

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：96112953

※ 申請日期：96.4.13

※IPC 分類：

C01B31/02 (2006.01) H01B 1/04

B01J 2/18 (2006.01) H01B 1/04

H01L 23/473 (2006.01) H01M 8/02

H01L 23/48 (2006.01)

H05K 3/12 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

於流體化床製造碳奈米管之製造方法

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF CARBON NANOTUBES IN A
FLUIDIZED BED

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

拜耳材料科學股份有限公司

BAYER MATERIALSCIENCE AG

代表人：(中文/英文)

1. 潘尼爾/PERCHENEK, NILS

2. 柯麥克/KLIMIUK-JAPADITA, MEIKE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國利佛可生城 51368 號

51368 Leverkusen, Germany

國 籍：(中文/英文)

德國/GERMANY

三、發明人：(共 7 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 布裘茲/BUCHHOLZ, SIGURD

2. 卡克海/KAKHI, MAZIAR

3. 米歇爾/MICHELE, VOLKER

4. 米勒克/MLECZKO, LESLAW

5. 慕尼奇/MUENNICH, CHRISTIAN

6. 盧杜夫/RUDOLF, REINER

7. 沃爾夫/WOLF, AUREL

國 籍：(中文/英文)

1.3.5.6.7.為德國/GERMANY

2.為伊朗/IRAN

4.為波蘭/POLAND

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

德國；2006 年 04 月 15 日；10 2006 017 695.2

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

國 籍：(中文/英文)

1.3.5.6.7.為德國/GERMANY

2.為伊朗/IRAN

4.為波蘭/POLAND

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

德國；2006 年 04 月 15 日；10 2006 017 695.2

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於藉由於流體化床反應器中碳氫化合物在異相催化劑上分解來製造碳奈米管的方法，其中該反應器可批次或連續操作，且在連續操作的情況下，經篩濾或不經篩濾而進行排出。

【先前技術】

此處之碳奈米管據了解係指圓柱形碳管，其具有介於 3 至 150 nm 之間的直徑，較佳為 3 至 80 nm，及直徑數倍(至少 100 倍)的長度。此些碳管係由有序之碳原子層所構成，且具有不同形態的核。此些碳奈米管亦被稱為例如碳纖維或中空碳纖維。由於其尺寸及其特別的性質，所述之碳奈米管對於複合材料的製造而言具有工業上的重要性。實質的更進一步可能性在於電子用途、能源用途及其他用途。

尤其，在 WO A 86/03455 A1 亦敘述了具有少於 100 nm 之直徑之碳奈米管的製造。此文中敘述了製造用之輕型(即，短-及中等-鏈脂肪族或單或雙核心芳香族)碳氫化合物及鐵系催化劑，在此催化劑上碳載體(support)係在高於 800-900 °C 的溫度下分解。已知之方法包含例如圓弧、雷射剝蝕(ablation)及催化方法。在許多此些方法中，形成具有大直徑的碳黑、非晶碳及纖維為副產物。在催化方法中，可區別受到支撐之催化劑粒子上的沈積物及原位形成且具有奈米範圍之直徑之金屬核心上的沈積物(所謂的「流動方

法(flow process)」。在藉由於反應條件(在下列 CCVD 中；觸媒化學氣相沈積)下為氣態的碳氫化合物來催化沈積碳的製造情況下，提及乙炔、甲烷、乙烷、乙烯、丁烷、丁烯、丁二烯、苯及其他含碳析出物(educt)來作為可能的碳施體(carbon donor)。催化劑通常包含金屬、金屬氧化物或可分解或可還原之金屬成份。例如，在先前技術中提及了鐵 Fe、鉬 Mo、鎳 Ni、鈮 V、錳 Mn、錫 Sn、鈷 Co、銅 Cu 及其他來作為金屬。單獨的金屬通常的確具有形成奈米管的傾向，但根據先前技術，高生產率及低非晶碳含量係利用包含上述金屬組合的金屬催化劑來有利地達成。根據先前技術，尤其有利的系統係基於包含鐵或鎳的組合。碳奈米管之形成及所形成之管特性係以複雜的方式取決於用來作為催化劑的金屬成分或數種金屬成份組合、所用之支撐材料及催化劑與支撐之間的交互作用、離析(educt)氣體及其分壓、氫或更多氣體的混合、反應溫度及滯留(dwell)時間及所用之反應器。製造方法的最佳化為工業處理的特殊挑戰。

在 CCVD 中所用之被稱為催化劑的金屬成份在合成方法的過程中會被消耗。此消耗被歸因於金屬成分的失活(deactivation)，例如由於碳沈積在整個粒子上導致了粒子的完全覆蓋(熟知此項技藝者已知此為覆蓋)。失活一般並不可能或不符合經濟效益。通常每一克的催化劑只能獲得少數克的碳奈米管，此處之催化劑包含了整個所使用的支撐與催化劑。由於所述催化劑的消耗，基於所使用催化劑之碳奈米管的高生產率係為催化劑及方法的實質上所需。

對於例如作為用以改善複合材料之機械特性或導電性之碳奈米管的工業製造而言，在所有的工業處理時，必須致力於高空間/時間產量(yield)，並同時保持奈米管的特殊性質並將欲使用的能源及操作材料最小化。在文獻中所述之用以藉由 CCVD 製造碳奈米管的各種方法的確顯示了各種催化劑的原則上適用性，但通常僅具有低生產率。

已知製造碳奈米管的各種方法及催化劑。例如，Geus 與 DeJong 在回顧文章(K. P. De Jong 及 J. W. Geus 在 Rev.-Sci. Eng., 42(4), 2000, 頁數 481-510)中便舉出了製造方法的綜述。例如在 WO 03/004410 A1、US-A-6 358 878、US-A-6 518 218、CN 1443708 中所述，可使用純金屬或不同金屬的組合。

許多研究係致力於藉由流體化床中之 CCVD 方法來製造碳奈米管。在 CA 2374848 A1 中，敘述了一種方法來作為大量製造碳奈米管之可行的流體化床方法，在此方法中利用乙炔來作為鈷催化劑上的碳施體以達到 3g 碳奈米管/1g 催化劑的產量。此相對極低的產量使得對於確保流體化而言其方法似乎是非關鍵性的，但需要引入純化步驟以獲得適合使用的產品。

Mauron 等人(Ph. Mauron 等人 "Fluidised-bed CVD synthesis of carbon nanotubes on $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ ", Diamond and Related Materials 12 (2003) 780-785)在實驗室規模的流體化床反應器中自異戊烷或乙炔在鐵催化劑上製造 CNTs 中亦僅達到極低的產量(最多 0.35 g CNTs/1g 催化劑)。

EP 1399384 A2 敘述了在流體化床中製造碳奈米管之前由反應器進行線上催化劑製造，其中該催化劑可具有介於 10 μm 至 1000 μm 之間的平均粒徑，且可達到 20 倍催化劑量的黏聚物體積成長。

5 Venegoni 等人(D. Venegoni 等人”Parametric study for the growth of carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition in a fluidized bed reactor”, Carbon 40 (2002) 1799-1807)亦敘述了在實驗室流體化床中製造 CNT。然而利用乙烯作為碳施體，所用之鐵催化劑僅產出基於所用催化劑重量的 50%的極低最大產量。

10 EP 1375424 A1 敘述了在鐵、鎳或鈷之催化劑上製造碳奈米管，其中為了確保反應器中的流體化，添加適當的粒子來作為額外的流體化輔助劑(粉末-粒子床)。然而，此導致了該方法的較低空間/時間產量，且需要相關的分離及保留流體化輔助劑。

15 WO 90/07023 A1 敘述了在流體化床中於催化劑上製造碳奈米管，該催化劑包含鐵、鉬、鈷、鎳、鉑、鈳或鉻或此些元素的組合。在此文中，敘述了介於 30 至 200 g CNT/1 g 催化劑的產量，但基於包含支撐材料的整個催化劑而言，此產量算低的。關於待使用之催化劑粒徑部分(fraction)，提及較佳的範圍係介於 50 μm 至 300 μm 之間，但對於在 CNT 黏聚物成長期間維持流體化並無系統化的正當理由及更詳細的限制。

Corrias 等人 (M. Corrias 等人 ”Carbon nanotubes

produced by fluidized bed catalytic CVD: first approach of the process”, Chmical Engineering Science 58(2003) 4475-4482)

在其實驗室規模之批次式操作下的流體化床反應器中利用鐵催化劑的實驗中觀察到，自實驗初始(純催化劑)至實驗結束(CNT 黏聚物)最小流體化速度(fluidization speed)增加了20%。

Hao 等人(Y. Hao 等人”Agglomerated CNTs synthesized in a fluidized bed reactor : Agglomerate structure and formation mechanism”, Carbon 41(2003) 2855-2863)敘述了利用基於鐵及鉬之催化劑的流體化床實驗，在實驗期間平均外部直徑自 100 μm 增加至 500 μm ，而總體密度自 1100 kg/m^3 減少至 40 kg/m^3 。

EP 1391425 A1 敘述了在流體化床中製造碳奈米管，其中在床中的外部直徑(催化劑及 CNT 黏聚物)在 1 μm 至 1000 μm 間變化，而總體密度在 20 kg/m^3 至 800 kg/m^3 間變化，因此流體化相關的粒子特性的分佈甚至更廣。

總而言之，在先前技術中所述之包含催化劑的方法並未提供系統性的策略以在使用了在此類方式下有效用之催化劑的流體化床方法中確保可靠且適當的大規模傳送、流體化。在催化劑失活(即，為非晶碳所包覆)前具有長有效期的情況下，在流體化床中形成的 CNTs 變得非常長且黏聚物非常大，因此在維持大黏聚物之流體化與排出精細催化劑粒子之間產生了衝突。

【發明內容】

因此本發明之目的為建立一種在流體化床中製造多層碳奈米管的方法，該多層碳奈米管具有自 3 至 150 nm 的直徑，較佳為 3 至 80 nm，且縱橫比 $L:D > 100$ (直徑與側向延伸的比例)，此方法能夠無困難且無間斷地操作裝置且達到最高的可能產量。尤其，根據本發明之方法應可靠地抑制由於成長得太大的碳奈米管黏聚物，例如可能伴隨高產量發生當使用最佳化之催化劑時，所產生之反應器之內容物的去流體化(defluidization)。此方法的更進一步要求為其實現量產規模。出人意外地，此目的係在根據本發明之用以製造碳奈米管的方法中達到，此方法係：藉由避免反應器中的內容物因成長得太大的碳奈米管黏聚物(即，因其尺寸及/或粒子密度而下沈速度高於反應器中普遍之氣體速度的黏聚物)而去流體化，而使氣體碳氫化合物在流體化床中之異相催化劑上分解，及藉由使反應器中之氣體速度適合於所添加之催化劑及所移出之產物的直徑分配。

因此本發明提供一種碳奈米管的製造方法，其藉由氣體碳氫化合物在流體化床中於可選擇性被支撐之異相催化劑上分解所達成，該催化劑較佳地基於錳及鈷而選擇性地基於鉬，此方法之特徵在於：選擇催化劑及碳奈米管黏聚物的粒徑，俾使對於存在於流體化床反應器中之所有催化劑及黏聚物粒子而言，氣體空管速度(gas empty tube speed)與最小流體化速度的比係介於 1.1 至 60，同時，將反應器中的氣體速度設定為低於粒子的沈降速度，或使用已排放粒

子的回收裝置。

選擇催化劑(發生的最小直徑)及碳奈米管黏聚物(發生的最大直徑)的粒徑，俾使對於存在於反應器中之所有粒子而言，氣體速度與最小流體化速度的比係介於 1.1 至 60 之間，較佳的速度比係介於 2 至 30 之間，特定較佳地係介於 5 至 20 之間，同時，將反應器中之氣體速度設定為低於粒子的沈降速度，或使用已排放粒子的回收裝置例如旋風分離器(cyclone)。此些措施係用以防止反應器中所有粒子的固體排放。

利用根據本發明之方法可製造具有平均外部直徑介於 3 至 150 nm(較佳係介於 3 至 80 nm)且縱橫比 $L:D > 100$ 的多層碳奈米管，且得到介於 0.1 至 500 g 碳奈米管/1 g 催化劑的結果，較佳地介於 5 至 200 g 碳奈米管/1 g 催化劑，尤其較佳地介於 20 至 150 g 碳奈米管/1 g 催化劑。利用本發明之方法能夠可靠地抑制由於成長得太大的碳奈米管黏聚物之反應器之內容量的去流體化，俾於使用最佳化之催化劑時可獲得高產量。

本發明亦更進一步針對催化劑饋送及碳奈米管黏聚物排出之批次及連續操作提供了最佳氣體速度範圍的決定程序，針對隨後的操作可區別經篩濾及不經篩濾排放的情況。

為了實施根據本發明之方法，若催化劑係以精確定義之狹窄粒徑範圍導入反應室，則藉助於相對簡單的計算，可根據催化物及 CNT 黏聚物的尺寸、粒子密度及氣體特性，非常精確地界定反應器中之最佳流速。

令人驚訝地，已發現：在並未保持固定的反應器條件及成長時間下，所得到的 CNT 黏聚物直徑與所添加之催化劑的粒徑間顯示出明顯的相依性，因此損耗過程 (abrasion process) 並不會如通常自碎形成長結構 (fractally growing structures) 可觀察到的明顯降低所得到之黏聚物直徑。

當計算在流體化床中製造 CNTs 用之最佳氣體速度範圍時，假定自之前的實驗已知最大所得黏聚物直徑及相關的黏聚物密度，亦假定已知在反應器中所用之氣體或氣體混合物的材料數據。接著，首先藉由在文獻中所找到的關聯性方法來計算與最大黏聚物直徑相關的最小流體化速度，即，在反應器中仍剛好讓最大尺寸之黏聚物粒子被流體化而不會被沈降向下至反應器之底部的氣體速度。自此最小流體化速度開始，接著定義大幅高於最小流體化速度但同時仍與最大允許氣體速度維持充分差距的操作氣體速度，在最大允許氣體速度下黏聚物被向上排出反應器 (此最大速度類似黏聚物的下沉速度，可以文獻關聯性的方式計算出。) 在已知的催化劑粒子密度下，利用選定的操作氣體速度，現在可決定催化劑粒子的最小允許直徑，即，藉由文獻關聯性的方式而決定出之催化劑粒子的直徑，此直徑下的催化劑沈降速度剛好對應至該操作氣體速度。

所述之計算程序亦可用來逆向疊代地決定最佳操作氣體速度，在此最佳操作氣體速度下，對於給定的最小催化劑直徑所得到的黏聚物仍能夠可靠地流體化。

問題在於：在給定的最大黏聚物直徑 ($d_{p,max}$) 及相關的操

作氣體速度下，不會自反應器排放的最小催化劑粒子究竟有多小(以 $d_{cat,min}$ 來代表)? 詳細來看，用以決定最小催化劑直徑(或在給定之最小催化劑直徑下的操作氣體速度)的計算程序係如下所示：

- 5 (1) 操作條件及粒子特性先被用來決定黏聚物的最小流體化速度 U_{mf} (Kunii, D.及 Levenspiel, O., *Fluidization Engineering*, 2nd 版, Butterworth-Heinemann, 1991, p. 70)：

$$U_{mf} = \frac{\eta_G}{d_p \rho_G} \left\{ \left[337^2 + 0.0408 \frac{d_p^3 \rho_G (\rho_P - \rho_G) \cdot g}{\eta_G^2} \right]^{1/2} - 337 \right\} \quad (1)$$

10

在式(1)中，使用了自 Wen 及 Yu(*AIChE J.*, 12, 610, 1966)所研究之所謂「細微粒子」用的係數。符號具有下列意義(以 SI 單位)：

- η_G ，在操作溫度下氣體混合物的動態黏度
- 15 - ρ_G ，在操作溫度下氣體混合物的密度
- d_p ，黏聚物的外直徑，在此分析中被視為是所述的最大直徑 $d_{p,max}$
- ρ_P ，黏聚物的粒子密度
- g ，重力加速度

20 使最大之黏聚物直徑成為期望值 $d_{p,max}$ 而決定出最小流體化速度。

(2) 操作速度 U_0 相當於期望之最大黏聚物直徑用之 U_{mf} 的倍數，以確保適當的流體化。

(3) 藉由如下所示之 Haider 及 Levenspiel 之關聯式 (在 Kunii, D. 及 Levenspiel, O. 之上述研究中所引用之 (Fluidization Engineering, 2nd 版, Butterworth-Heinemann, 1991, p. 80)) 來計算催化劑粒子的沉降速度 U_t :

$$U_t = \left(\frac{\eta_G (\rho_{cat} - \rho_G) \cdot g}{\rho_G^2} \right)^{1/3} \left[\frac{18}{d_{cat}^2} \cdot \left(\frac{\eta_G^2}{\rho_G (\rho_{cat} - \rho_G) \cdot g} \right)^{2/3} + \frac{(2.355 - 1.744 \phi_s)}{d_{cat}^{1/2}} \cdot \left(\frac{\eta_G^2}{\rho_G (\rho_{cat} - \rho_G) \cdot g} \right)^{1/6} \right]^{-1} \quad (2)$$

對此假設形狀因子 $\phi_s = 1$ 。 ρ_{cat} 及 d_{cat} 分別對應至催化劑密度及催化劑直徑。其他符號已在上文定義。

(4)&(5) 為了特徵化在普遍操作速度 U_0 下不會自流體化床反應器被排放的最小催化劑直徑，藉助沉降速度用的上述方程式來尋找由滿足條件 $U_t(d_{cat,min}) = U_0 (d_{p,max})$ 時之 $d_{cat,min}$ 所代表的 d_{cat} 值。

圖 1 顯示了根據本發明之方法程序用之計算方法的說明圖。圖 1 中的數字係對應至上述計算程序中的標號步驟。

在一特定的方法實施例中，已到達設想之最大黏聚物直徑的該些碳奈米管黏聚物會自反應器被移除。此實施例可由數種方式來達成。在根據本發明之方法程序之反應器操作針對催化劑饋送及產物移除為批次操作的情況下，隨著

成長時間流逝，可結束離析氣體至反應器之饋送且藉由適當的排放裝置來自反應器移除已完成的產物。在添加了新批次具有適合於根據本發明之方法程序之粒徑分佈的新鮮催化劑粒子後，可開始製造下一批次的碳奈米管黏聚物。

5 在此方法的一較佳實施例中，針對催化劑之饋送及產物的排放進行反應器的連續式操作。在此情況下，應選擇催化劑粒子在反應器中的滯留時間(dwell time)，俾使最小流體化速度高於反應器中普遍之操作氣體速度的黏聚物不會形成而導致反應器中的非期望沈積。

10 在此方法的一特定較佳實施例中，針對催化劑饋送及產物排放係以連續方式操作的反應器設有篩濾排放裝置(篩濾排放)。此裝置確保，只有具有直徑大於選定最大直徑的黏聚物才會自反應器排放，而較小的粒子仍會留在反應器中。根據本發明之方法程序之此特定較佳實施例的變化型
15 可藉由例如風篩機(例如，鋸齒形篩機 zigzag sifter、螺旋形風篩機 spiral wind shifter、交叉流篩機 cross-flow sifter)的方式、或藉由將微細材料篩濾及回收進入反應器中的方式來達成。

20 用以實施此方法的反應器可由適當的高溫鋼材或相對於催化作用為惰性的材料所製成，例如石墨亦或石英玻璃。

 在上述所有根據本發明之方法的所有變化型中，被導入至流體化床反應器中的催化劑粒子可具有自 20 μ m 至 1500 μ m 範圍中的外直徑。在根據本發明之方法的一較佳變化型中，催化劑粒子的直徑係介於 30 μ m 至 600 μ m 之間，

在尤其較佳的變化型中係介於 $30\mu\text{m}$ 至 $90\mu\text{m}$ 之間。在此文中可藉由例如雷射繞射或藉由篩濾的方式來測量粒徑分佈。

5 在一特定的方法實施例中，藉由篩濾裝置的方式自反應器移除已形成的碳奈米管，篩濾裝置僅自反應器移除大於已定義之最小直徑的碳奈米管黏聚物，尤其是大於 $1\mu\text{m}$ 。此類篩濾裝置可被裝設在反應器的內部，或自外部設置在反應器的外部且藉由傳送循環而連接至反應器。例如，可自適當的篩網加以建構，或如藉由鋸齒形篩機可產生風篩
10 濾。

可在高於及低於大氣壓之壓力下製造碳奈米管。在自 0.05 bar 至 200 bar 之絕對壓力下可實施此方法，較佳地為自 0.1 至 100 bar 之壓力，尤其較佳地為自 0.2 至 10 bar 的壓力。

15 反應器受到外部加熱，而溫度可在自 300°C 至 1600°C 之溫度範圍中變動。然而，溫度必須高到足以使分解在充分速度下發生以沈積碳，且不可導致氣相碳氫化合物的大幅自我熱解。此將在結果材料中導致不希望的高含量非晶碳。有利的溫度範圍係介於 500°C 至 800°C 。較佳的分解
20 溫度係自 550°C 至 750°C 。

催化劑在被導入至真實反應器腔體中之前可受到還原，且可以主要催化活性金屬的氧化形式來添加，或甚至可以沈降之氫氧化物或碳酸鹽的形式來添加。過渡金屬及其合金如在先前技術之上述前文中所廣泛敘述者，通常適

合用作為催化劑。此處僅欲提及某些實例，但旨不在限制一般本質。

熟知此項技藝者由先前技藝可發現：大量的金屬組合能夠作為流體化床反應器中製造碳奈米管用之潛在有利的催化劑材料。對於所有此些催化劑而言，可利用此處所述之方法來找到流體化床反應器用的最佳操作點。

基於所用之催化劑量而能夠正確地決定可達到極高碳奈米管產量之催化劑最佳操作點尤其重要。因此較佳地將本方法用於包含錳、鈷及支撐材料的催化劑，其中基於金屬形式之活性成分的量，以 2-98 莫耳%的量來包含鈷及錳。在一更佳方式下，將此方法用於額外包含鉬的催化劑。

對於製造碳奈米管而言，輕氣相碳氫化合物如脂肪族及烯烴可單獨或以混合物形式較佳地分解。對所製造之碳奈米管的產量及品質而言，特別適合的碳氫化合物為何，係取決於催化劑材料的選擇。又，存在大量之催化活性金屬及碳施體氣體的組合可用以在流體化床反應器中製造碳奈米管。對於所有此些催化劑及碳施體氣體的組合而言，可利用此處所述之方法來找到流體化床反應器的最佳操作點。

能夠基於所用之催化劑量而決定出可達到極高碳奈米管產量之催化劑及碳施體氣體之組合的最佳操作點尤其重要。因此較佳地將本方法用於包含錳、鈷及支撐材料的催化劑，其中基於金屬形式之活性成分結合了作為離析氣體之輕碳氫化合物的量，以 2-98 莫耳%的量來包含鈷及錳。

輕碳氫化合物如脂肪族及烯烴可用作為離析氣體。然而，亦可使用醇、碳之氧化物尤其是 CO、具有或不具雜原子之芳香族化合物及官能化之碳氫化合物如乙醛或酮類，只要此些化合物於催化劑上分解。亦可使用上述碳氫化合物的混合物。尤其適合的離析氣體為例如甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、或較高碳數的脂肪族類、乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯、或較高碳數的烯烴、或芳香族碳氫化合物、或碳之氧化物、或醇類、或具有雜原子的碳氫化合物。較佳地使用短-及中-鏈(即，分別具有自 1 或 2 至 10 之 C 數)的脂肪族或烯烴類碳氫化合物、或單或雙核心之芳香族碳氫化合物。尤其較佳地使用具有 $x=1-4$ 或各自為 2-4 之 C 數的脂肪族(C_xH_{2x+2})及烯烴類(C_xH_y)。

在更較佳之方式下，此方法係用於額外包含鉬之催化劑以及上述離析氣體之組合。添加氫至離析氣體對於該催化劑及碳施體氣體的該組合而言更佳。

在實施此方法時，在藉由添加惰性氣體如氮氣或氬氣置換環境氧氣的方式使反應器鈍化後，在反應器之下端藉由適當的氣體分配件將氣體混合物通入裝置中。此氣體混合物包含 0-90 體積%的氫、0-90 體積%的惰性氣體如氮氣或氬氣及 10-100 體積%的碳施體氣體，較佳地為 0-40%的氬氣、0-40%的惰性氣體及 40-100%的碳施體氣體，尤其較佳地為 0-10%的氬氣、0-10%的惰性氣體及 80-100%的碳施體氣體。各種物質皆可被想像為碳施體，而前文已解釋了實例。氣體混合物可以預熱過之形式或未預熱之形式被通入

反應器中，其中最高的氣體預熱溫度必須不超過會使碳施體氣體在例如金屬管線或在金屬氣體裝置上分解的溫度。較佳的氣體入口溫度範圍係介於 25 °C 至 300 °C 之間，尤其較佳地介於 200 °C 至 300 °C 之間。在本文中，氣體空管速度與所有存在於反應器中之所有粒子的最小流體化速度的比例係介於 1.1 至 60 之間。較佳的速度比例係介於 2 至 30 之間，尤其更佳地介於 5 至 20 之間。

碳奈米管形成於催化劑上，因此催化劑粒子破裂而形成碳奈米管的黏聚物粒子及催化劑殘餘物。

本發明亦提供了根據本發明之方法所獲得的碳奈米管及其用途。

由於終產物中的低催化劑含量，因此只要應用允許，以此方式所製造的碳奈米管通常在活化(working up)前便可使用。例如，可藉由下列方式來選擇性地純化該材料：藉由化學溶解催化劑及支撐件的殘餘物、藉由氧化以極少量形成的非晶碳含量、或藉由在惰性或反應性氣體中的熱後處理。可對已製造出的碳奈米管進行化學官能化，以例如獲得與基質(matrix)的較佳鍵結或使表面特性以特定方式匹配期望的用途。

根據本發明之方法所製造的碳奈米管係適合用來作為聚合物的添加物，尤其用於機械強化或用於增加電導性。所製造出的碳奈米管更可用來作為儲存氣體與能源及用以染色的材料及作為防火劑。由於良好的電導性，根據本發明所製造出的碳奈米管可用來作為電極材料或用以製造導

電軌及導電結構。亦可使用根據本發明所製造出的碳奈米管作為顯示器中的電子射極。碳奈米管係較佳地用於聚合物複合材料、建築材料、陶瓷或金屬複合材料中以改善電或熱導性及機械特性，用以製造導電或機械強化之包覆層及複合材料如染料，在電池、電容器、顯示器(例如，平面螢幕顯示器)或發光裝置中作為場效電晶體，在薄膜如用以純化氣體之薄膜中作為例如氫或鋰的儲存媒體，在燃料電池中作為催化劑或支撐材料例如用於化學反應中之催化性活性成分；在醫療區域中作為控制細胞組織成長的基質；例如在診斷區域中及化學與物理分析中(例如，在掃描力顯微鏡)作為追蹤劑。

【實施方式】

實例

根據本發明之方法係藉助於某些實例而於下列說明，但本發明並不限於此些實例。

實例 1：

將 500 mg 的催化劑通入具有內直徑為 49 mm 的石英玻璃流體化床反應器中，其中此催化劑包含活性成分錳(37 重量%)、鈷(43 重量%)、及支撐材料氧化鎂(10 重量%)與氧化鋁(10 重量%)。催化劑粒子具有介於 80 μ m 至 100 μ m 的直徑。反應器係由外部加熱至 650 °C 之溫度，且在使其惰性化後，將具有 25 °C 溫度且包含 40 體積%之乙烯、40 體積%之氫氣及 20 體積%之氮氣的氣體混合物經由反應器下端

處之玻璃熔塊進入裝置中；在操作條件下的氣體空管速度為 31.64 cm/s。碳奈米管形成於催化劑上，因此催化劑粒子破裂而形成碳奈米管之黏聚物粒子及催化劑殘餘物。在實驗期間，在玻璃熔塊上方之 1cm、5cm 及 15cm 位置處觀察反應器中的溫度。所有溫度測量位置在整個實驗過程期間維持為近乎設定值，其顯示出由於反應器中之良好流體化而導致之良好完全混合。在 38 分鐘後實驗結束；在使反應器惰性化並冷卻後，自反應器移出 76.5 g 的產物，藉由雷射繞射測量判斷出其平均外直徑 $d_{0.5}$ 為 1105 μm 而最大外直徑 $d_{0.9}$ 為 1539 μm 。

實例 2：

將 500 mg 的催化劑通入具有內直徑為 49 mm 的石英玻璃流體化床反應器中，其中此催化劑包含活性成分錳(37 重量%)、鈷(43 重量%)、及支撐材料氧化鎂(10 重量%)與氧化鋁(10 重量%)。催化劑粒子具有介於 63 μm 至 80 μm 的直徑，即遠較實例 1 中所用者更精細。如實例 1，反應器係由外部加熱至 650 °C 之溫度，且在使其惰性化後，使具有 25 °C 溫度且包含 40 體積%之乙烯、40 體積%之氫氣及 20 體積%之氮氣的氣體混合物經由反應器下端處之玻璃熔塊進入裝置中；在操作條件下的氣體空管速度為 31.64 cm/s。碳奈米管形成於催化劑上，因此催化劑粒子破裂而形成碳奈米管之黏聚物粒子及催化劑殘餘物。在 31 分鐘後實驗結束；在使反應器惰性化並冷卻後，自反應器移出 20.8 g 的產物，藉由

雷射繞射測量判斷出其平均外直徑 $d_{0.5}$ 為 $667\mu\text{m}$ 而最大外直徑 $d_{0.9}$ 為 $1215\mu\text{m}$ 。相較於實例 1 的該極少量產物係由於下列因素：由於氣體速度係高於沈降速度，因此某些細粒催化劑係自反應器所排出。

5

實例 3：

將 500 mg 的催化劑通入具有內直徑為 49 mm 的石英玻璃流體化床反應器中，其中此催化劑包含活性成分錳(37 重量%)、鈷(43 重量%)、及支撐材料氧化鎂(10 重量%)與氧化鋁(10 重量%)。催化劑粒子具有介於 $100\mu\text{m}$ 至 $125\mu\text{m}$ 的直徑，即遠較實例 1 中所用者更粗糙。反應器係由外部加熱至 650°C 之溫度，且如實例 1 在使其惰性化後，使具有 25°C 溫度且包含 40 體積%之乙烯、40 體積%之氫氣及 20 體積%之氮氣的氣體混合物經由反應器下端處之玻璃熔塊進入裝置中；在操作條件下的氣體空管速度如實例 1 為 31.64 cm/s 。碳奈米管形成於催化劑上，因此催化劑粒子破裂而形成碳奈米管之黏聚物粒子及催化劑殘餘物。在實驗期間，在玻璃熔塊上方之 1cm、5cm 及 15cm 位置處觀察反應器中的溫度。在實驗持續進行約 15 分鐘後，在熔塊上方 1cm 處觀察到顯著的溫度下降。此係由於下列因素：由於流體化速度下降至低於其最小流體化速度，因此在反應器中發生隔離且所形成的最大黏聚物粒子係沈積於熔塊上且不再為流體化狀態；熟知此項技藝者應知，室壁至固定床的熱傳阻抗會明顯地高於自室壁至流體化床的熱傳阻抗，此所以在僅僅弱放

熱反應(如此處所考慮者)的情況下，若離析氣體(如此處者)以冷狀態通過反應器中，一般預期非流體化區域會冷卻的原因。實驗在 31 分鐘後結束；在使反應器惰性化並冷卻後，自反應器移出 81 g 的產物，藉由雷射繞射測量判斷出其平均外直徑 $d_{0.5}$ 為 1283 μm 而最大外直徑 $d_{0.9}$ 為 1625 μm 。

實例 4(計算實例)：

在下列藉由計算實例的幫助可顯示對於給定最大黏聚物直徑 $d_{p,max}$ 來決定最小催化劑直徑 $d_{cat,min}$ 的程序。在表 1 中所列之輸入值為進行計算所必須。

表 1：對於給定之最大黏聚物直徑來決定最小催化劑直徑用的輸入參數

$d_{p,max}$ 下的黏聚物密度： ρ_p [kg/m^3]	400
催化劑密度： ρ_{cat} [kg/m^3]	1500
黏聚物之最大直徑： $d_{p,max}$ [μm]	2000
莫耳含量： $X_{C_2H_4}$ ； X_{H_2} ； X_{N_2} [-]	0.4；0.4；0.2
操作溫度： T [$^{\circ}\text{C}$]	650
操作壓力： P [bar]	1
催化劑粒子的形狀因子： ϕ_s [-]	1

為了滿足上文所解釋的條件 $U_t(d_{cat,min})=U_0(d_{p,max})$ ，逐步的程序係如下所示：

- 使用已提及之式(1)來決定最小流體化速度 U_{mf} 。使用表 1

中所給定的數據，可藉助於成分黏度例如 Wilke 之半經驗式(見 Bird, R. B., Stewart, W. E. 及 Lightfoot, E.N., “Transport phenomena”, John Wiley, 1960, p. 24)來計算氣體混合物的動態黏度。對於表 1 中所給的氣體混合物而言，此導致了 $\eta_G = 2.98 \times 10^{-5}$ Pas。氣體混合物的密度係使用理想氣體方程式而決定為 $\rho_G = 0.23 \text{ kg/m}^3$ 。現在，式(1)之右側的所有項目為已知，藉此可決定 U_{mf} ： $U_{mf} = 0.298 \text{ m/s}$ 。

- 假定一實驗值使得反應器操作三次時值 U_{mf} 確保充分可靠的流體化。因此 $U_0(d_{p,max}) = 0.894 \text{ m/s}$ 。
- 在最後的步驟由於 U_t 、 U_0 與 $(d_{p,max})$ 為已知且 U_t 與 $d_{cat,min}$ 間的關係式係以式(2)所表示，因此以疊代方式解出上述的方程式 $U_t(d_{cat,min}) = U_0(d_{p,max})$ 。

對於此實例，藉由疊代方法所獲得的結果為 $d_{cat,min} = 195.8 \mu\text{m}$ 。此意味著，所有低於此尺寸的催化劑粒子會自反應器排出。此亦藉助於在圖 1 中跟隨破折線(步驟 1 至 5)所顯示。

【圖式簡單說明】

圖 1： $d_{cat,min}$ 之特徵化的速度路線：在 650°C 、 1 bar 、 $\rho_{cat} = 1500 \text{ kg/m}^3$ 且 $\rho_P = 400 \text{ kg/m}^3$ 下 C_2H_4 、 H_2 及 N_2 以 0.4 比 0.4 比 0.2 的比例混合的氣體混合物。

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

本發明係關於藉由於流體化床反應器中碳氫化合物在異相催化劑上分解來製造碳奈米管的方法，其中該反應器可批次或連續操作，且在連續操作的情況下，經篩濾或不經篩濾而進行排出。

5

10

六、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for production of carbon nanotubes by decomposition of hydrocarbons on a heterogeneous catalyst in a fluidized bed reactor, wherein the reactor can be operated batchwise or continuously, and in the case of continuous operation discharge can take place with sifting or without sifting.

15

十、申請專利範圍：

1. 一種碳奈米管的製造方法，其藉由氣態碳氫化合物在可選擇性被支撐之異相催化劑上分解，該催化劑較佳地基於錳及鈷以及非必須的鉬，且在流體化床反應器中達成，其特徵在於：選擇該催化劑及碳奈米管黏聚物的粒徑，俾使對於存在於該流體化床反應器中的所有該催化劑及黏聚物粒子而言，氣體空管速度與最小流體化速度的比係介於 1.1 至 60，同時，將該反應器中的氣體速度設定為低於該些粒子的沈降速度，或使用排放粒子用的一回收裝置。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於所製造出的該碳奈米管具有自 3 nm 至 150 nm 的平均外直徑。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中藉由一篩濾裝置自該反應器移除已形成的該碳奈米管，該篩濾裝置僅自該反應器移除高於已定義之最小直徑的該碳奈米管黏聚物，特別是高於 1 μ m 者。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項任一項之方法，其特徵在於使用單獨或混合之碳氫化合物來作為離析物(educts)，如脂肪族與烯烴、醇類、碳之氧化物尤其為 CO、具有或不具雜原子的芳香族化合物及功能化之碳氫化合物。
5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其特徵在於該碳氫化合物為選自下列者所構成之群族的單獨或混合物：甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯、具有分別自 1 或 2 至 10 之 C 數的短-及中-鏈的

脂肪族或烯烴類碳氫化合物、或單或雙核心之芳香族碳氫化合物及具有 C 數 x 為 $x=1-4$ 或各自為 2-4 的脂肪族 (C_xH_{2x+2}) 及烯烴類 (C_xH_y)。

6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項任一項之方法，其特徵在於該催化劑係以一種形式導入至該反應腔體中，在此形式中該主要催化活性成分係為氧化物形式、部分或完全還原之形式或氫氧化物之形式。

7. 根據申請專利範圍第 1 至 6 項任一項之一於流體化床反應器中製備碳奈米管之方法，其特徵在於根據該催化劑及黏聚物尺寸、粒子密度及氣體特性來調整最佳氣體空管速度，此係藉助於催化劑密度或催化劑直徑及黏聚物之最大直徑 $d_{p,max}$ 所計算。

8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其特徵在於該決定係根據下列計算程序所施行：

a. 使用操作條件及粒子特性以決定黏聚物的最小流體化速度 U_{mf} ：

$$U_{mf} = \frac{\eta_G}{d_p \rho_G} \left\{ \left[33.7^2 + 0.0408 \frac{d_p^3 \rho_G (\rho_p - \rho_G) \cdot g}{\eta_G^2} \right]^{1/2} - 33.7 \right\} \quad (1)$$

其中(以 SI 單位)：

- η_G = 在操作溫度下氣體混合物的動黏度
- ρ_G = 在操作溫度下氣體混合物的密度
- d_p = 黏聚物的外直徑，在此分析中被視為是該最大直

徑 $d_{p,max}$

- ρ_p =黏聚物的粒子密度

- g =重力加速度

且其中使最大之黏聚物直徑成為期望值 $d_{p,max}$ 而決定出最小流體化速度，且；

b. 操作速度 U_0 相當於期望之最大黏聚物直徑用之 U_{mf} 的倍數；

c. 藉由下式來計算催化劑粒子的沈降速度 U_t ：

$$U_t = \left(\frac{\eta_G(\rho_{cat} - \rho_G) \cdot g}{\rho_G^2} \right)^{1/3} \left[\frac{18}{d_{cat}^2} \cdot \left(\frac{\eta_G^2}{\rho_G(\rho_{cat} - \rho_G) \cdot g} \right)^{2/3} + \frac{(2.355 - 1.744\phi_s)}{d_{cat}^{1/2}} \cdot \left(\frac{\eta_G^2}{\rho_G(\rho_{cat} - \rho_G) \cdot g} \right)^{1/6} \right]^{-1} \quad (2)$$

其中假設形狀因子 $\phi_s = 1$ ，而 ρ_{cat} 及 d_{cat} 分別對應至催化劑密度及催化劑直徑；及

d. 在一般 (prevailing) 操作速度 U_0 下不會自流體化床反應器被排放的最小催化劑直徑係由下列方式來加以特徵化：藉助沈降速度用的方程式(2)來尋找由滿足條件

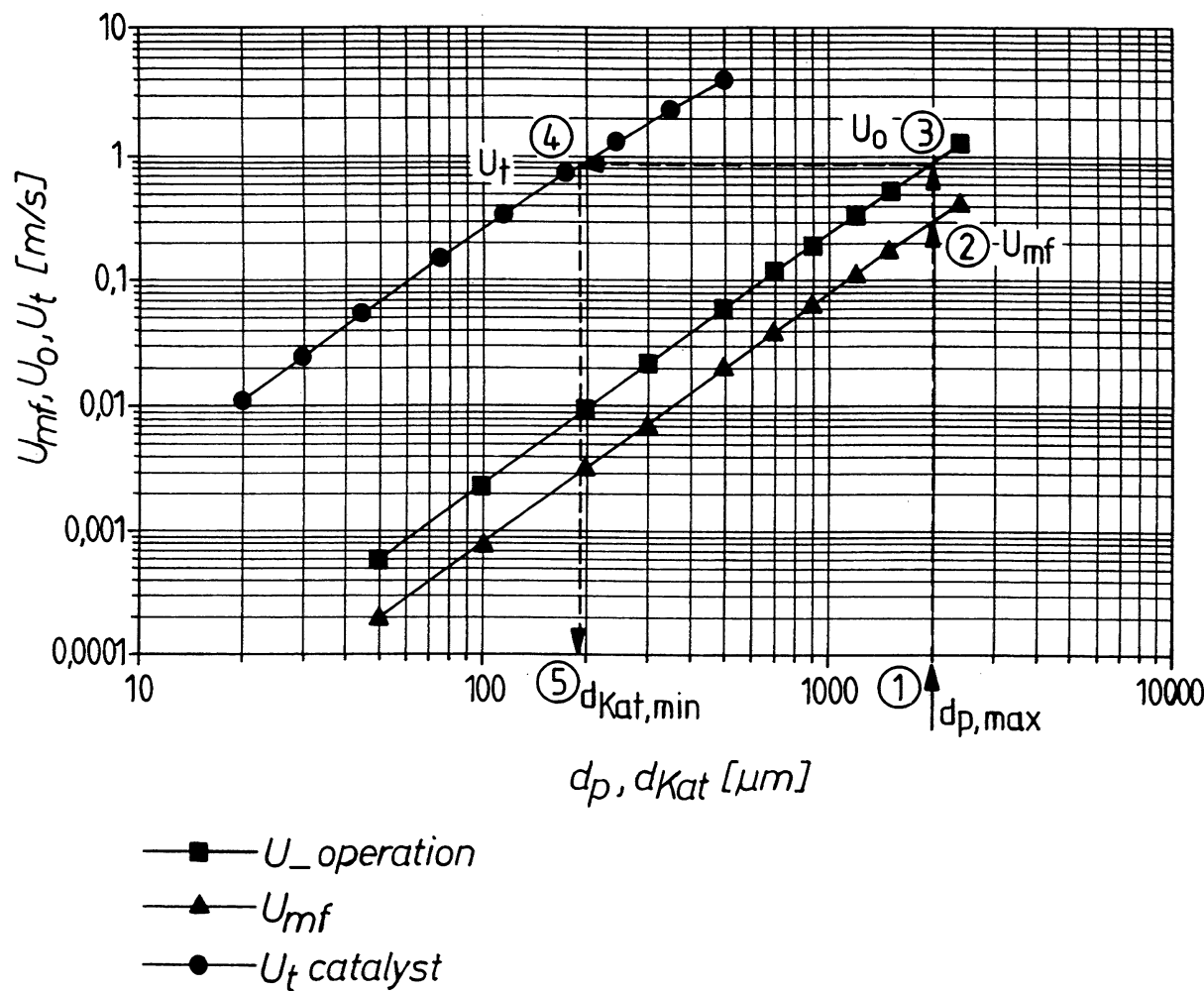
$U_t(d_{cat,min}) = U_0(d_{p,max})$ 時之 d_{cat} 值來代表 $d_{cat,min}$ 。

9. 由申請專利範圍第 1 至 8 項任一項之方法所獲得的碳奈米管。

10. 一種如申請專利範圍第 9 項之碳奈米管的使用，此碳奈米管係用於聚合物複合材料、建築材料、或陶瓷或金屬複合材料中以改善電或熱導性及機械特性，用以製造傳

導性或機械性強化之包覆層及複合材料，如染料，在電池、電容器、顯示器或發光裝置中作為場效電晶體，在薄膜中作為化學儲存媒體，在燃料電池、在醫療與診斷區域及化學與物理分析中作為催化劑或支撐材料。

圖 1



七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：無

5

10

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：
無