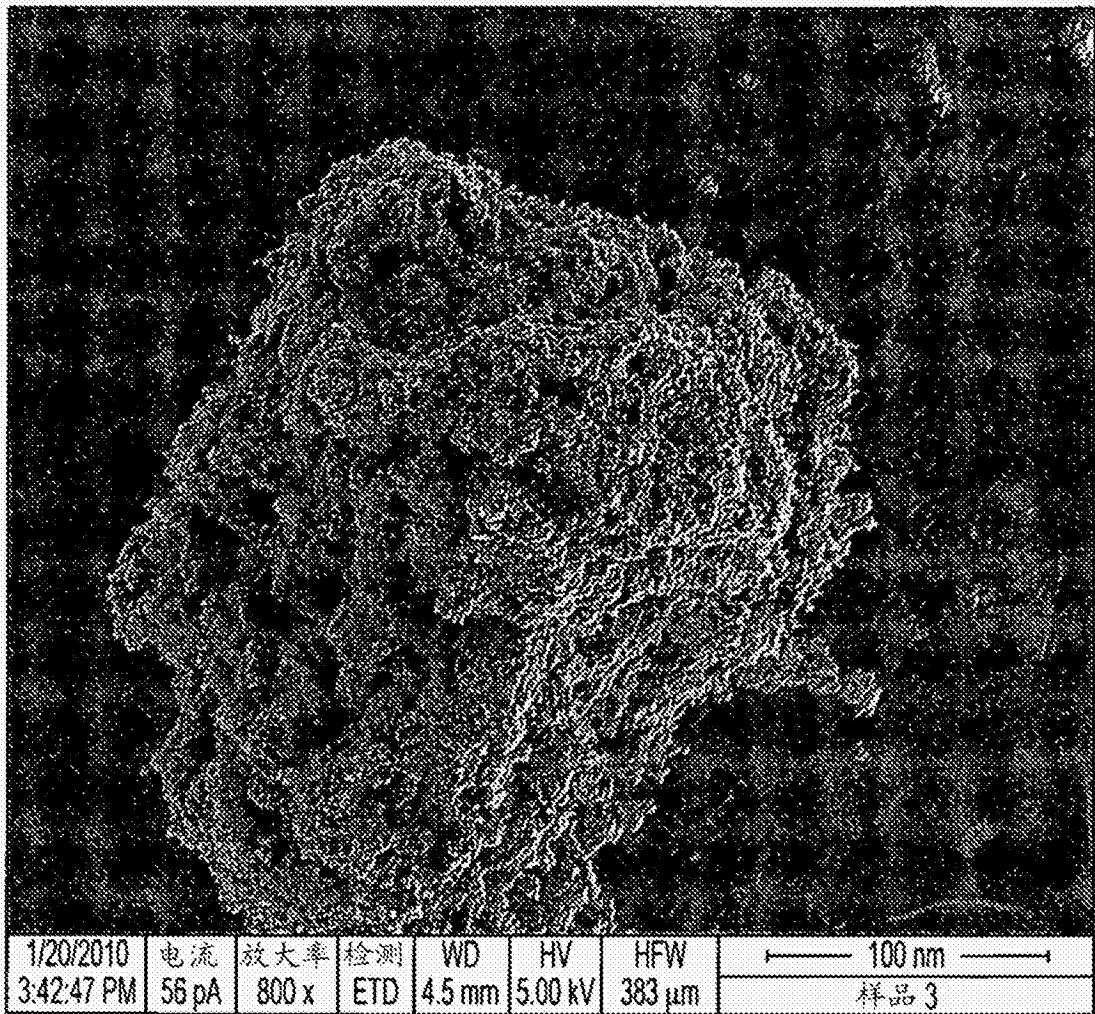


图15

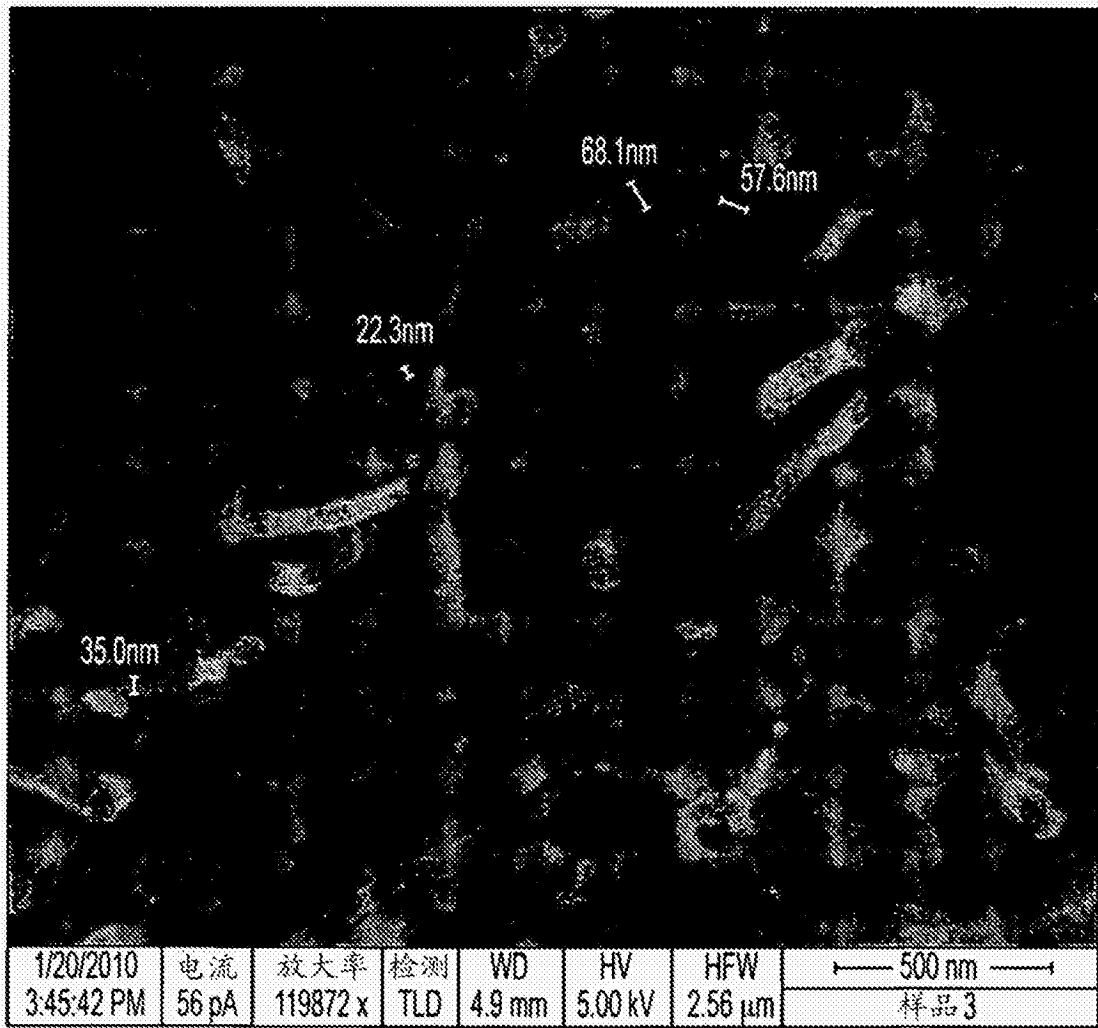


图16



图17

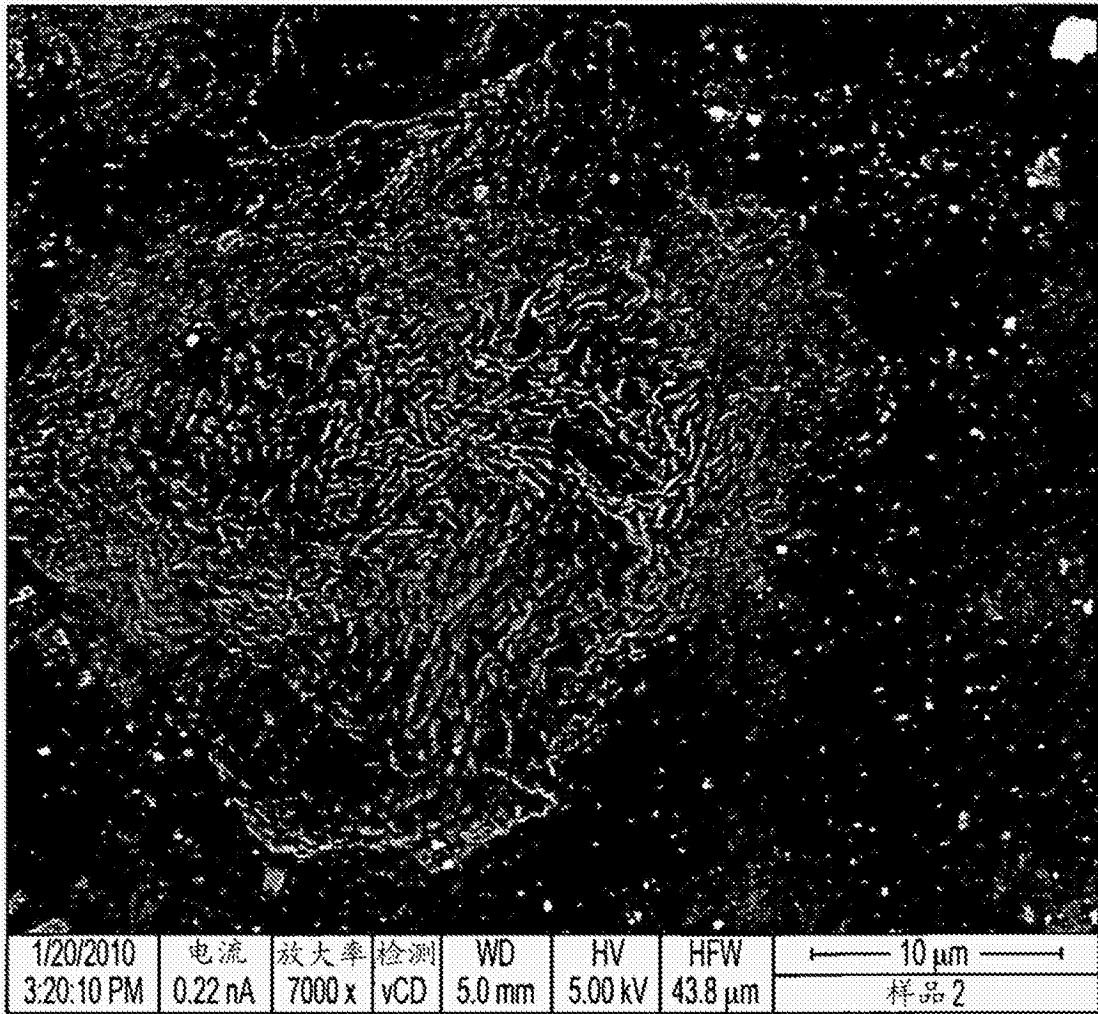


图18

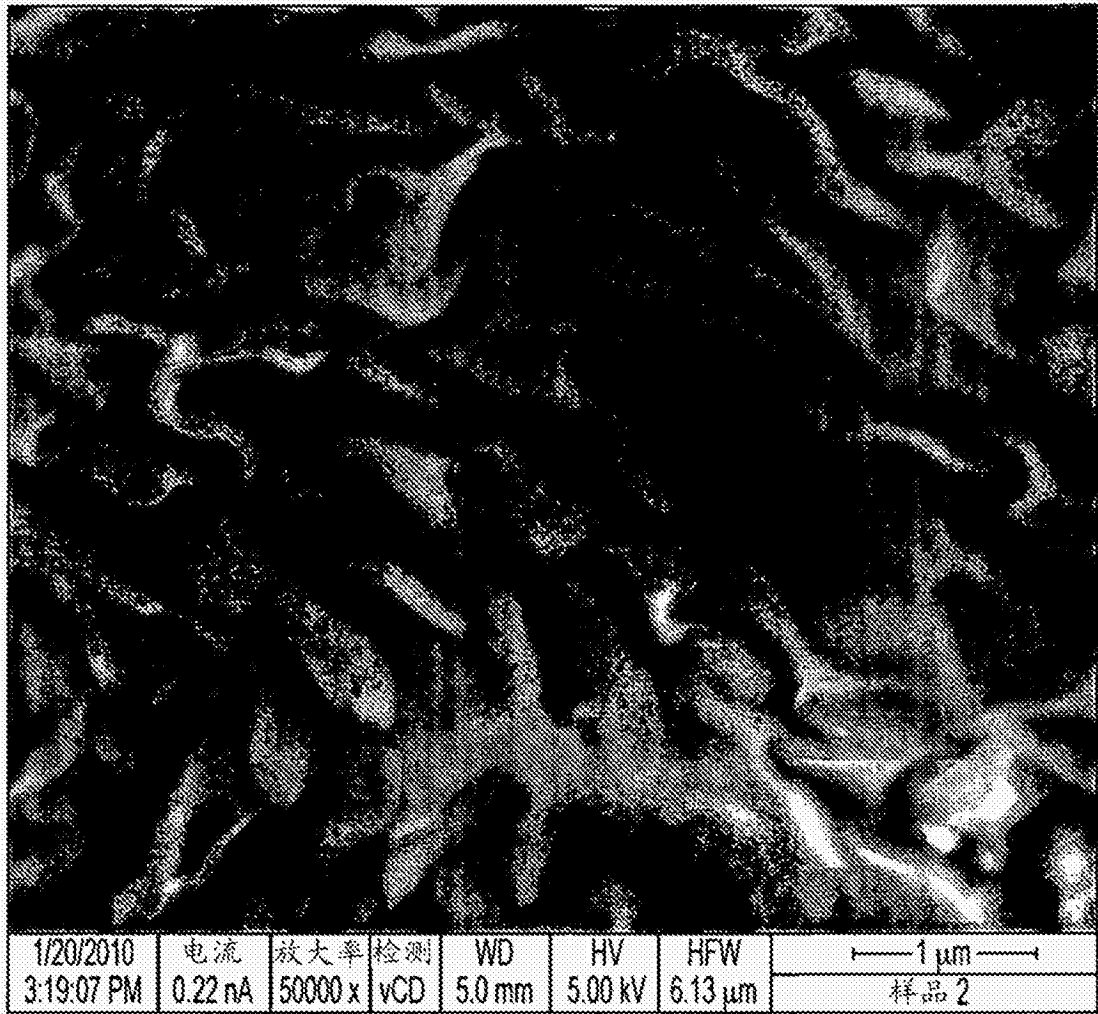


图19

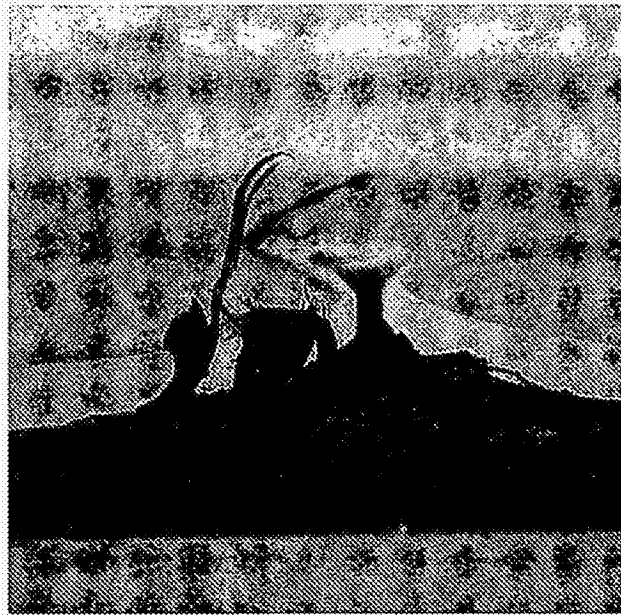


图20

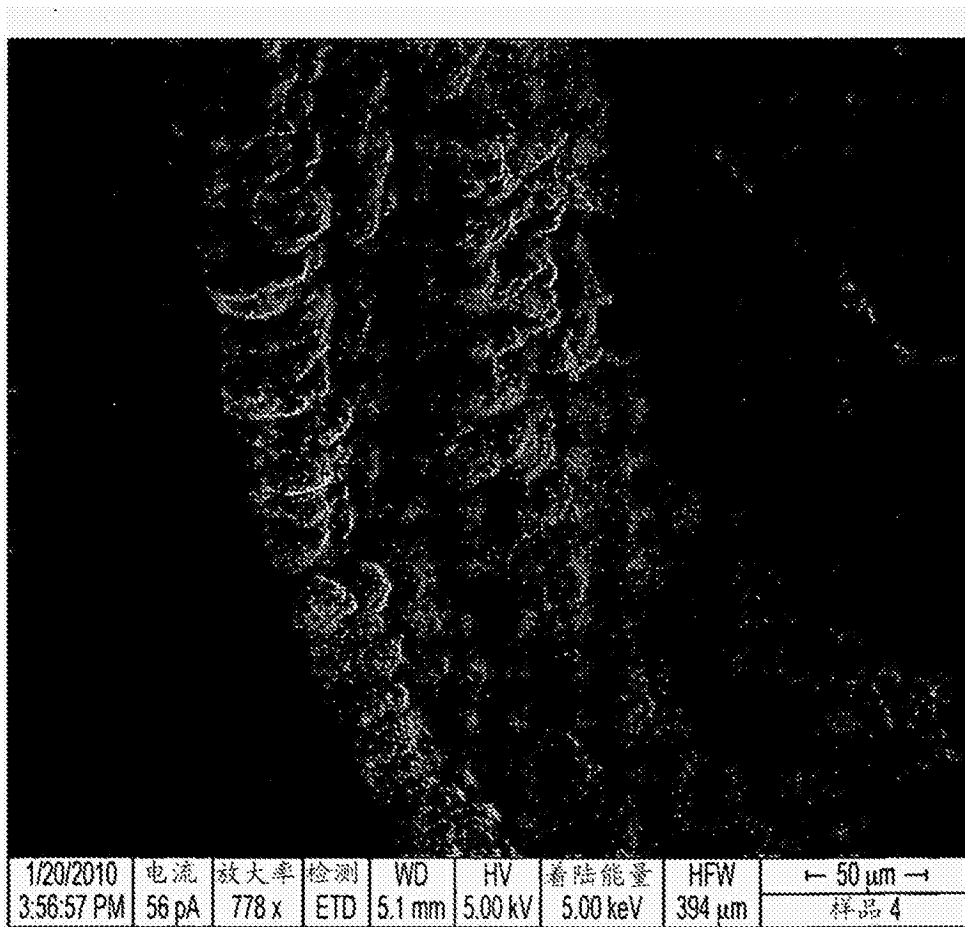


图21

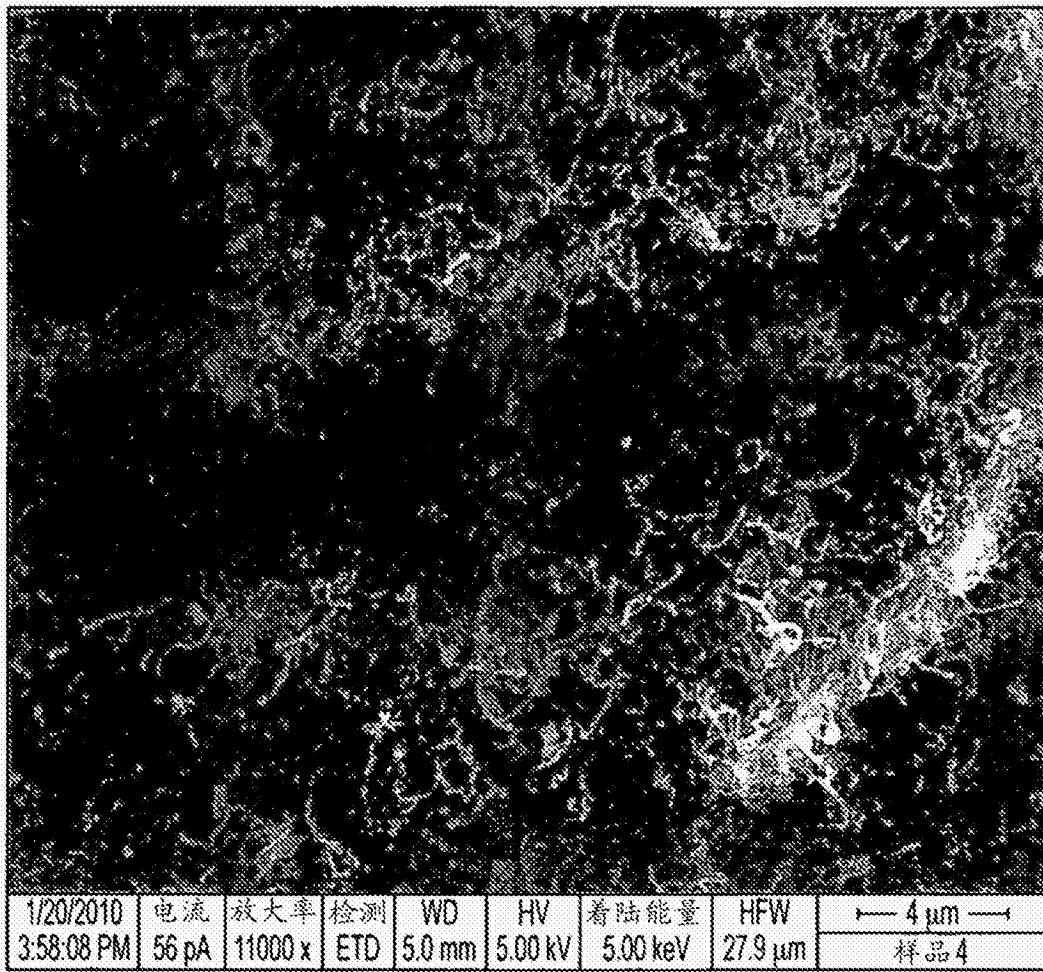


图22

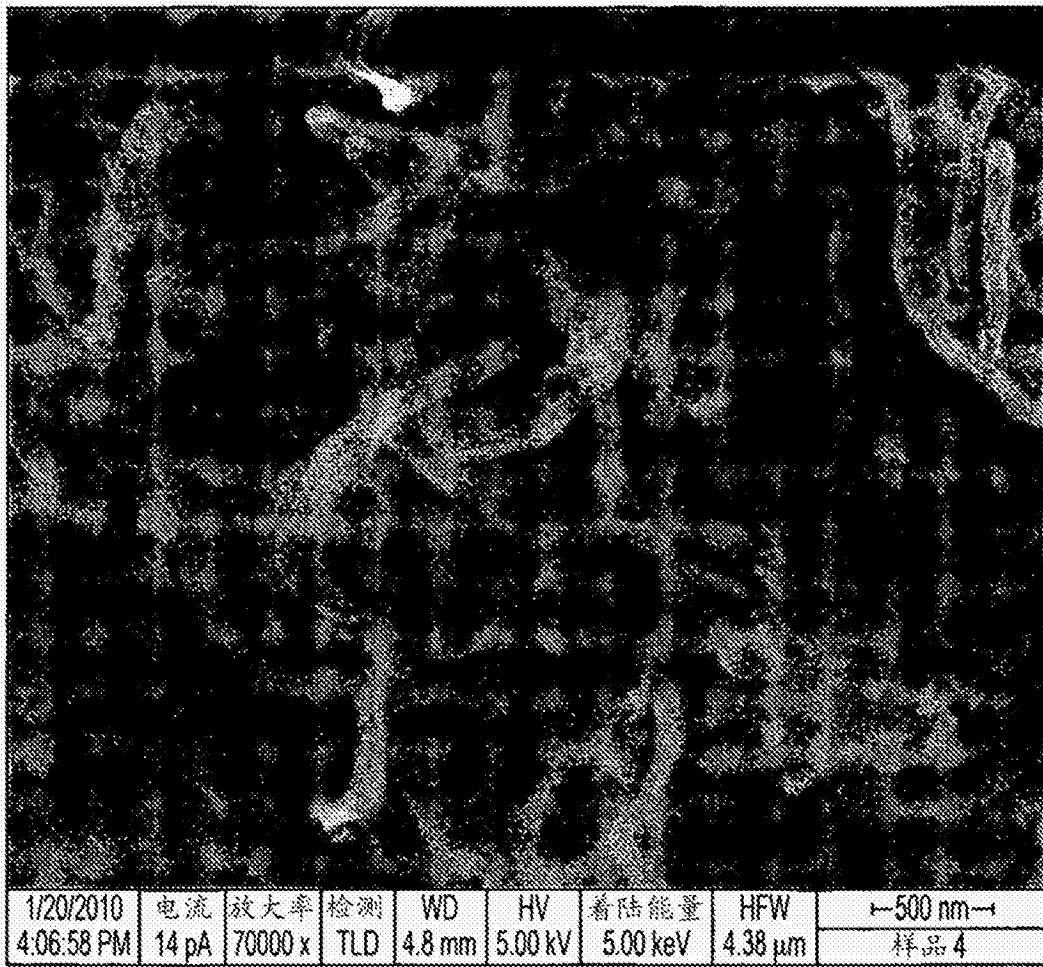


图23

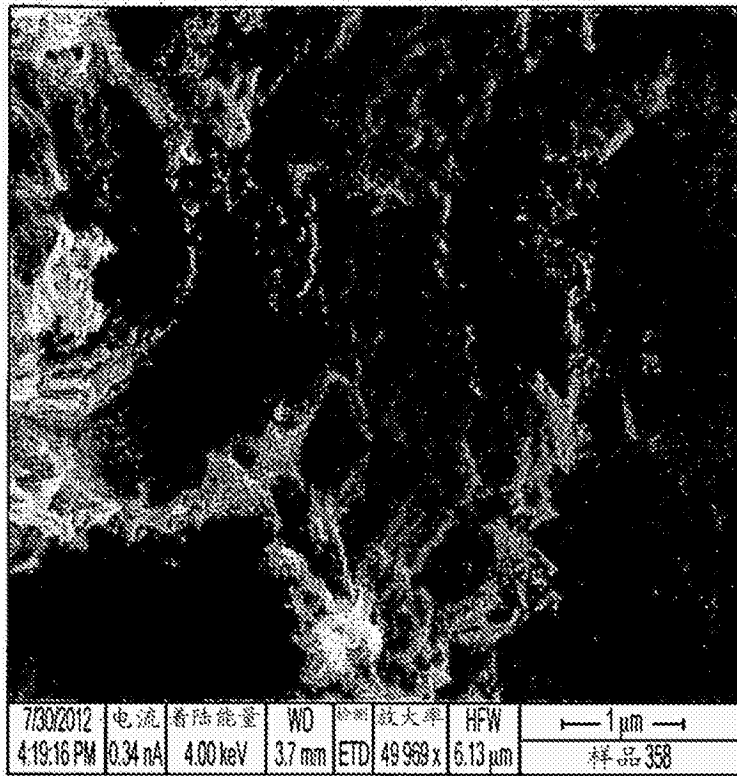


图24

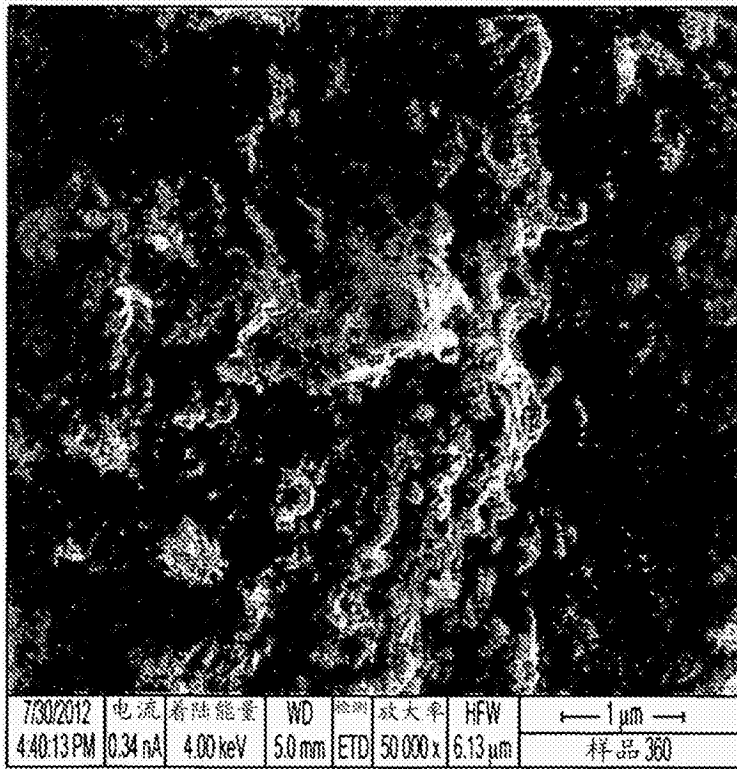


图25

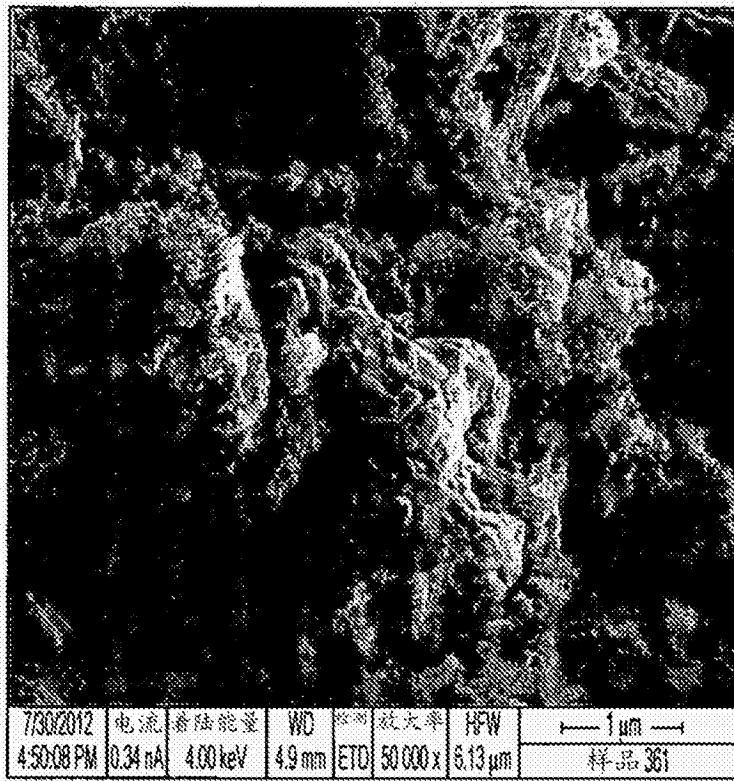


图26

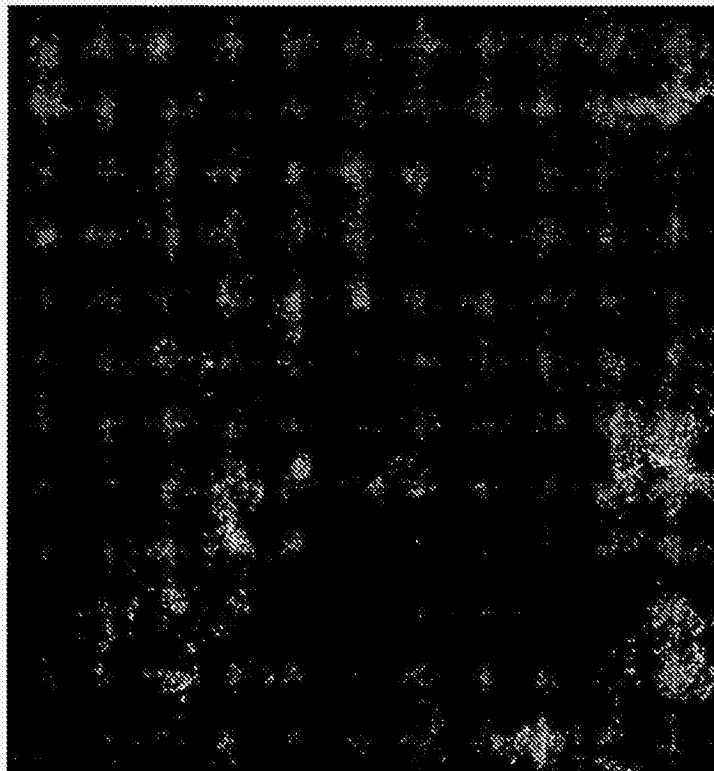


图27

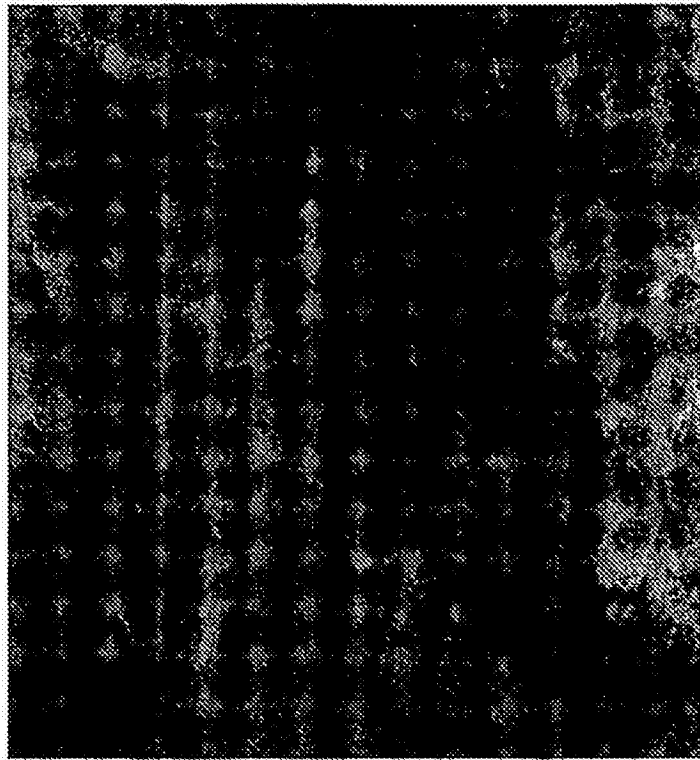


图28



图29

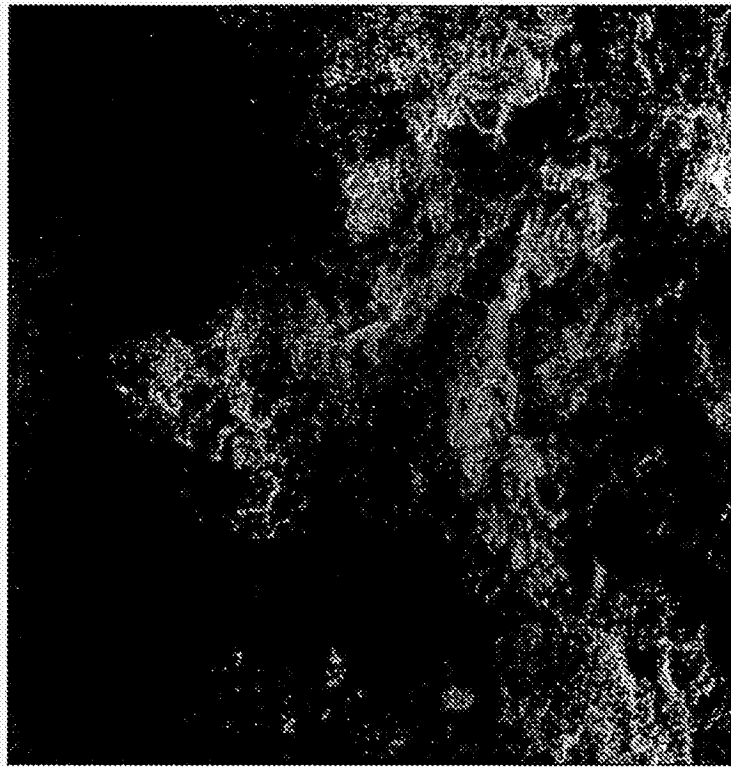


图30

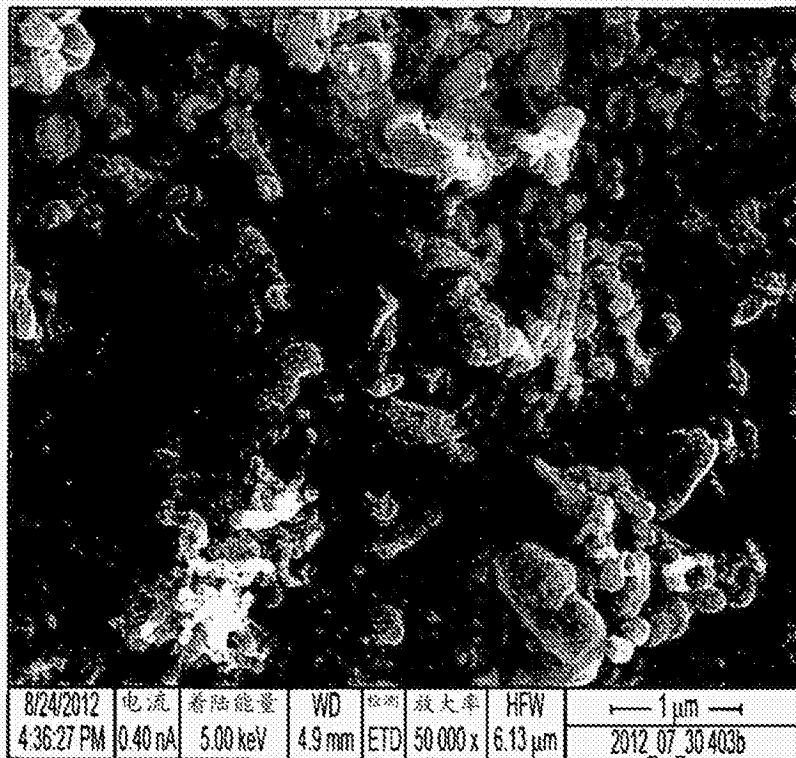


图31

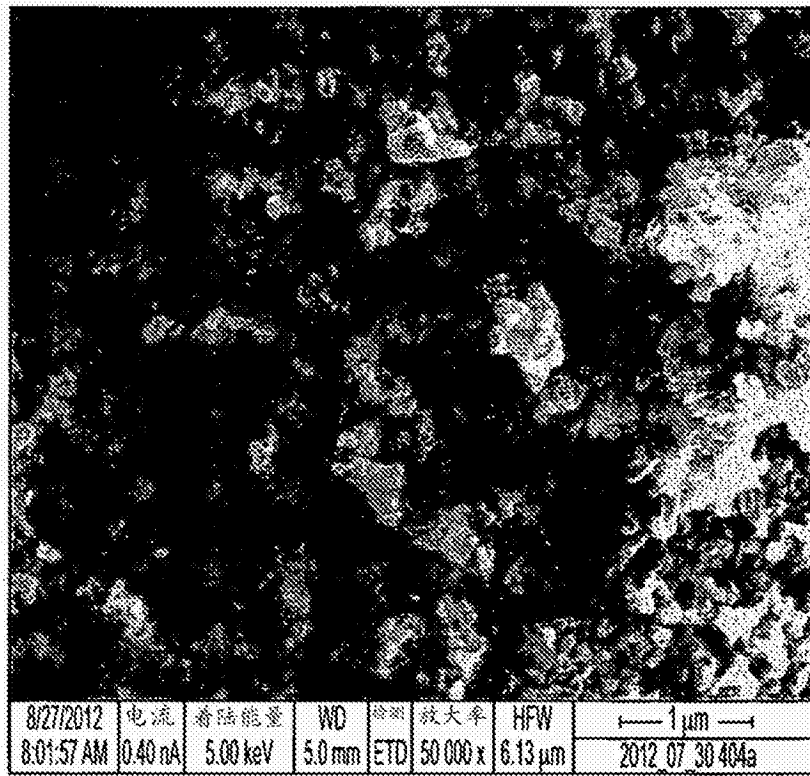


图32

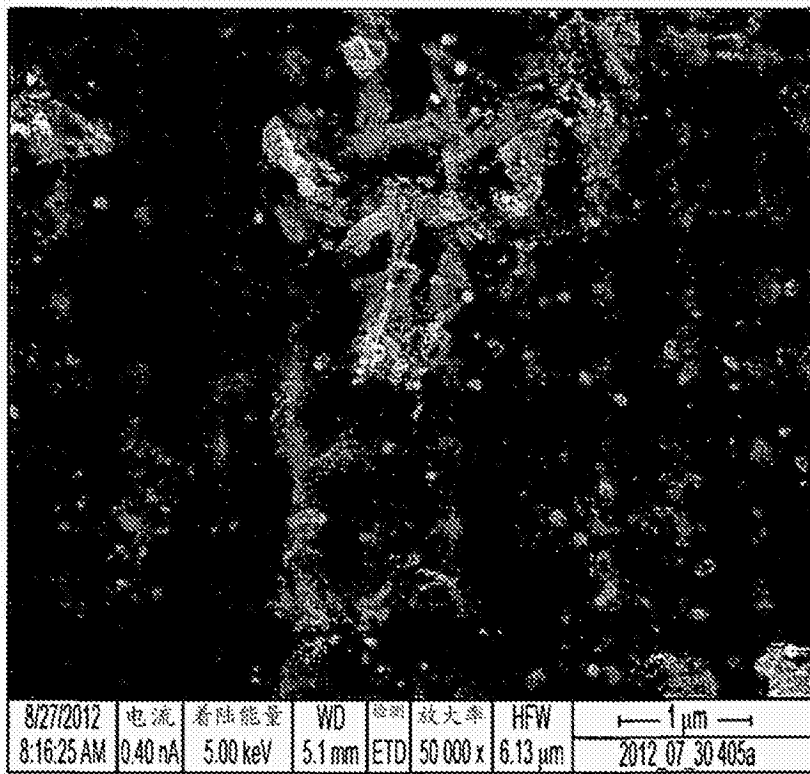


图33

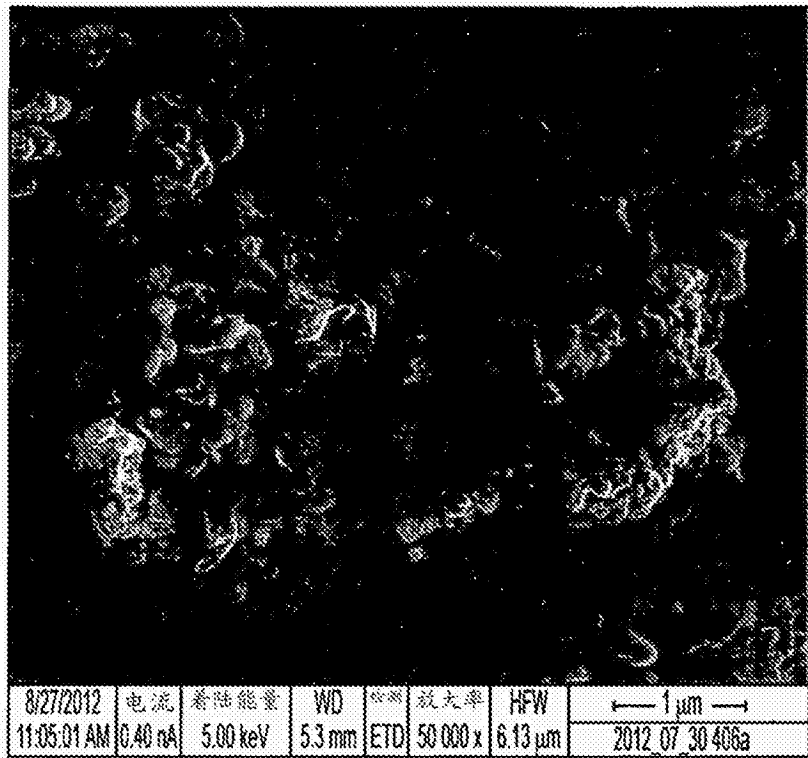


图34

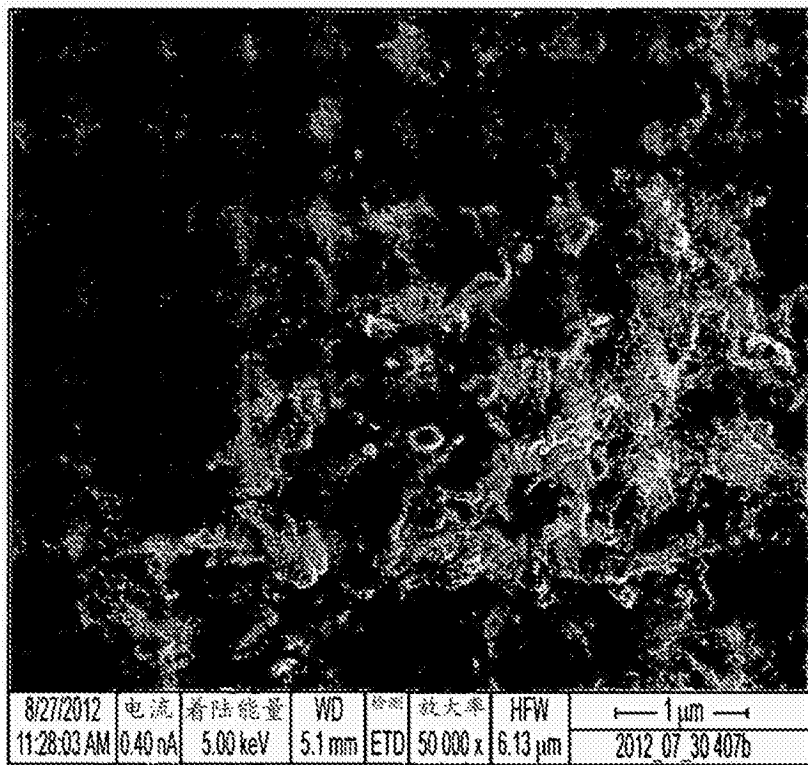


图35

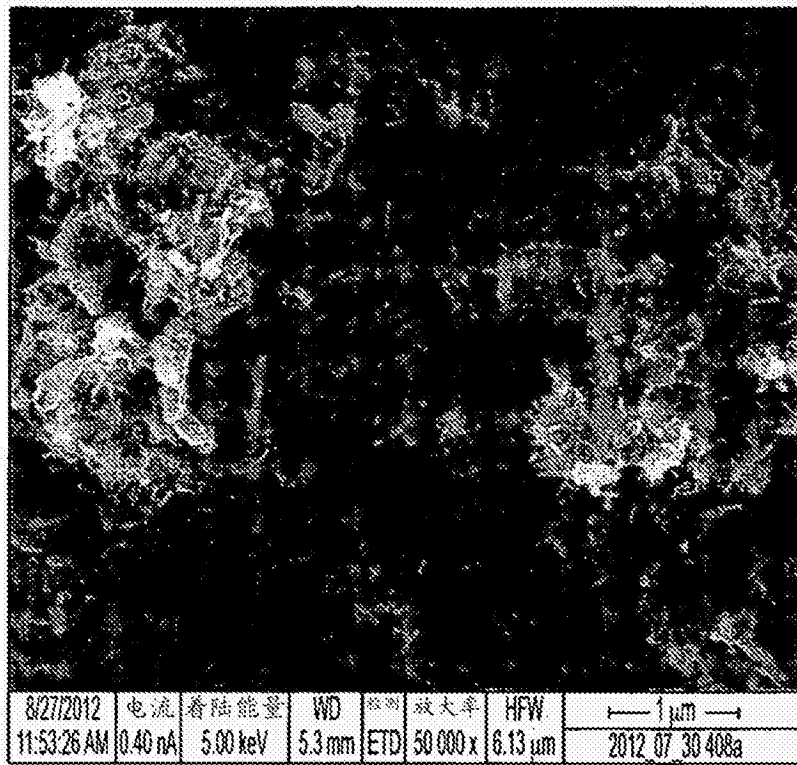


图36

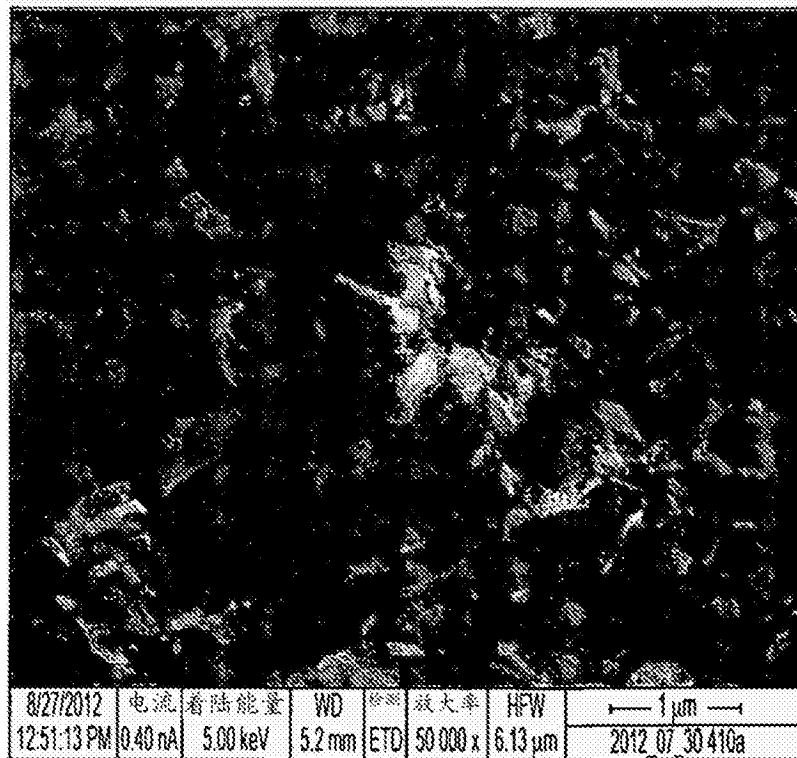


图37

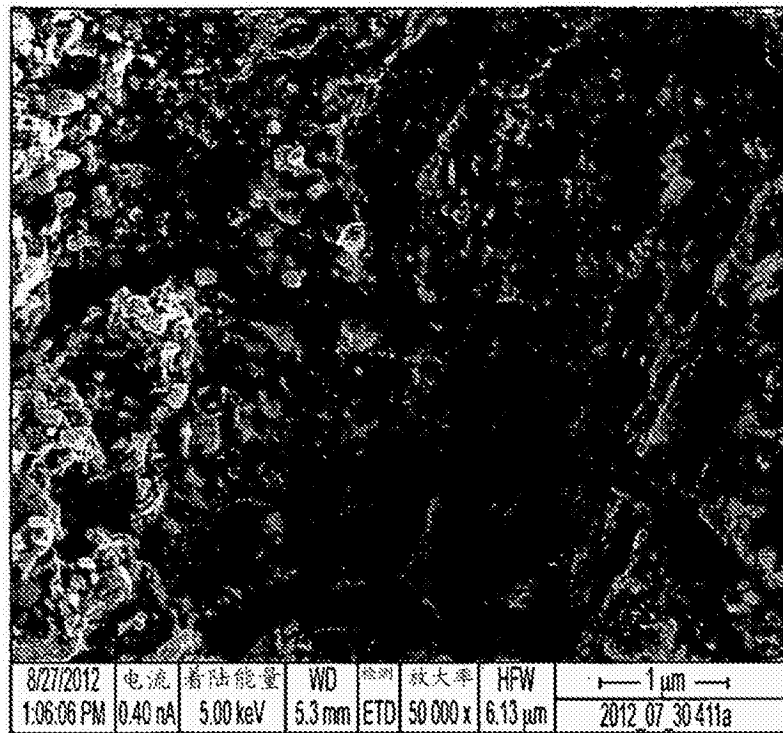


图38

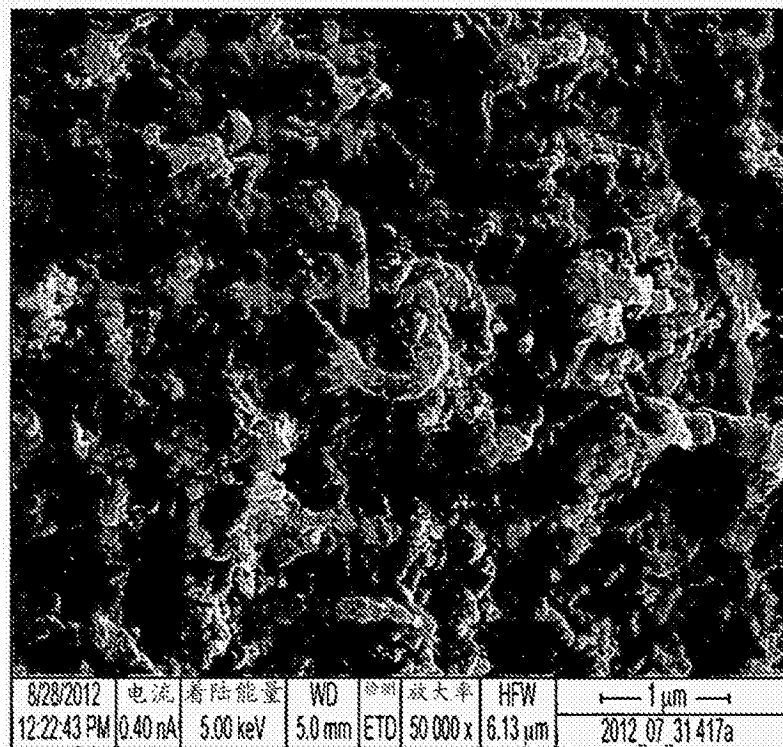


图39

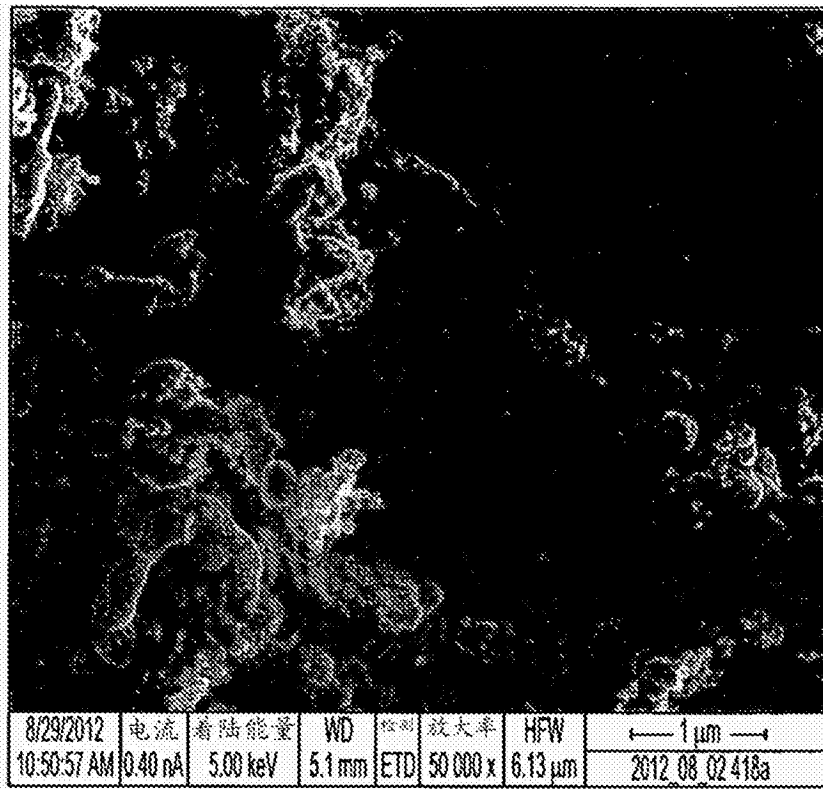


图40

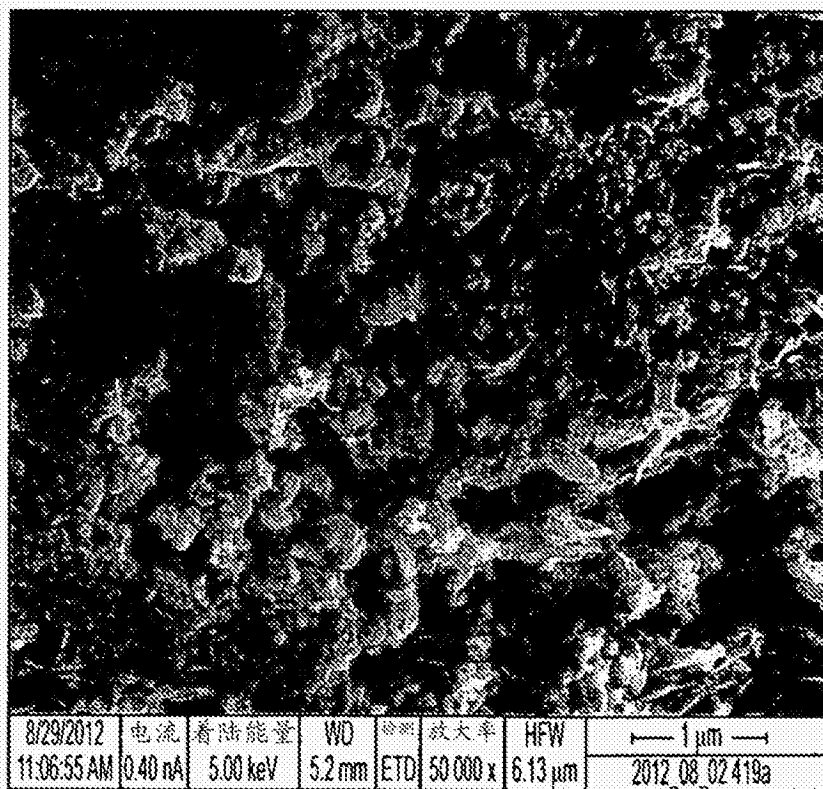


图41

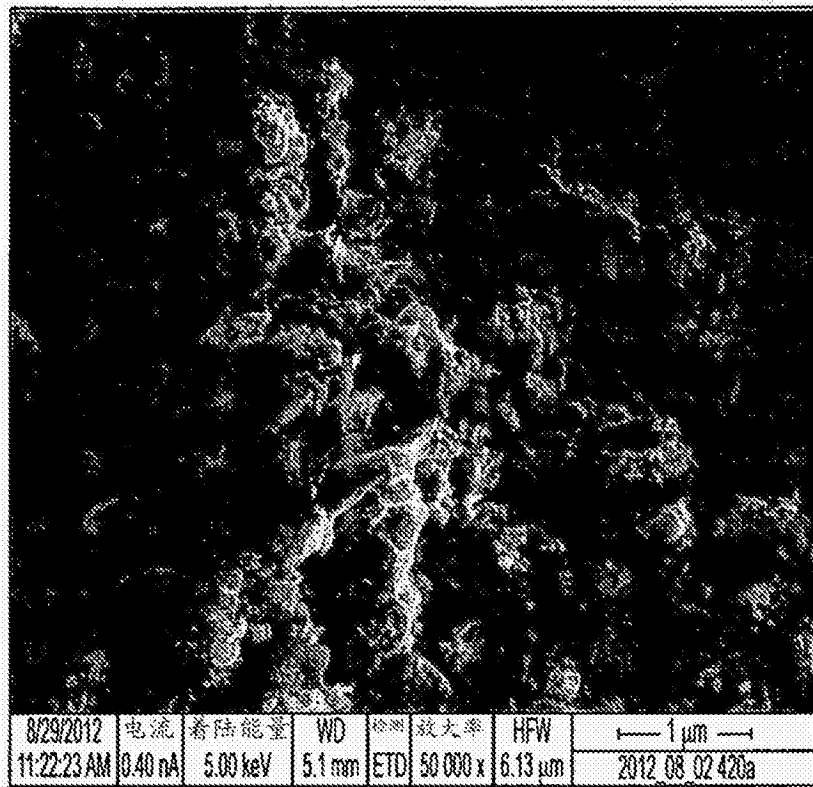


图42

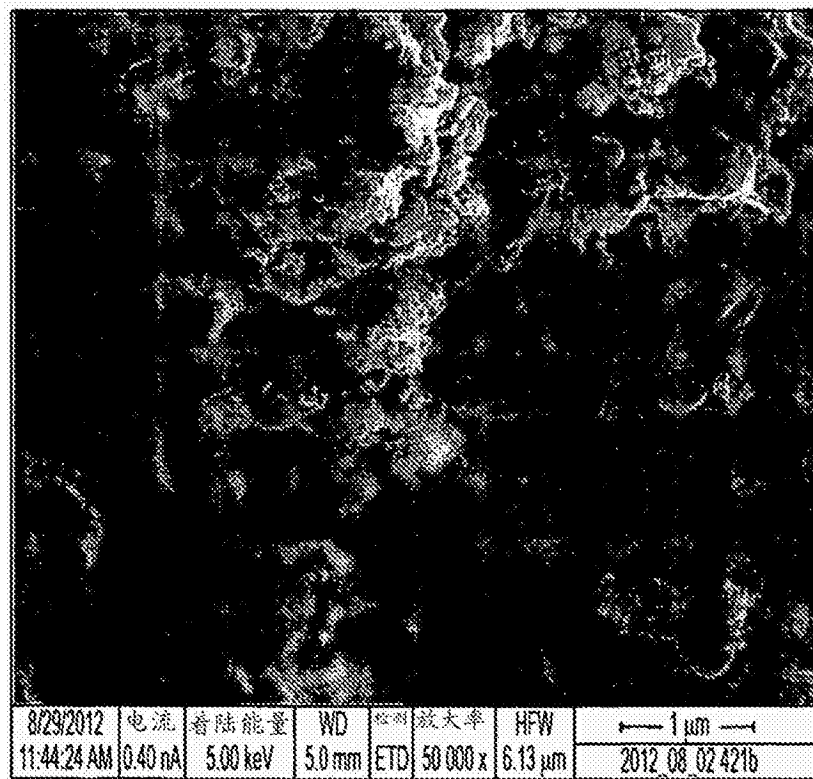


图43

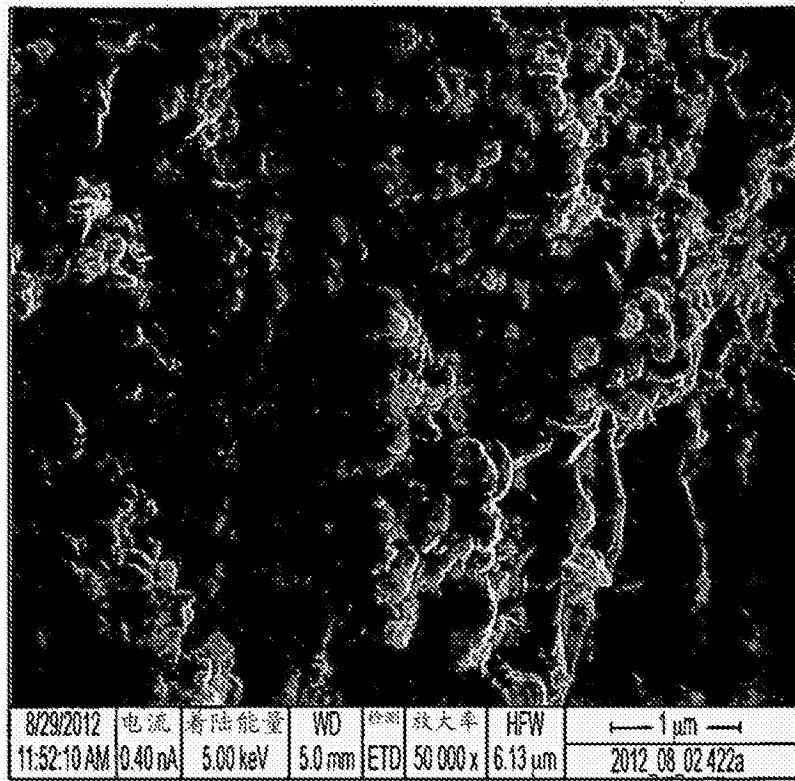


图44

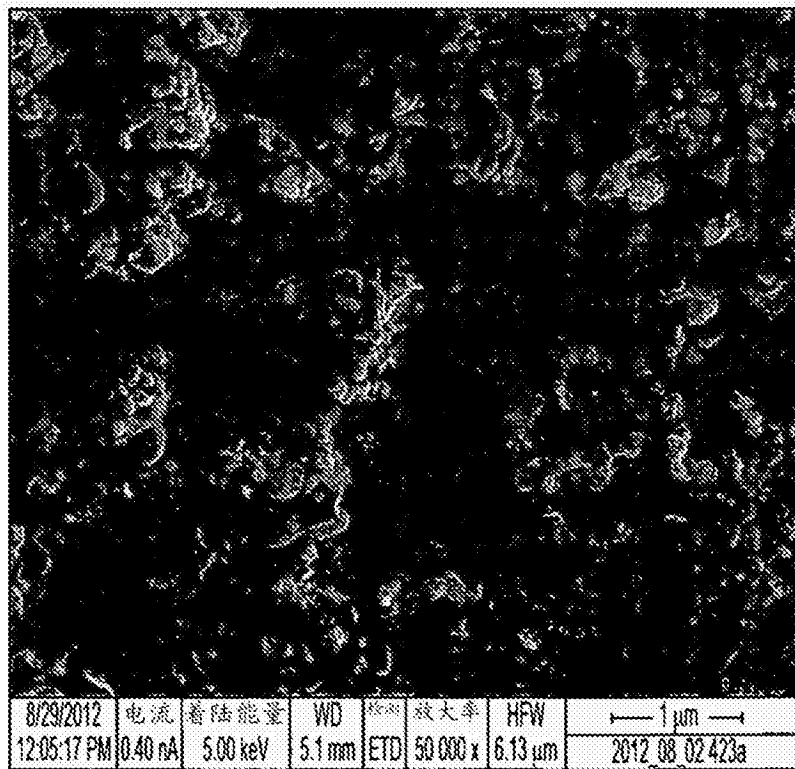


图45

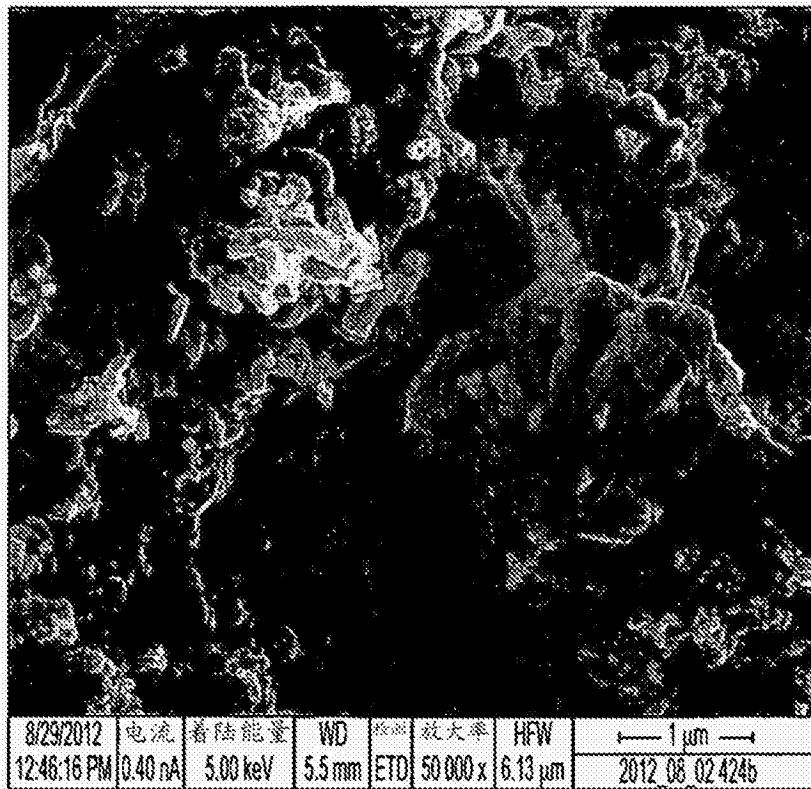


图46

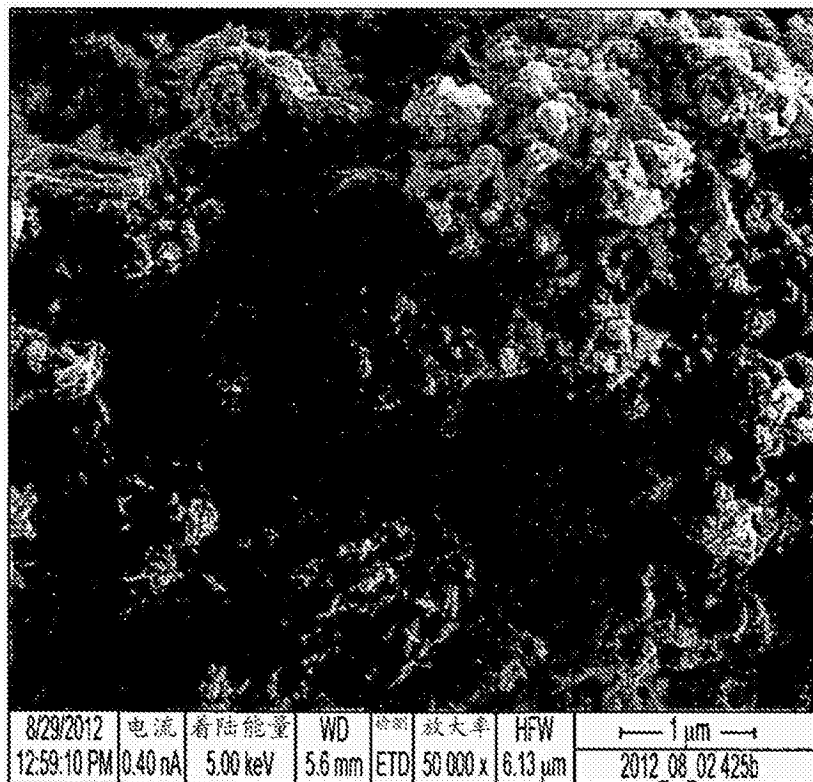


图47

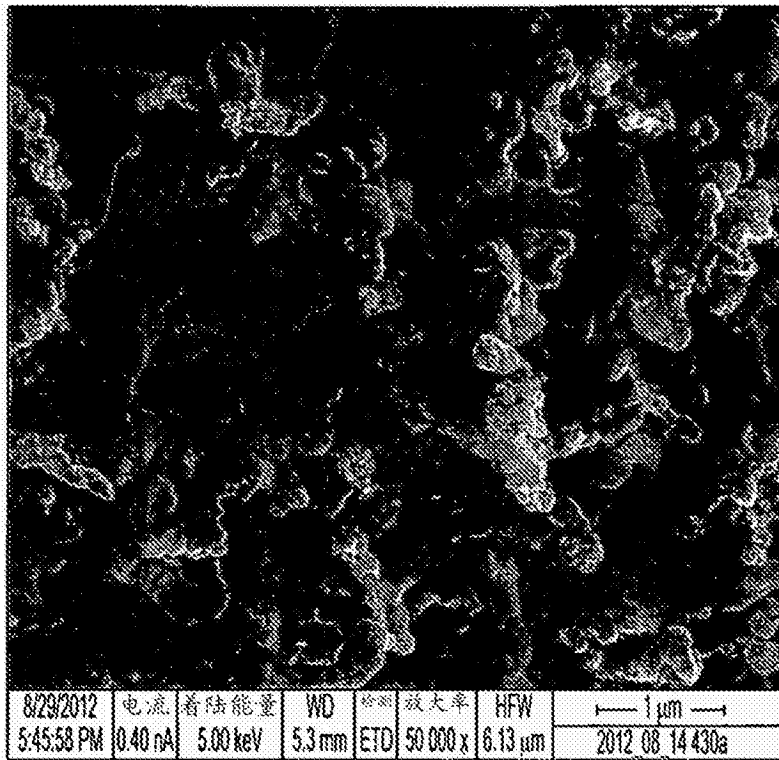


图48

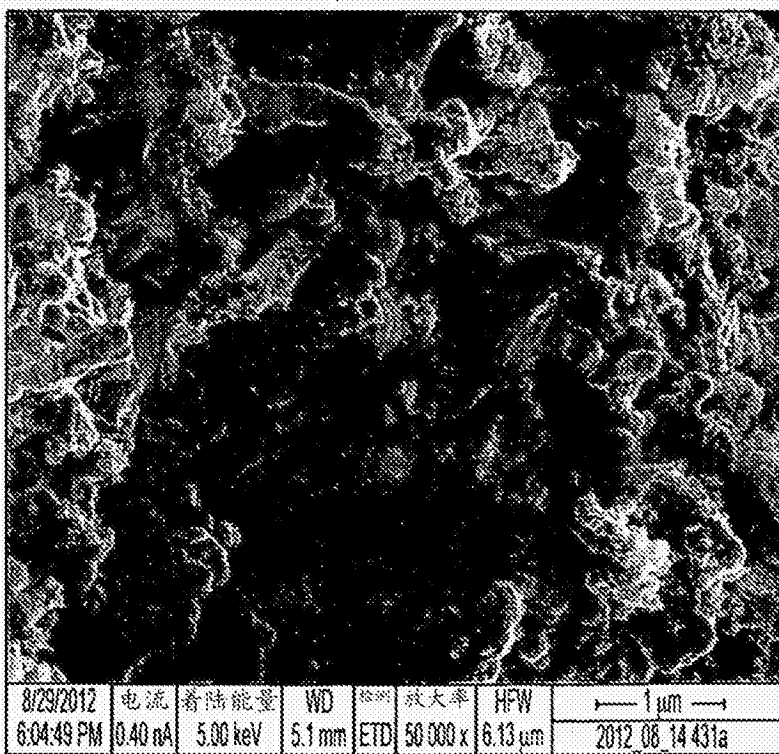


图49

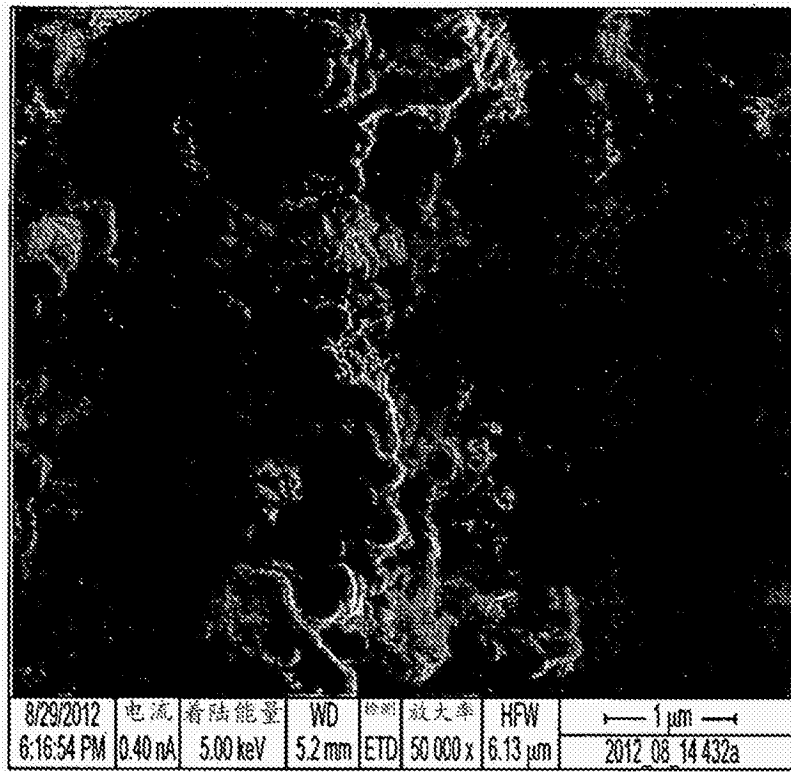


图50

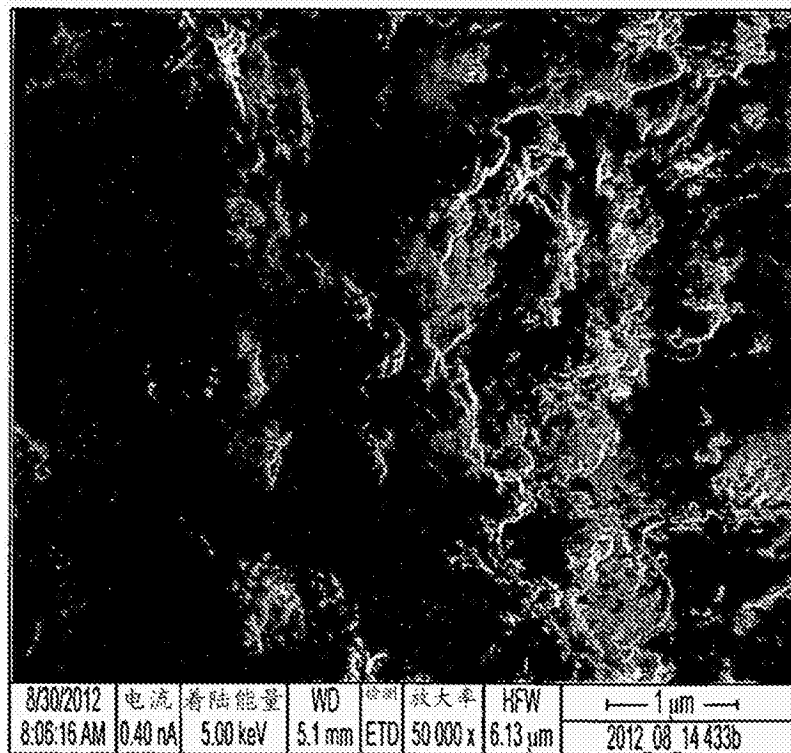


图51

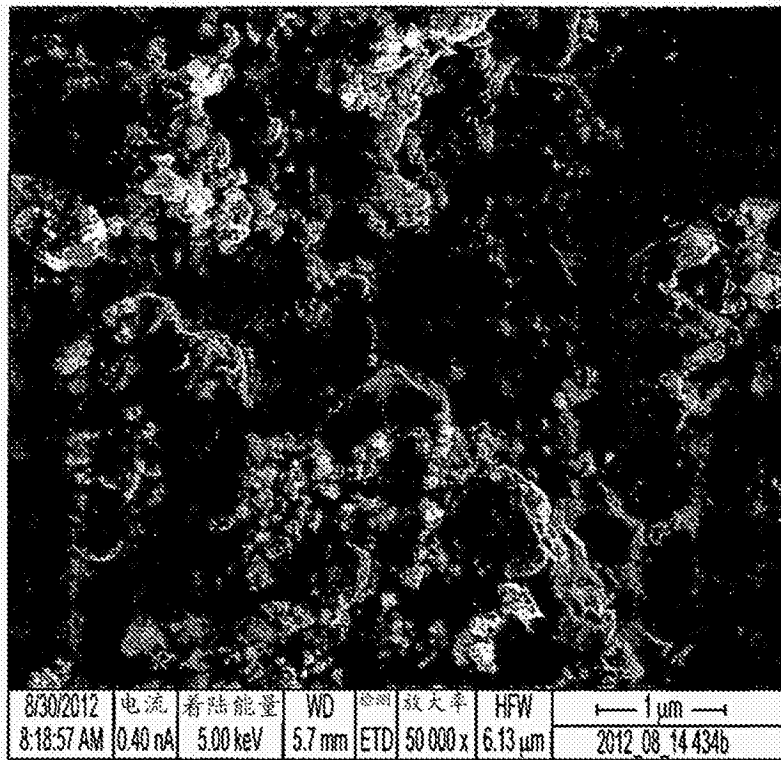


图52

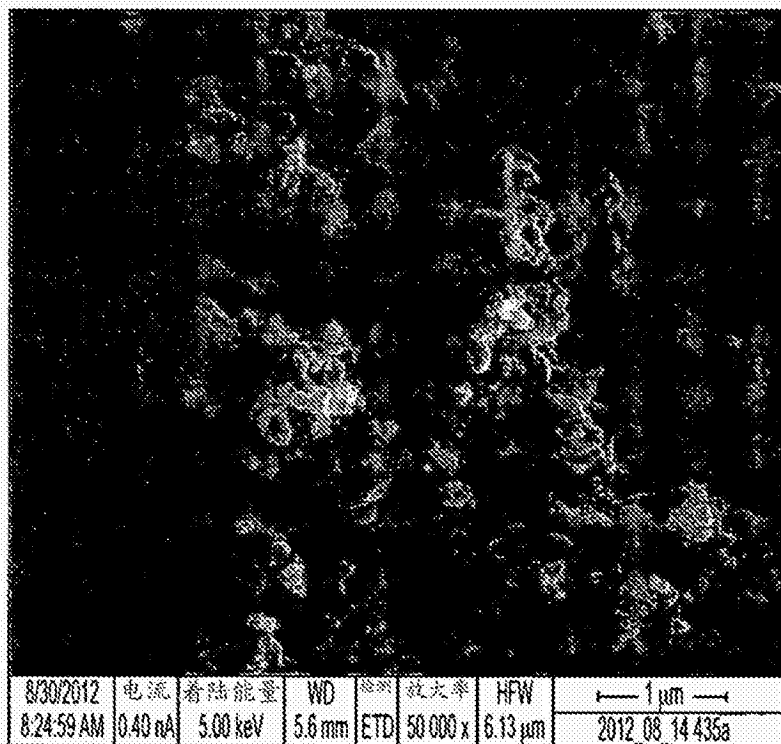


图53

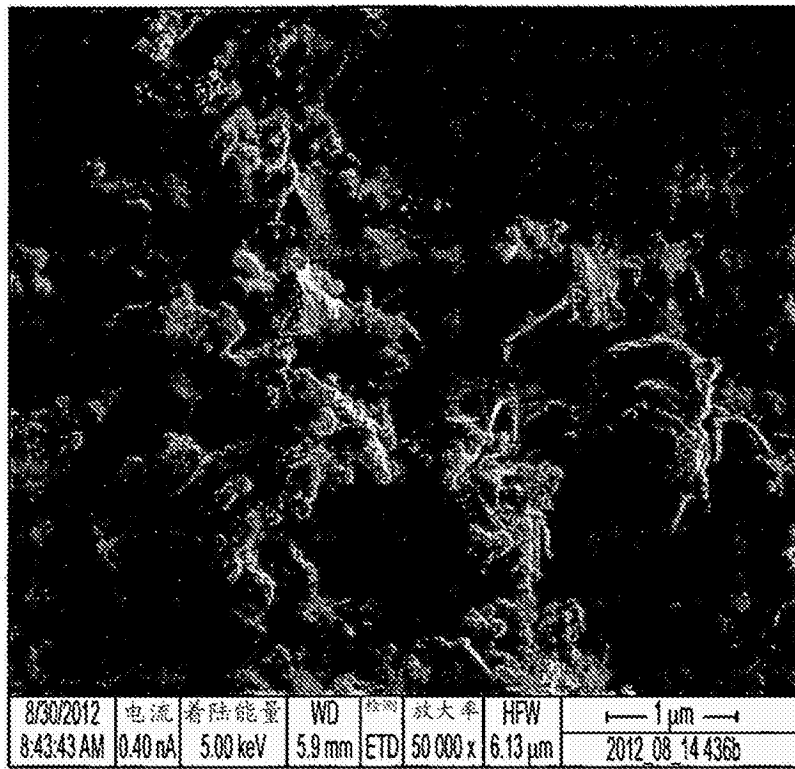


图54

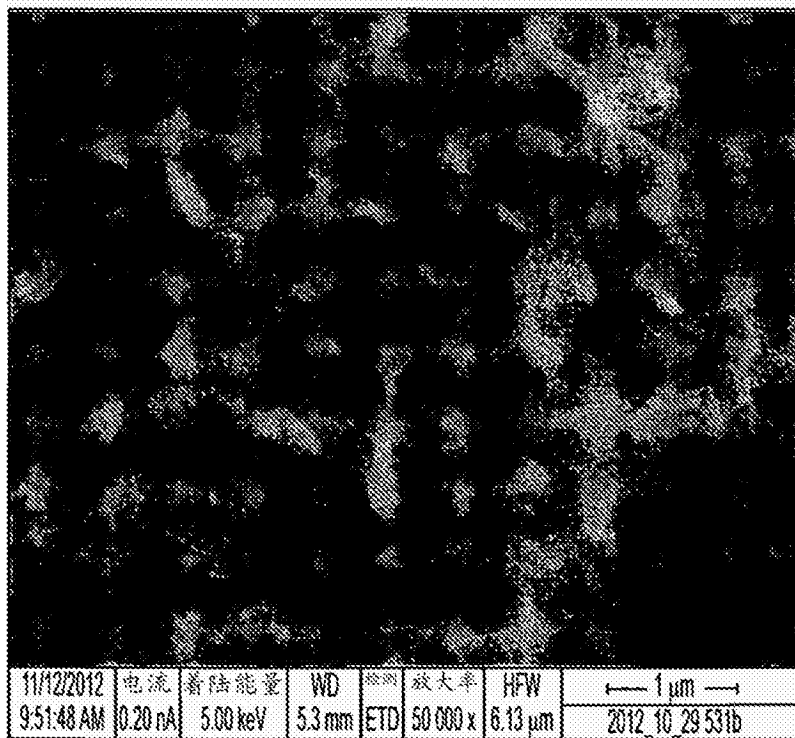


图55

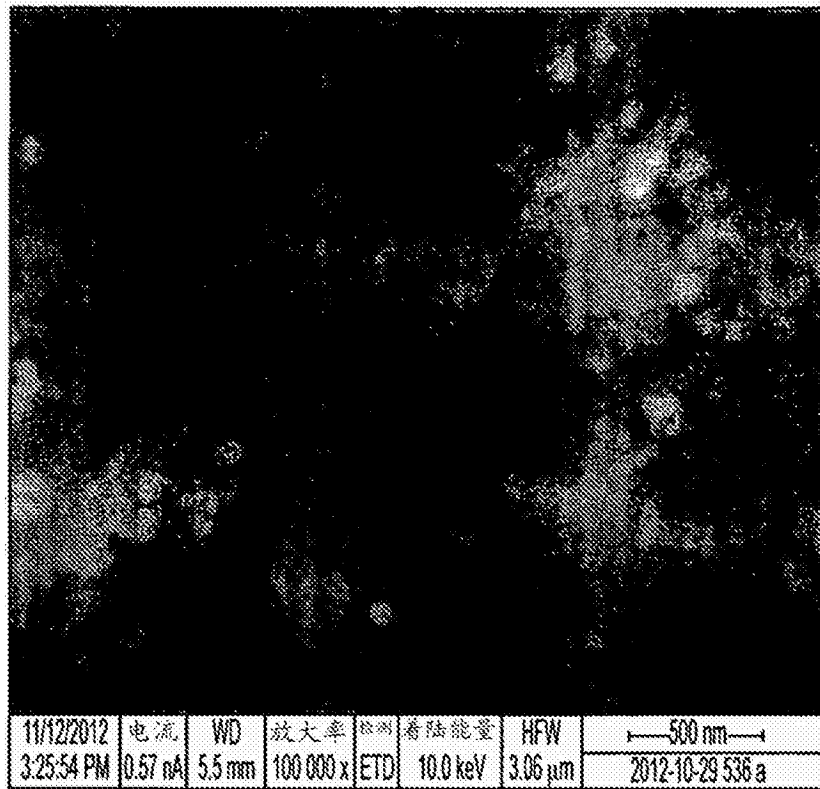


图56

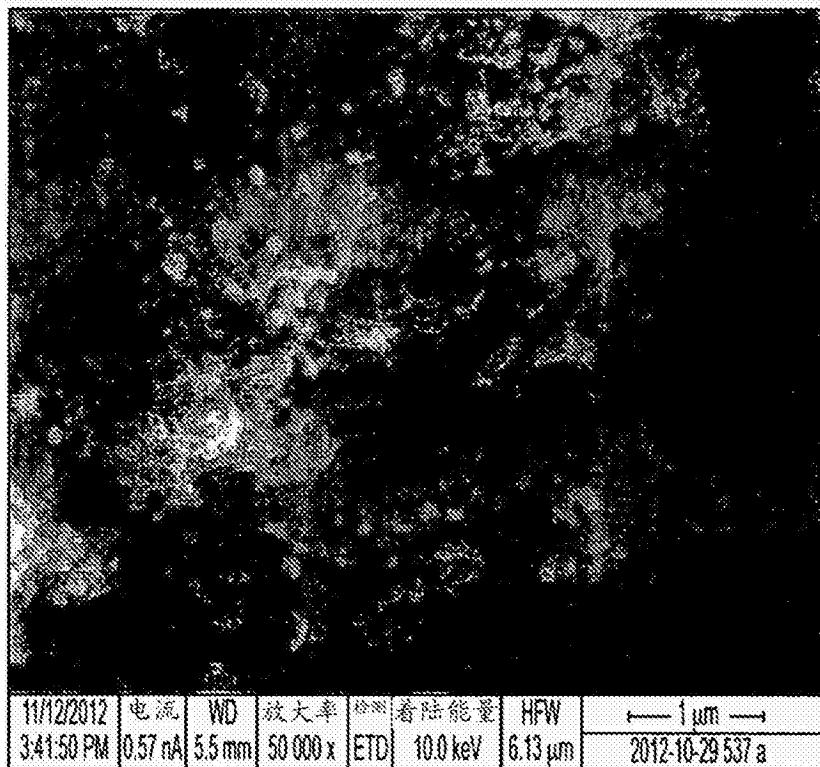


图57

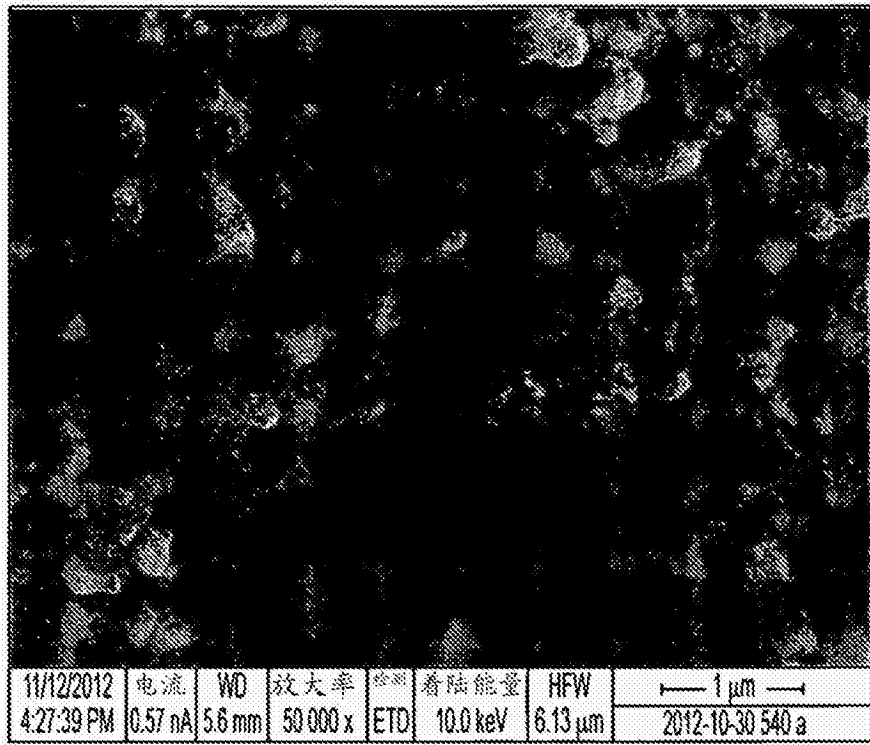


图58

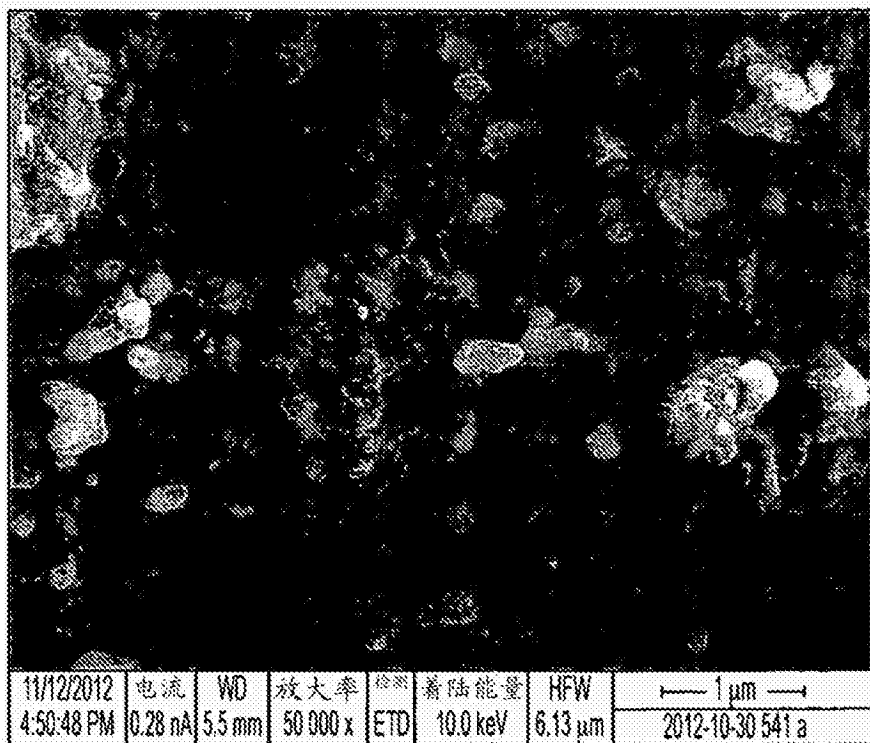


图59

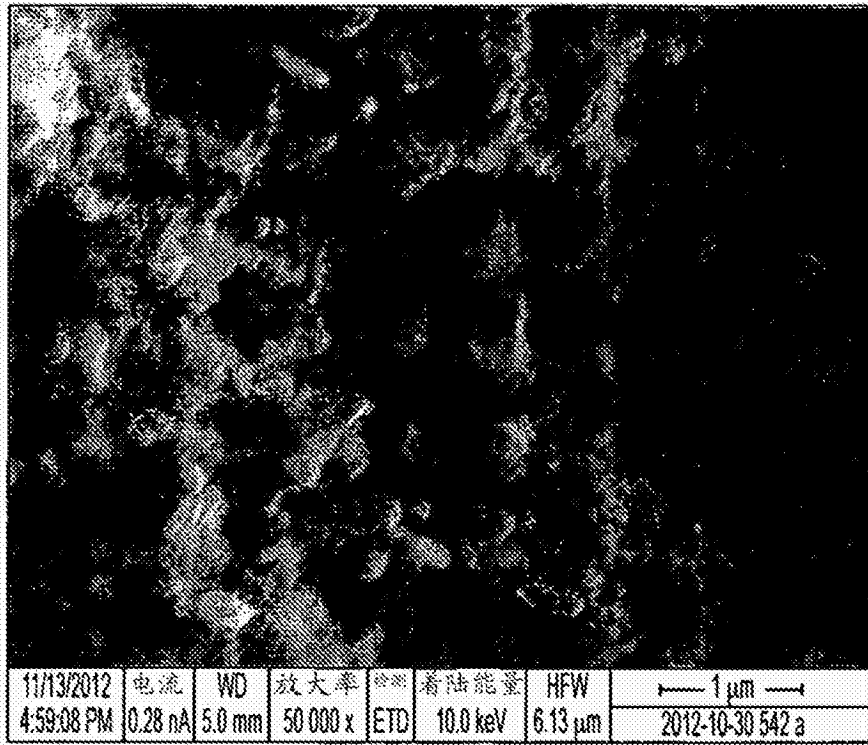


图60

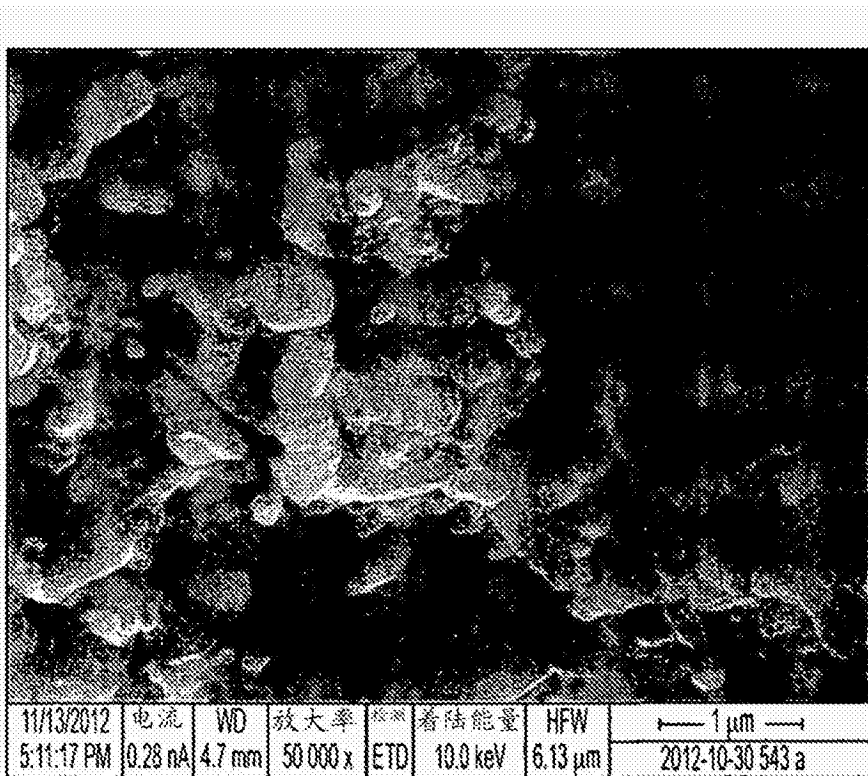


图61

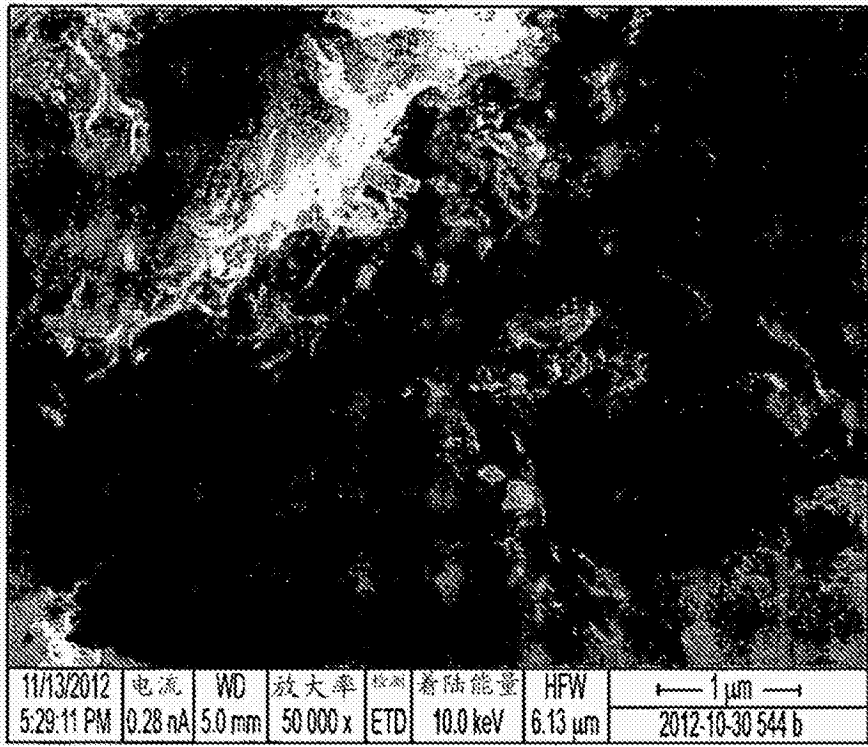


图62

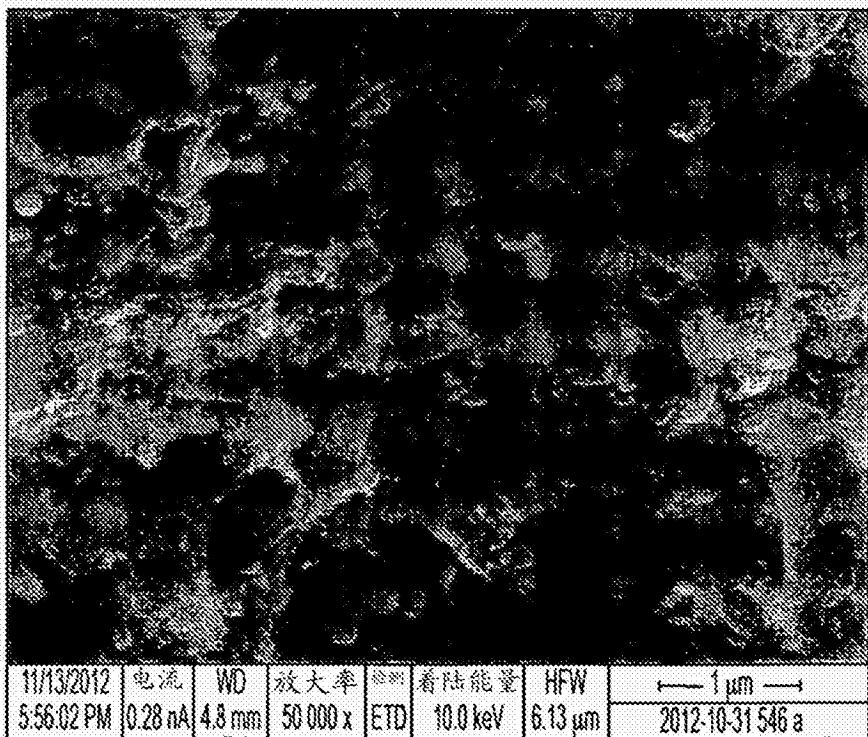


图63

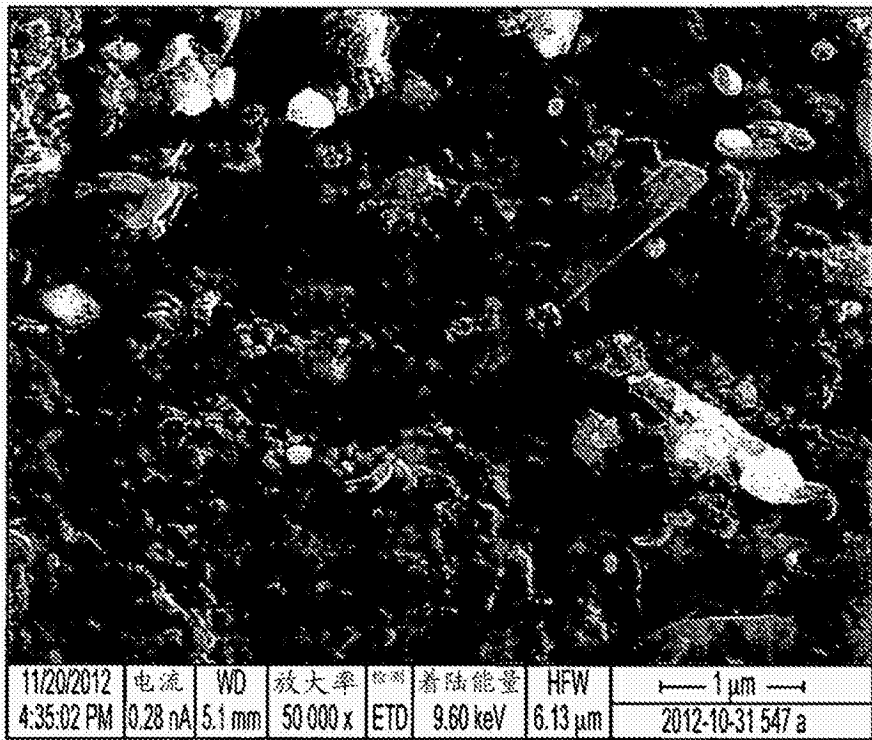


图64

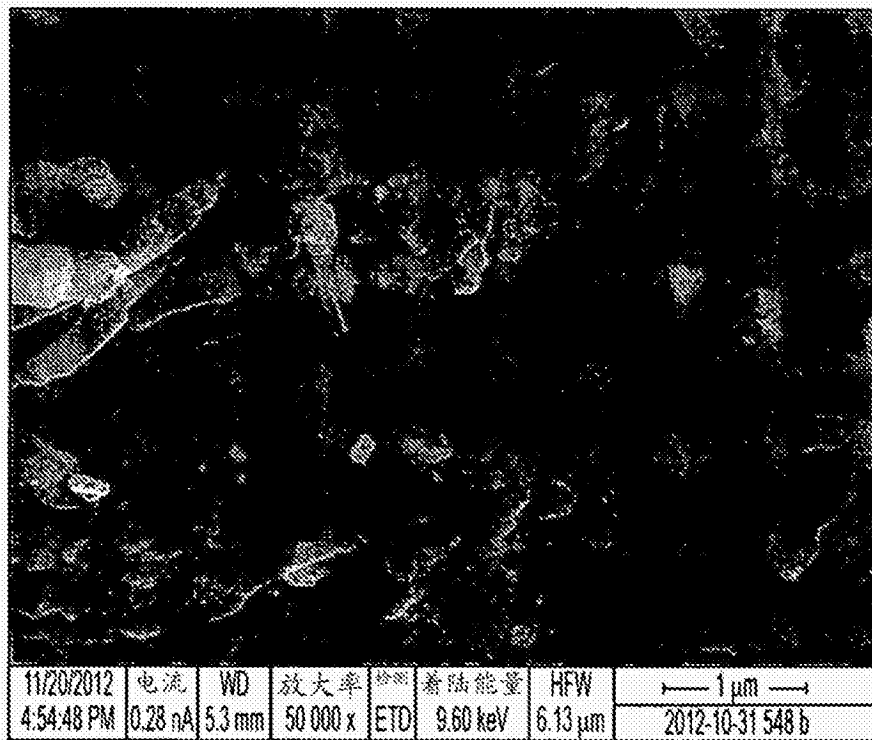


图65

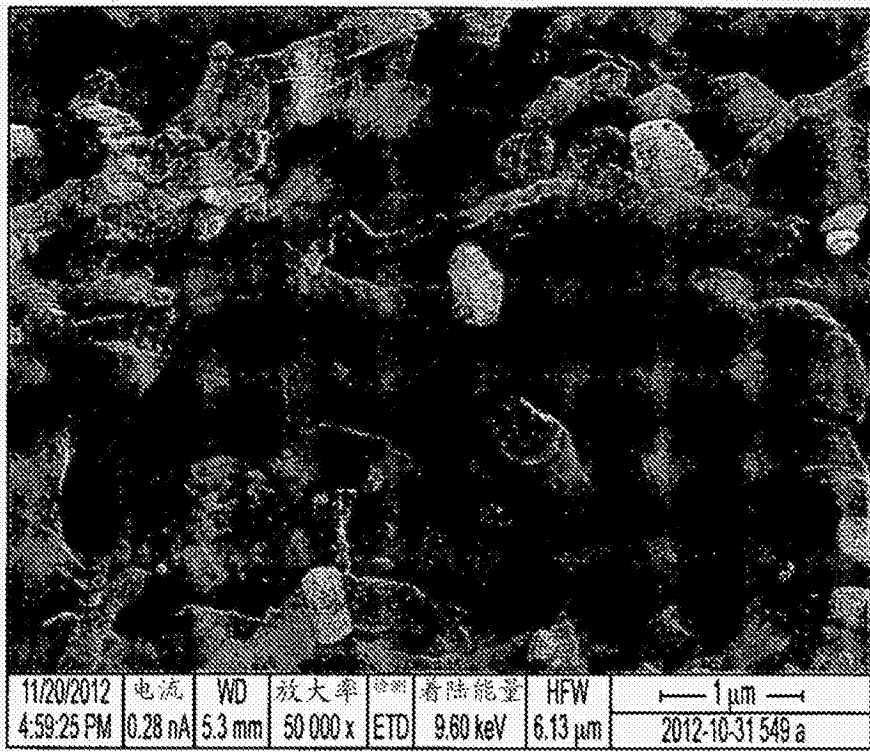


图66

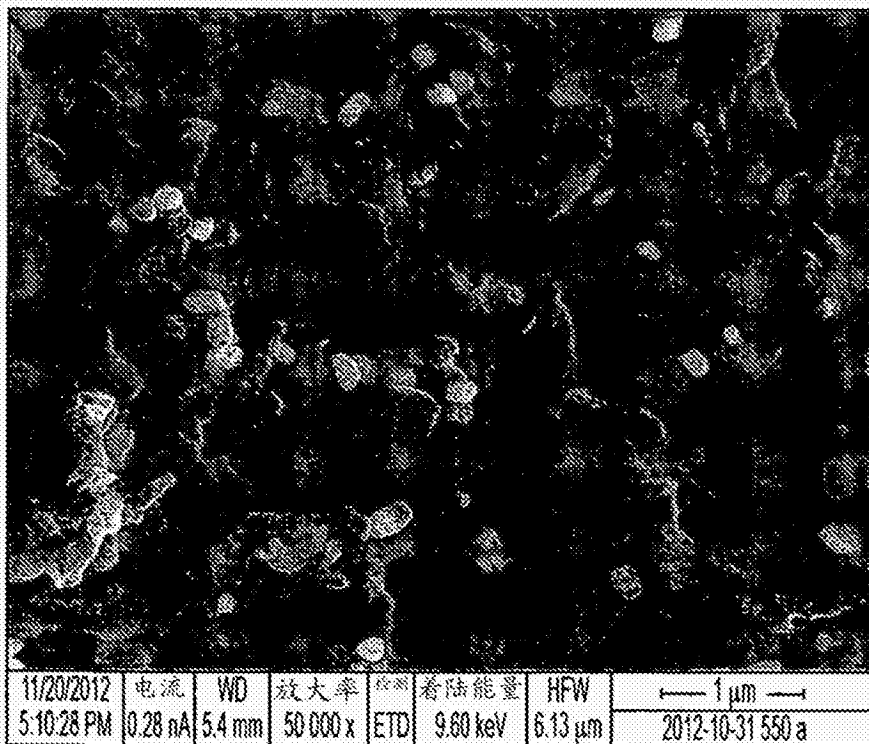


图67

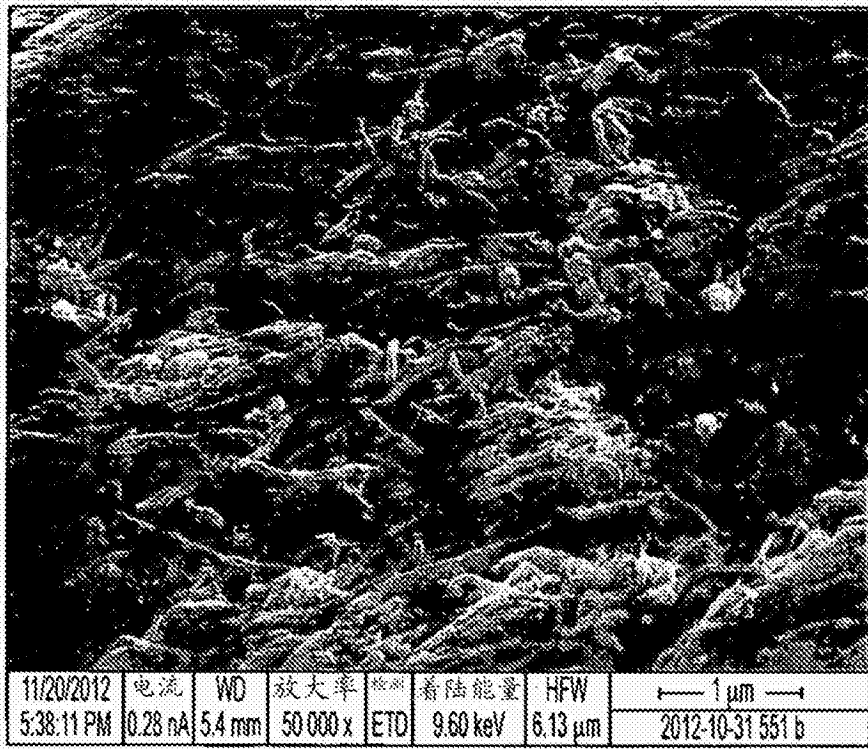


图68

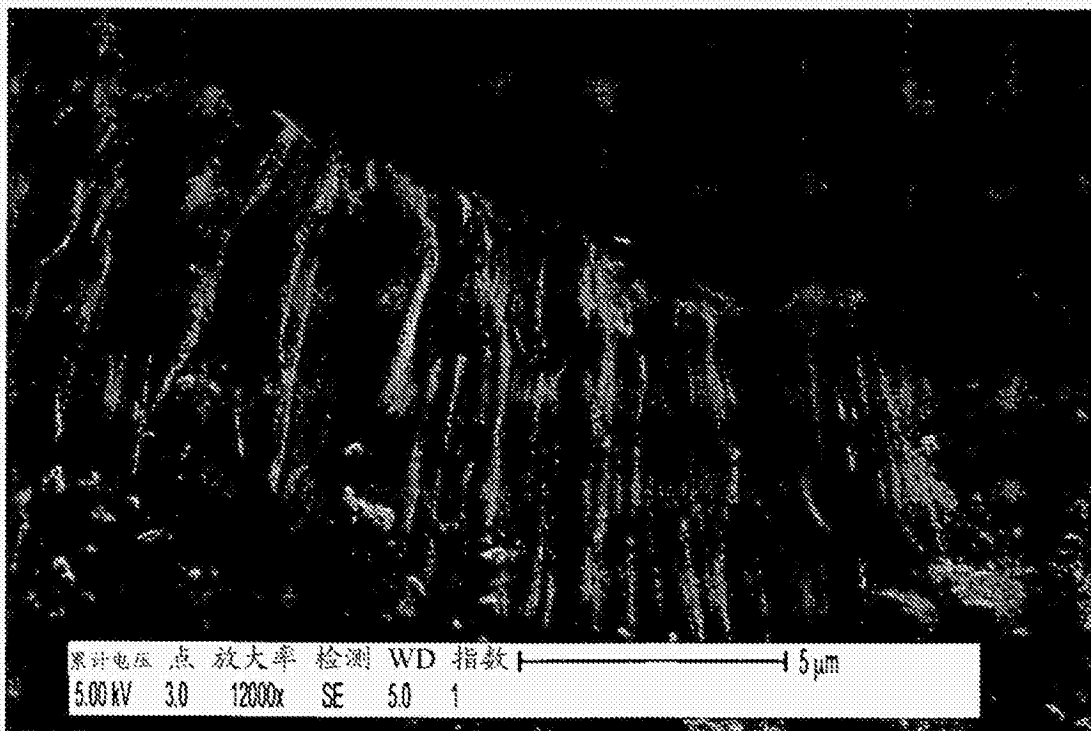


图69

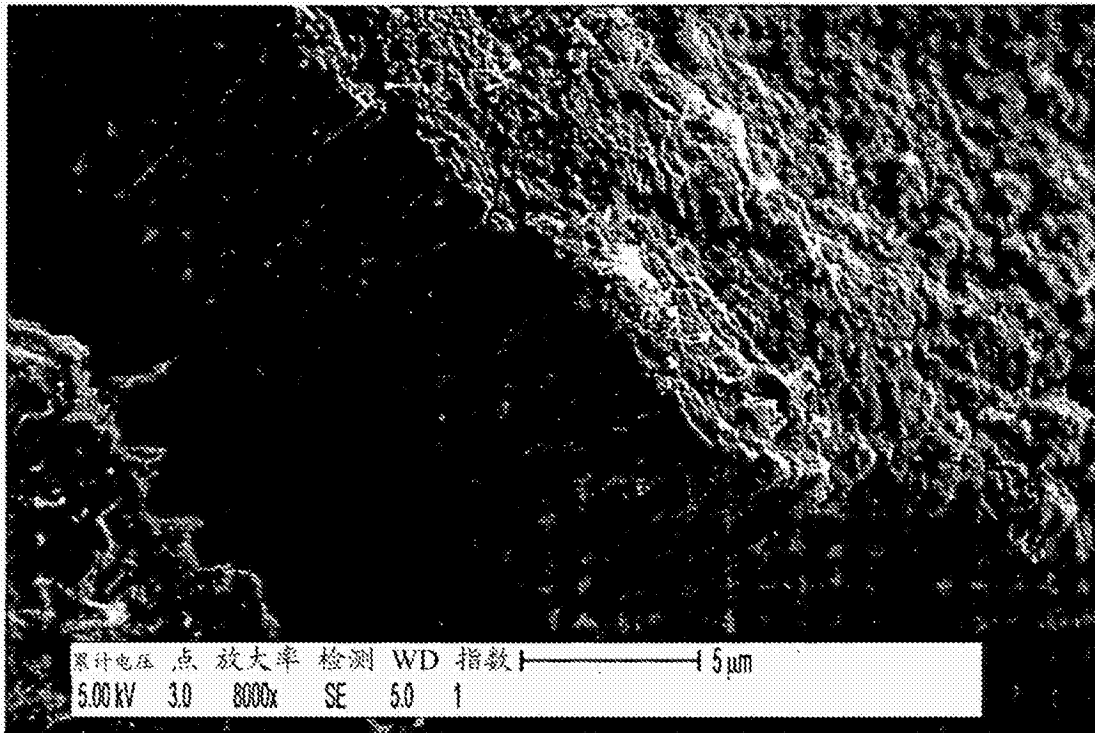


图70

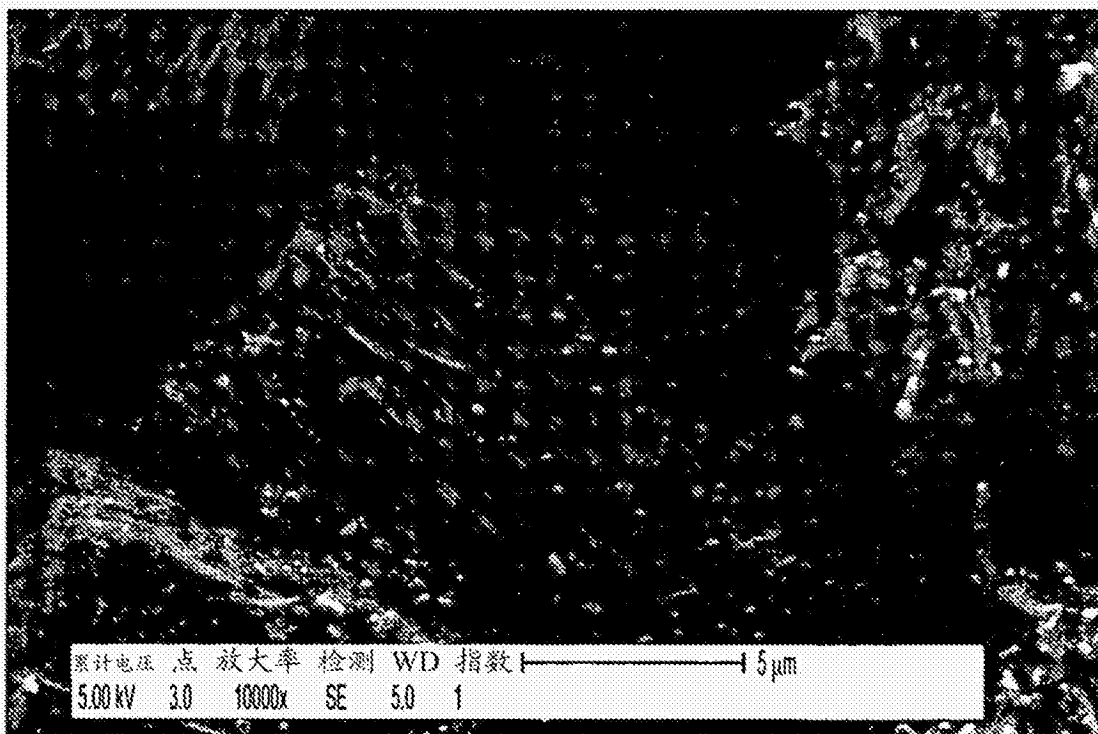


图71

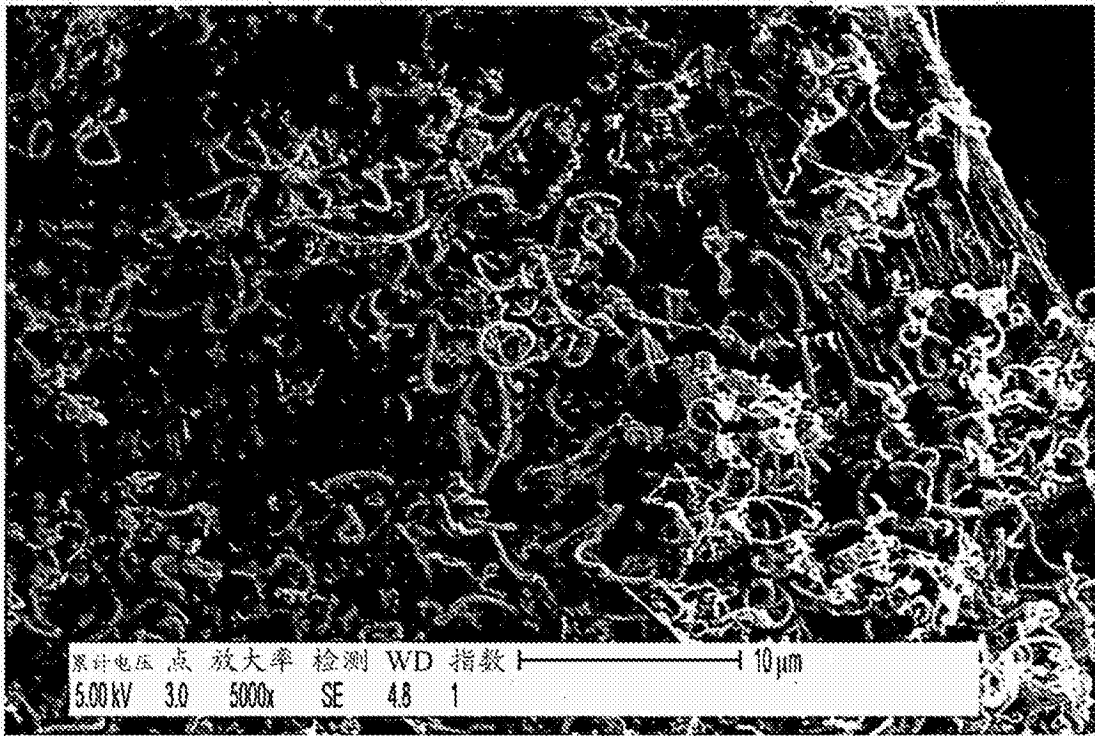


图72

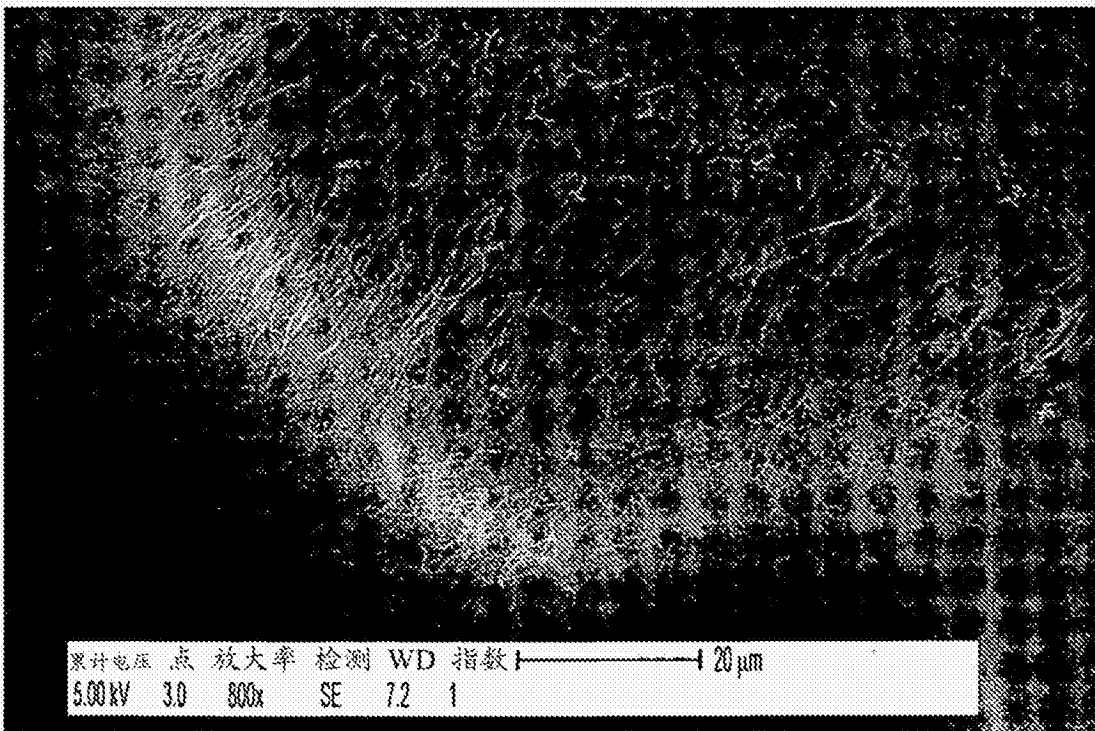


图73

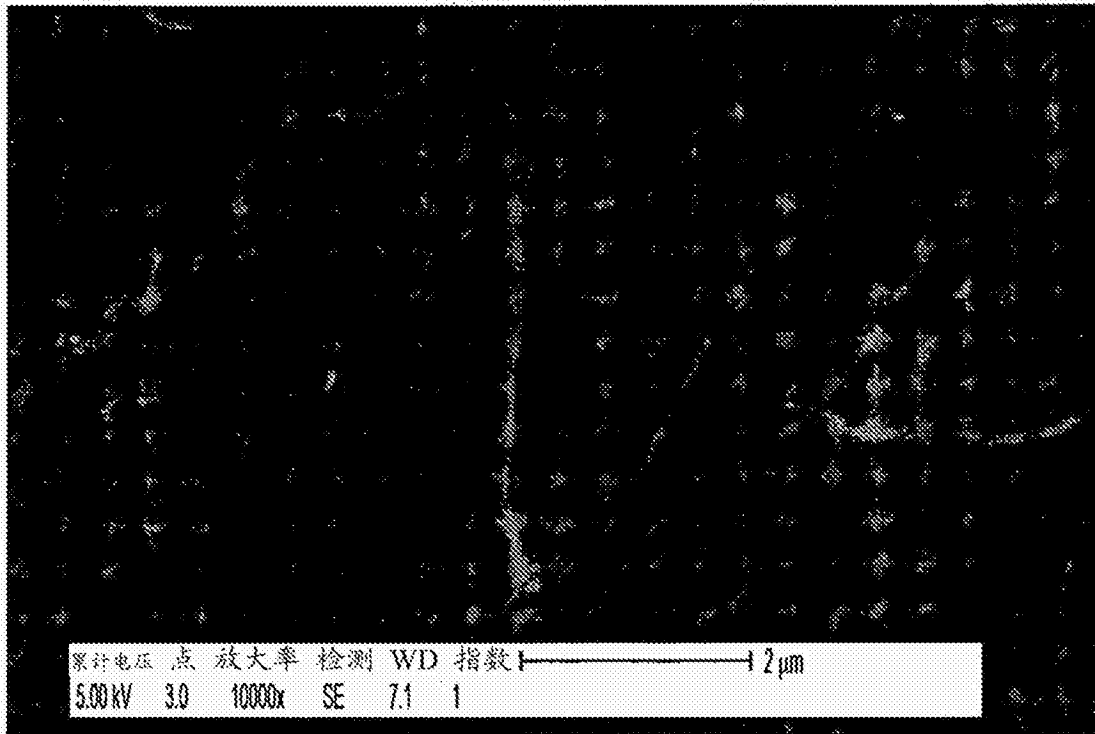


图74

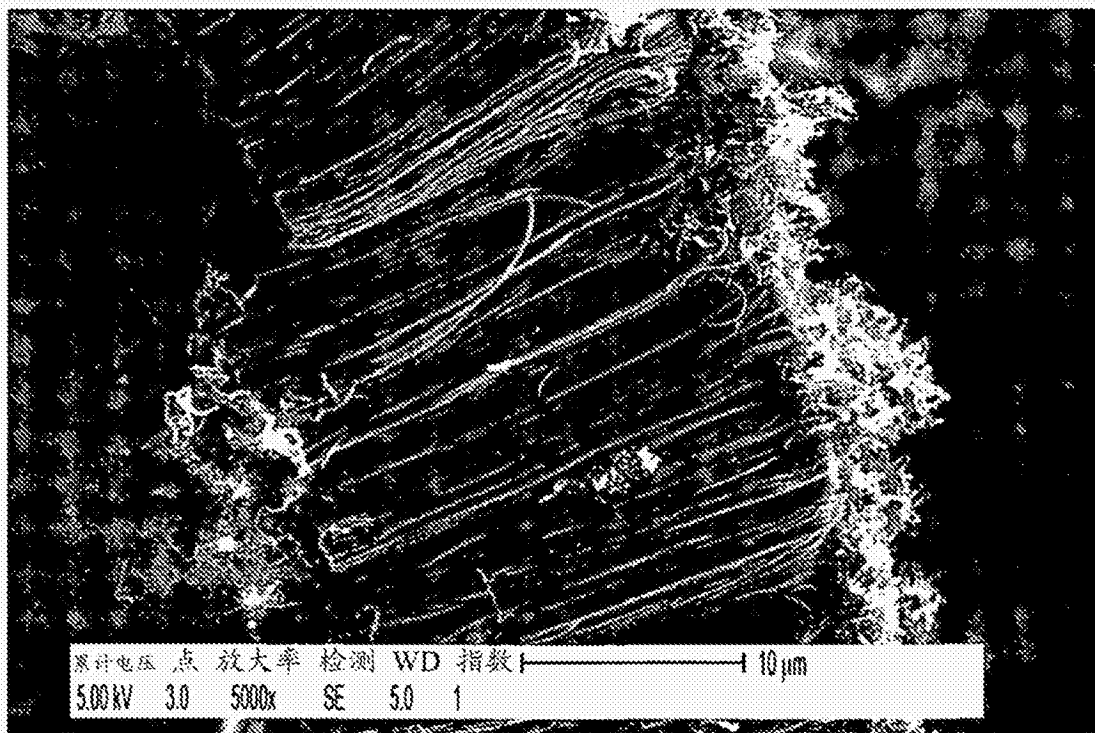


图75

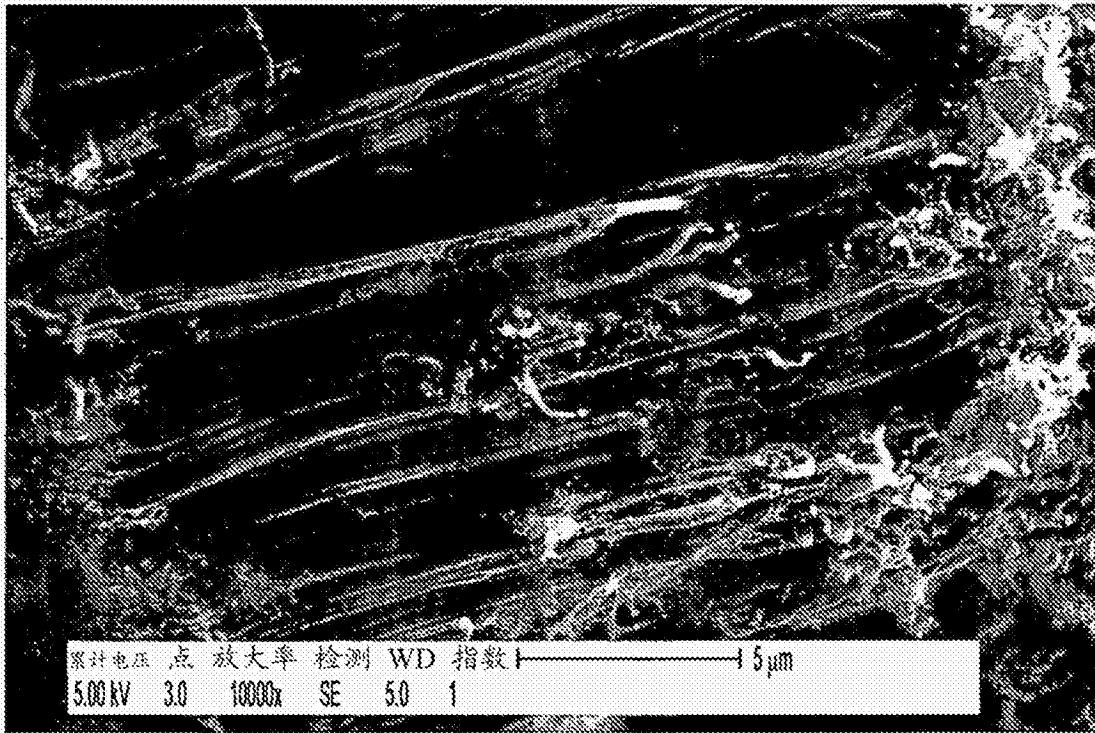


图76

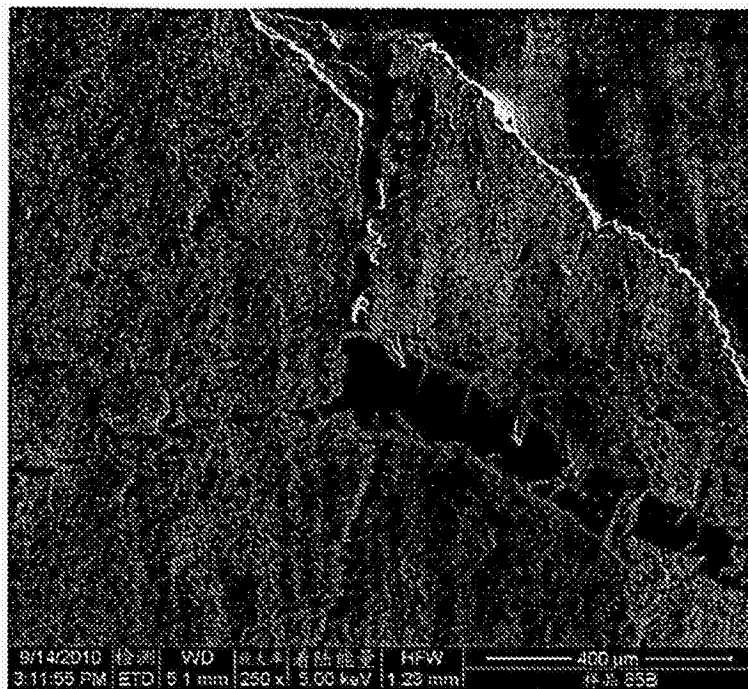


图77

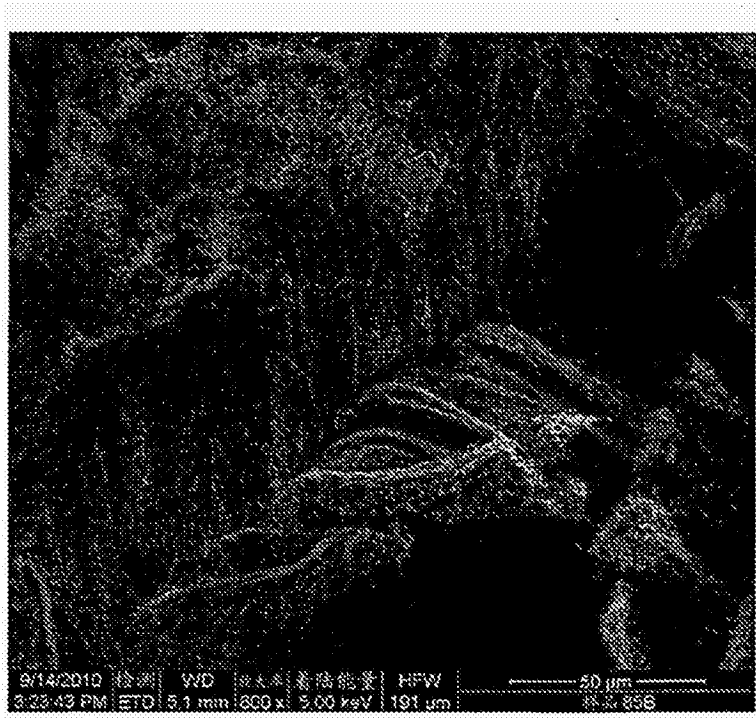


图78

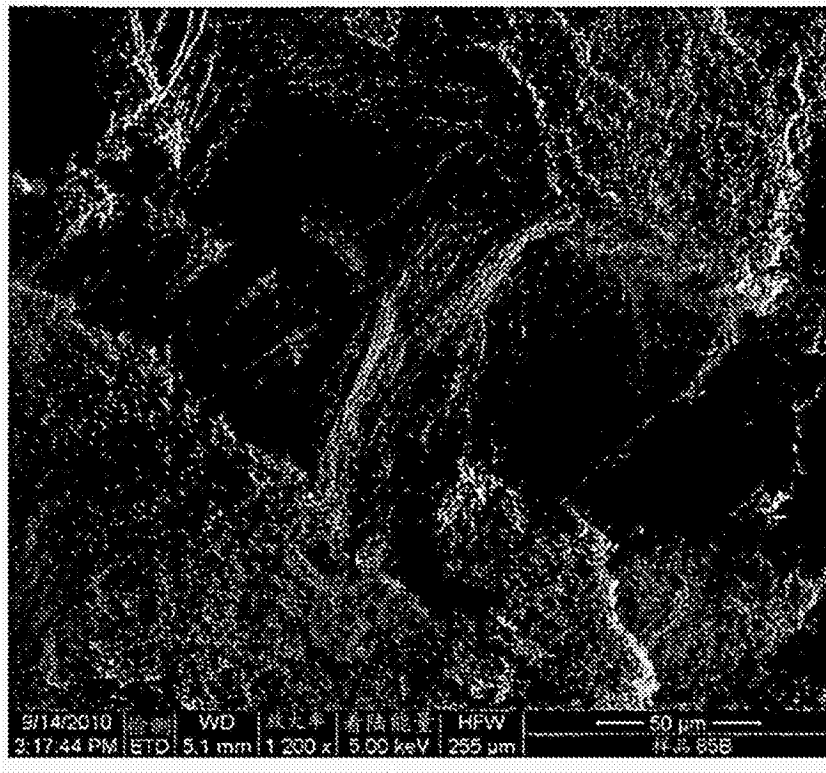


图79

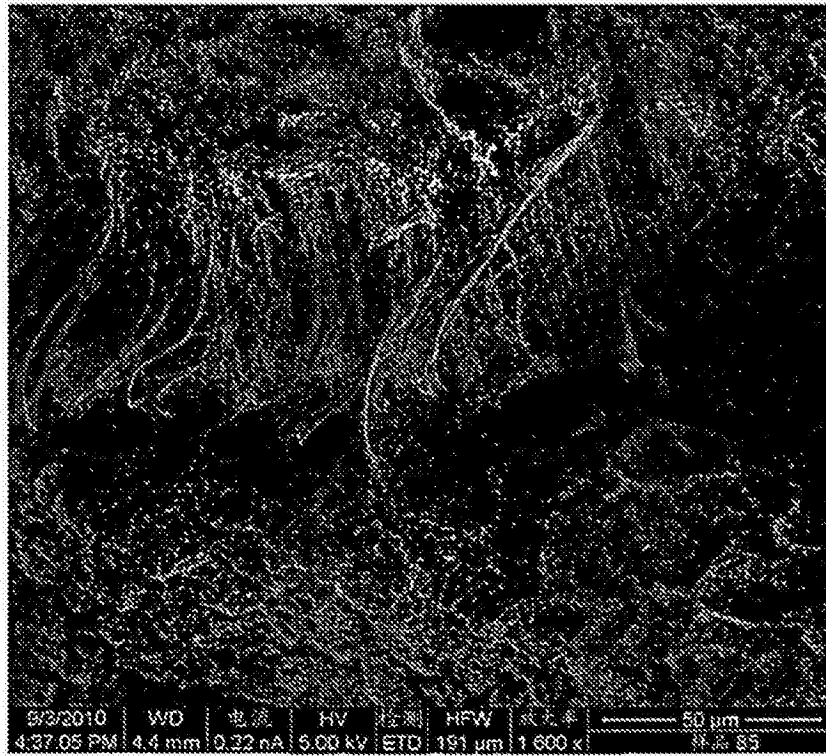


图80

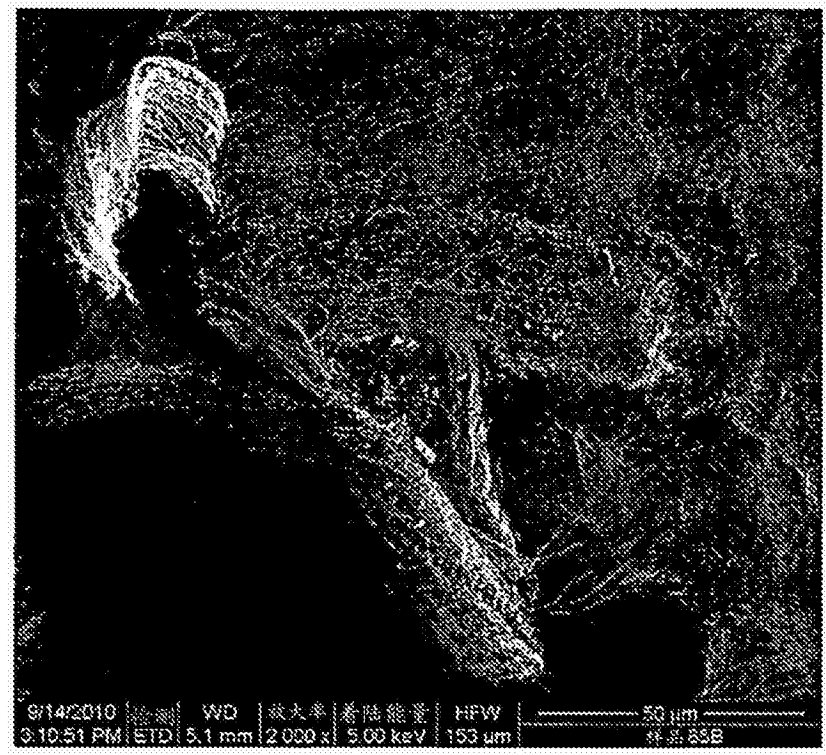


图81

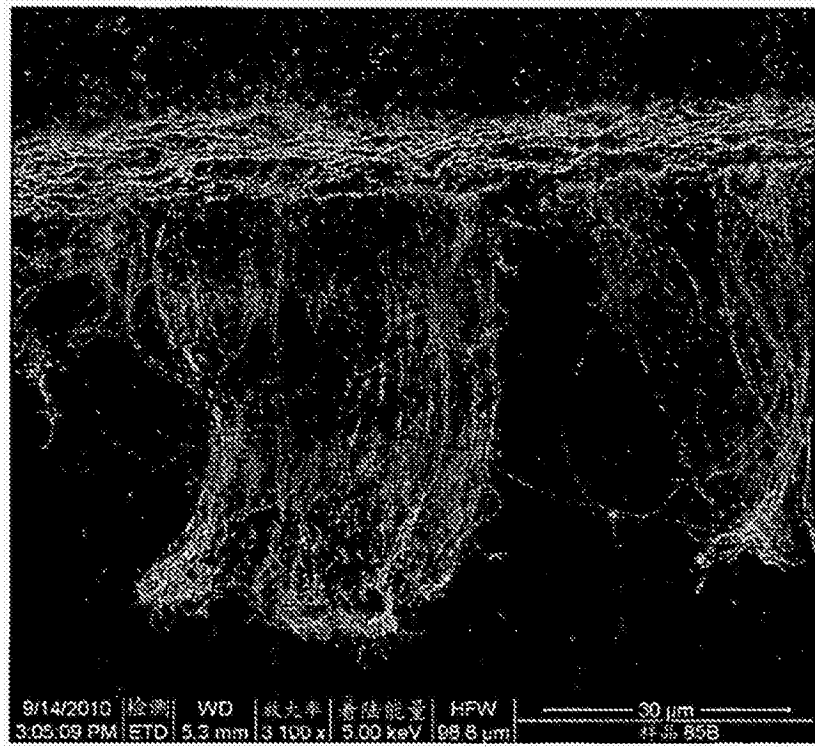


图82

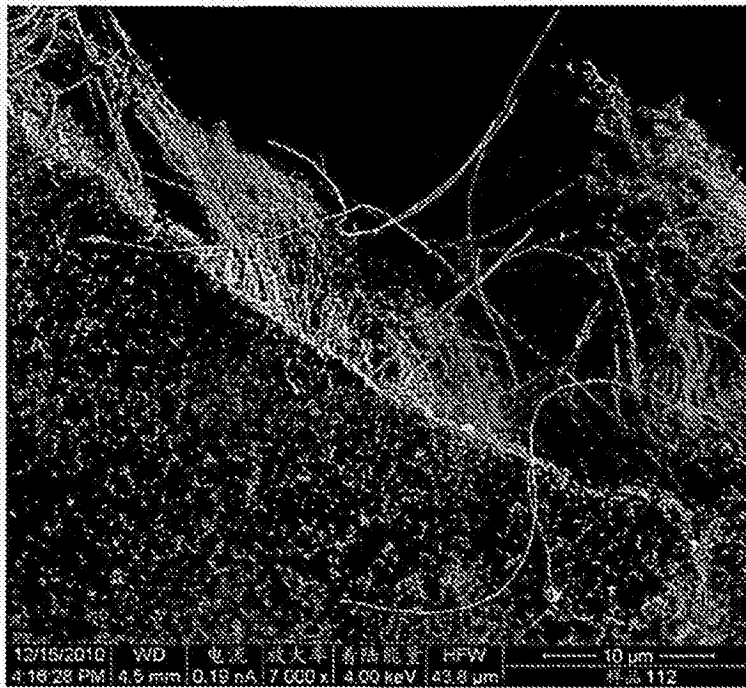


图83

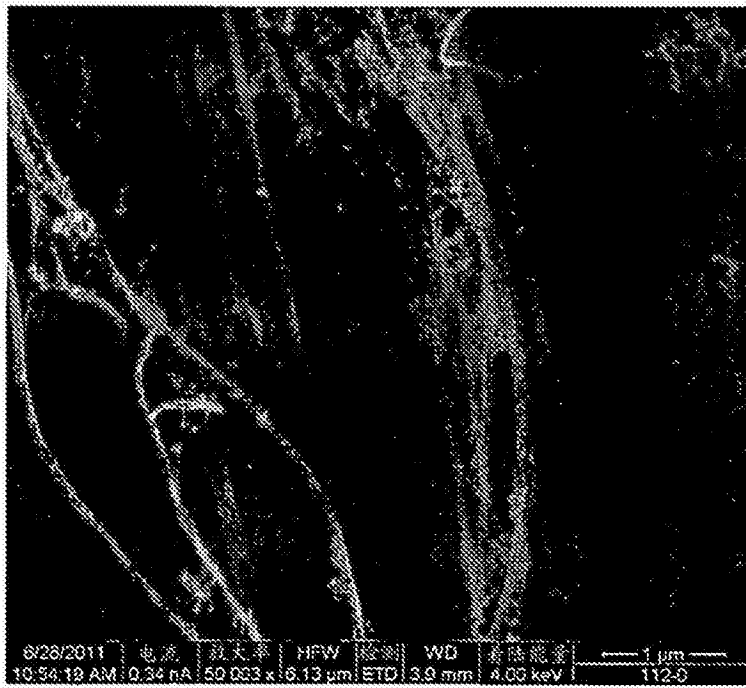


图84