



(21)申請案號：098100550

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 01 月 09 日

(51)Int. Cl. : **B01J35/02 (2006.01)**

B01J35/08 (2006.01)

B01J37/03 (2006.01)

(30)優先權：2008/01/11 德國 10 2008 004 135.1

(71)申請人：H C 史達克有限公司 (德國) H. C. STARCK GMBH (DE)

德國

(72)發明人：密斯 朱立安 MEESE-MARKTSCHIEFFEL, JULIANE (DE)；歐伯克 亞門 OLBRICH, ARMIN (DE)；揚 馬提亞斯 JAHN, MATTHIAS (DE)；馬可斯基 葛得 MAIKOWSKA, GERD (DE)；古克得 威爾得 GUTKNECHT, WILFRIED (DE)；柯尼格 歐朵 KOENIG, THEODOR (DE)

(74)代理人：林秋琴；何愛文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：2 共 18 頁

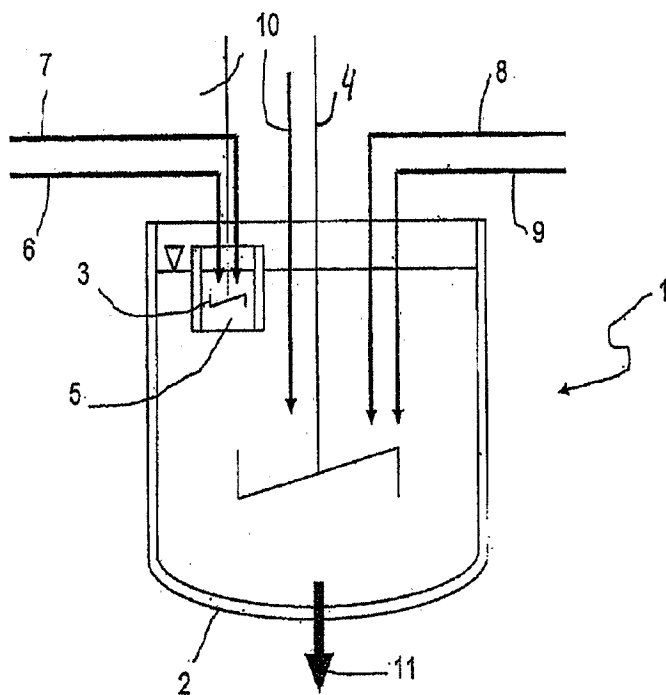
(54)名稱

觸媒粉末

CATALYST POWDER

(57)摘要

本發明係關於新穎催化劑粉末、其製造方法，及亦關於其用於製造奈米碳管和/或碳纖維之用途。



- 1：反應器
- 2：反應容器
- 3：攪拌器
- 4：攪拌器
- 5：圓筒型金屬護罩
- 6：線路，物流
- 7：線路，物流
- 8：線路，物流
- 9：線路，物流
- 10：線路，物流
- 11：線路



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 200948478 A1

(43)公開日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：098100550

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 01 月 09 日

(51)Int. Cl. : **B01J35/02 (2006.01)**

B01J35/08 (2006.01)

B01J37/03 (2006.01)

(30)優先權：2008/01/11 德國 10 2008 004 135.1

(71)申請人：H C 史達克有限公司 (德國) H. C. STARCK GMBH (DE)

德國

(72)發明人：密斯 朱立安 MEESE-MARKTSCHIEFFEL, JULIANE (DE)；歐伯克 亞門 OLBRICH, ARMIN (DE)；揚 馬提亞斯 JAHN, MATTHIAS (DE)；馬可斯基 葛得 MAIKOWSKA, GERD (DE)；古克得 威爾得 GUTKNECHT, WILFRIED (DE)；柯尼格 歐朵 KOENIG, THEODOR (DE)

(74)代理人：林秋琴；何愛文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：2 共 18 頁

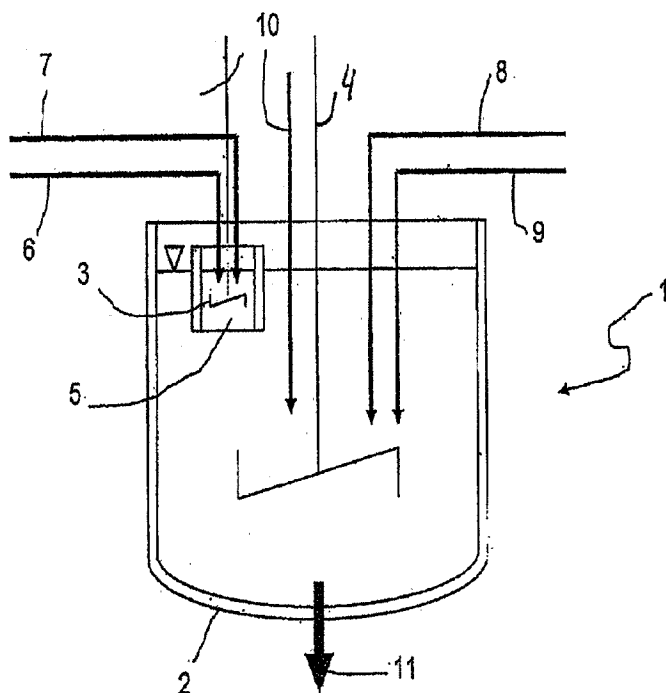
(54)名稱

觸媒粉末

CATALYST POWDER

(57)摘要

本發明係關於新穎催化劑粉末、其製造方法，及亦關於其用於製造奈米碳管和/或碳纖維之用途。



1：反應器

2：反應容器

3：攪拌器

4：攪拌器

5：圓筒型金屬護罩

6：線路，物流

7：線路，物流

8：線路，物流

9：線路，物流

10：線路，物流

11：線路

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本案係關於新穎催化劑粉末，特別是用於製造奈米碳管 (CNTs = 奈米碳管)。

【先前技術】

具有直徑為 3 至 200 奈米的奈米範圍之碳纖維 (奈米碳管) 近來引起世人越來越多的興趣。這種具有石墨結構之中空纖維係藉由低分子量碳化合物透過催化活性金屬或金屬化合物在 400 至 1100°C (較佳為 450 至 700°C) 下熱分解而形成 (CCVD 程序 = 催化碳汽相沉積程序)。催化活性金屬與氣體碳化合物 (特別是低分子量碳氫化合物) 在固定床 (粉末床)、移動式固定床或流體化床發生接觸。催化劑是以煅燒型式在反應器中使用，在反應初期，催化劑的活性部位由氧化物被還原到金屬。

奈米碳管與碳纖維的直徑基本上係藉由催化活性金屬顆粒的尺寸來決定。為了分離金屬顆粒，該顆粒尺寸應於奈米範圍中，以及為了確保催化劑可以被處理，而將後者施用於催化反應中不會被氫還原的催化惰性支撐材料 (通常是氧化物陶瓷) 上，使得其形成催化活性金屬的表面範圍，其中該催化活性金屬的尺寸決定該纖維的直徑。

CCVD 程序的一缺點是：在反應過程中，由於逐漸形成的纖維會妨礙氣體碳化合物接近催化活性範圍，而使催化劑變成失活。每克催化劑的 CNTs 產率係取決於起始的

碳化合物、催化劑種類、其結構和處理條件，例如：溫度、壓力、濃度等。

EP 1401763 B1 出自精細分離的氫氧化鋁，該氫氧化鋁是將凝膠乾燥和研磨，並在研鉢中與醋酸鈷和硝酸鐵的溶液混合，之後乾燥成支撐材料。其他支撐材料例如：鈣、鎂、鈾、鈦、釧的氧化物、氫氧化物與碳酸鹽類及其組合物，還有催化活性金屬 Ni、Cu、V、Mo、Sn 及其混合物同樣地被描述。支撐材料與催化活性金屬的重量比為約 30:1。基於催化劑的重量，達成高達 200% 的奈米碳管或纖維產率。因此，催化劑必須以複雜的方式由奈米碳管或纖維中移除。此外，就催化劑而言，如此多階段的生產方法是昂貴，並且導致僅小比例的催化活性金屬，以及因此小的奈米碳管產率，其基於該催化劑。

WO 2006/050903 也同樣揭露一用於催化劑的單一階段的沈澱方法，其中支撐材料和活性金屬由各自的硝酸鹽水溶液共沈澱。該 WO 文件的教示特別是關於催化活性金屬組成物的最適化，其係為了達到基於所使用的催化劑之 CNTs 的高產率，關於 5 到 350 倍催化劑重量的 CNTs 產率，該催化劑係使用可額外含有 Mo 的活性金屬組成物 Mn-Co 與作為支撐材料的 MgO 達成，其中該活性金屬組成物 Mn-Co 係含有 60 mol% 的活性金屬和 40 mol% 的支撐金屬。因此，在大部份的應用中並不須要分離出催化劑。然而，關於為了製造 CNTs 的所欲特性(可再生的催化活性和一致性的催化活性範圍尺寸)，催化活性金屬與支撐材料的

共沈澱的控制是困難的。此外，自沈澱反應的含硝酸鹽之母液的檢驗是昂貴的，該檢驗對環境理由是必須的。

再者，希望支撐材料和包含催化活性金屬的催化劑顆粒範圍首先可以有足夠的流動性可供操作，亦即在至少幾微米範圍中之平均顆粒尺寸；第二，希望在催化過程中，支撐材料和催化劑顆粒範圍會崩解，以至於催化劑活性範圍或初始顆粒繼續存在或變成即使在 CNTs 成長時，氣體起始碳化合物可容易接近(accessible)。支撐材料和催化活性金屬以氫氧化物型式共沈澱，隨後熱轉換為氧化物，導致過度燒結而防礙催化劑顆粒崩解，且包含之後不能表現其催化活性之催化活性範圍。

【發明內容】

本發明之目的是提供一製造催化劑的簡單方法，其可克服先前技術缺點。

根據本發明，催化活性金屬和支撐材料由對應鹽溶液的沈澱在各別的位置發生，而在各別形成的沈澱懸浮液合併前不需中間檢驗。這使得可能控制(特別的是)催化活性金屬以一致的顆粒尺寸沈澱，而產生一致直徑的奈米碳管，以及產生完全分離之支撐材料和催化活性金屬的初始顆粒。

本發明的方法較佳由硫酸鹽系統開使進行，亦即，催化活性金屬和支撐材料之起始化合物被作為硫酸鹽水溶液使用。使用氯化物同樣導致好的產物，而且關於廢水也不

成問題。沈澱較佳藉由鹼性溶液(特別是氨和/或氫氧化鈉溶液)進行，以至於沈澱出之固體的分離會形成一含有硫酸銨和/或硫酸鈉的母液，並且容易檢驗。

5 沈澱較佳在有兩個區域的連接容器(joint vessel)中進行，一個區域用來混合含有催化活性金屬的鹽溶液和基液(base solution)以及另一區域用來混合支撐材料鹽溶液和母液或更進一步的基液。這可分別控制沈澱條件，例如：對於催化活性金屬之沈澱和對於支撐材料之沈澱的 pH、濃度和溫度。此兩個區域各自有利地配備攪拌器。混合亦可藉由(例如)將個別的反應溶液的切線(tangential)或逆流注入到個別的反應區域進行。，催化活性金屬之沈澱的混合區域較佳構成小於 1/100，特佳小於 1/500，以及大於 1/3000 的容器體積，具有低於 1 分鐘之混合區域中相對較短的滯留時間。

15 催化活性金屬的沈澱同樣可能在小型反應器中進行，該小型反應器在主要反應器之前，且具有小於主要反應器的 1/100，較佳小於 1/500 的體積。在此，為了避免催化活性金屬的沈澱產物彼此互相黏聚，而必須要快速轉送入主要反應器。

20 合適的催化活性金屬是形成不穩定碳化物的金屬，特別是 Fe、Ni、Co、Cu、Mn、Sn 和 Zn 和其混合物。在沈澱後，這些金屬作為氫氧化物或氧氫氧化物存在。假使進一步適當的藉由 Mo 以高達 10 mol% 的量改質，特別偏好以

1:3 到 3:1 莫耳比的 Co 和 Mn 之混合物。

催化活性金屬的金屬鹽溶液被引入第一攪拌器的區域，以便在第一攪拌器的區域產生高過飽和的母液，較佳同時引入過量的鹼性溶液到第一攪拌器的區域。在鹽溶液和所引入的鹼性溶液混合之後，第一攪拌器的區域之 pH 較佳保持在 ≥ 12 ，更佳 ≥ 13 ，特佳 ≥ 13.5 。在第一攪拌器的區域中，高過飽和導致催化活性金屬的氫氧化物之高空間密度的晶核的自然產生。在第一攪拌器的區域中，控制濃度、pH、溫度和滯留時間(作為所使用之催化活性金屬的一函數)能夠使催化活性金屬的氫氧化物的顆粒達到所要的尺寸。

再者，氧或含氧的氣體，例如空氣，可以被注射入第一攪拌器的區域而引起關於同時的氧化作用，例如： Co^{2+} 至 CoOOH 或者 Mn^{2+} 至 MnOOH 或 MnO_2 。在此過程中，沈澱產物的顆粒尺寸可被以較精細顆粒之方向控制。

較佳用平均直徑為 5 到 200 奈米的催化活性金屬的氫氧化物，特佳為 10 到 100 奈米。催化活性金屬在非常短時間內實際上完全的沈澱與之後在與沈澱反應器之母液混合，其中該氫氧化物的濃度被減至低於 1/100，較佳低於 1/500，使得可得到具有窄的顆粒尺寸分布之催化活性金屬的氫氧化物。

支撐金屬鹽溶液被引入至第二攪拌器的區域並且在此與鹼性母液混合，造成沈澱該支撐金屬的氫氧化物。取決

於所欲的支撐金屬氫氧化物的尺寸，可額外將鹼性溶液(如同是在第一攪拌器的區域中，較佳為氨和/或氫氧化鈉溶液)饋入以增強過飽和。此處通常 8 到 11 的 pH 為足夠的。支撐材料的沈澱特佳在 9 到 10.5 的 pH 下進行。

5 較佳的支撐金屬為 Mg、Al、Ca、Si、Ti、Y、Zr 和其混合物，其可藉由 V、Mo 和/或 W 的含量改質。較佳為 Mg 或 Al，特別是 Mg，更加具有高達 10 mol% 的 Mo。

10 支撐金屬氫氧化物的沈澱條件被設定為使形成具有 2 至 10 倍催化活性金屬氫氧化物顆粒直徑的平均直徑之氫氧化物顆粒。

催化活性金屬的鹽類係為支撐金屬的鹽類，較佳以 0.2 至 2(較佳為 0.7 至 1.3)的莫耳比範圍引入反應器中，其係以氧化物計算。

15 當各自的氫氧化物沈澱之後，所得到的懸浮液要進一步攪拌一段時間，以致於發生氫氧化物顆粒的黏聚作用。這段時間可延長 0.5 到 10 小時，較佳 1 到 3 小時。在這段時間裡，較佳地最初不同的氫氧化物顆粒變成彼此依附，以致於顯著地支撐材料的初始顆粒與活性材料的顆粒在它們表面上結塊，而形成多孔的黏聚物(agglomerate)。這產生
20 顯著球狀黏聚顆粒，其中該黏聚顆粒具有高達 80 微米，較佳為 2 到 50 微米，特佳為低於 20 微米之平均黏聚物直徑。球狀的黏聚物顆粒具有 >5% 體積比的孔隙度，較佳為 >10% 體積比，且特佳為 >20% 體積比。

所得到的黏聚物包含支撐初始顆粒和催化活性初始顆粒，該黏聚物係自母液中被分離出來，清洗直到中性，以及乾燥以及在空氣中 350 到 500°C 下鍛燒。

乾燥後的鍛燒也可以在進行催化處理之前進行，在之前或者是作為活化期的一部份。

在絕大多數情形中，經鍛燒的催化劑並不須要研磨。

圖 1 係圖表示地顯示反應器 1 適合用於以較佳的連續方式進行本發明之方法。該反應器具有裝設兩個攪拌器 3 和 4，並且在對應的混合區域中有攪拌器對容器內的液體施加切剪作用的一反應容器 2。沈澱催化活性金屬的攪拌器區域係藉由一垂直方向開啟的圓筒型金屬護罩 5 保護。於較佳的實例中，在攪拌器 3 周圍的小體積攪拌區域，活性金屬硫酸鹽水溶液經由線路 6 饋入，以及氫氧化鈉溶液和/或氨水溶液經由線路 7 饋入。在主要攪拌器 4 的區域，支撐金屬硫酸鹽經由線路 8 饋入，而且假使合適，氫氧化鈉溶液和/或氨溶液可經由線路 9 饋入。再者，用來控制老化和控制沈澱在攪拌器區域中氫氧化物黏聚程序的稀釋水可經由線路 10 饋入。沈澱懸浮液可經由線路 11 在適當位置取出，例如：在容器 2 的底部。

圖 2 係圖表示地顯示一反應容器具有第三攪拌器 12 和一用於支撐金屬之更分離沉澱的護罩 13；除此之外，與圖 1 相同之參照數字表示相同的元件。

可藉由本身已知的方法自母液分離出顆粒，例如藉由

沈積法、旋風器、旋轉分離器或藉由過濾。

本發明的催化劑粉末可用於製造奈米碳管和/或碳纖維。

以下用製造包含鈷/錳活性金屬和鎂/鋁支撐金屬的催化劑顆粒之實例來說明本發明。

【實施方式】

實例 1 至 7：

使用如圖 1 所示的反應器。此實驗室反應器具有 10 公升的液體體積。攪拌器區域 3 具有 20 毫升的體積。對應到圖 1 的參照數字之物流(stream)6 至 10，於室溫下以表 1 指出的量和濃度被引導入。這些物流被重量地(gravimetrically)調控。在每個情形中，在已建立穩態條件之後，固體經超過 3 小時的自母液過濾出，在過濾器上清洗直到中性，於 150°C 下乾燥，且在空氣中於 420°C 鍛燒。

催化劑顆粒的平均直徑經光學測量為 35 至 40 微米。此顆粒由表面被許多催化活性金屬的小氧化物顆粒覆蓋的球型黏聚支撐顆粒所組成。

催化劑粉末的活性測試如下：取 0.5 公克每一個情形中的催化劑粉末置於已推入熔接石英管(fused silica tube)中的石英船(silica boat)之薄層，此熔接石英管被放置在一管形爐中，並且兩端連接氣體管線。當沖洗氣體持續流動，以 60%體積比的氧氣和 40%體積比的氫氣之混合物沖洗熔接石英管並慢慢加熱至 630°C，這會造成催化活性金屬的氧

化物顆粒被還原為金屬。由於催化活性初始顆粒之體積的減少，壓力會產生於黏聚物內且造成黏聚物的崩解。60分鐘後，50%的沖洗氣體接著被乙烯(ethene/ethylene)置換。

5

表 1:

物流		6		7	8		9	10
實例		CoSO ₄	MnSO ₄	NaOH	MgSO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃	NH ₃	H ₂ O
1	l/h	0.2		1.2	1.35		0.13	0.9
	g/l	320	34.2	82	43	172	149	
2	l/h	0.2		1.2	0.94		0.13	0.9
	g/l	120	120	60	43	172	133	
3	l/h	0.25		1.2	0.35		0.2	1
	g/l	120	120	31	43	172	74	
4	l/h	0.2		1.2	0.2		0.13	1.2
	g/l	120	120	21	105	113	117	
5	l/h	0.2		1.2	0.29		0.13	0.9
	g/l	140	115	25	163	58.5	107	
6	l/h	0.3		1.2	0.32		0.13	-
	g/l	120	120	31	225	-	77	
7	l/h	0.2		1.26	0.4		0.13	0.9
	g/l	120	120	31	-	214	112	

20

15

10

25

30

120分鐘後，產生之產物會在沖洗氣體之後再次慢慢冷卻，取出石英船，並且測量含有奈米碳管和催化劑粉末的產物重量。結果顯示於表 2 中。

35

表 2:

實例	1	2	3	4	5	6	7
g	26	47	94	106	126	112	53

5

【圖式簡單說明】

圖 1 係圖表示地顯示反應器 1 適合用於以較佳的連續方式進行本發明之方法。

圖 2 係圖表示地顯示一反應容器具有第三攪拌器 12 和一用於支撐金屬之更分離沉澱的護罩 13

10

【主要元件符號說明】

- 1 反應器
- 2 反應容器
- 3 攪拌器
- 4 攪拌器
- 5 圓筒型金屬護罩
- 6 線路，物流
- 7 線路，物流
- 8 線路，物流
- 9 線路，物流
- 10 線路，物流
- 11 線路
- 12 第三攪拌器
- 13 護罩

15

20

25

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：98100550

※ 申請日：98.1.9

※IPC 分類：

B01J 35/02 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

B01J 37/03 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

催化劑粉末

CATALYST POWDER

二、中文發明摘要：

本發明係關於新穎催化劑粉末、其製造方法，及亦關於其用於製造奈米碳管和/或碳纖維之用途。

三、英文發明摘要：

The invention relates to novel catalyst powders, processes for producing them and also their use for producing carbon nanotubes and/or fibres.

七、申請專利範圍：

1. 一種催化劑粉末，其係包括具有支撐材料的核心和由表現催化活性之金屬的化合物構成且具有 10 到 200 奈米的平均橫切面積之大量排列於該支撐材料表面的顆粒之粉末顆粒，其中該支撐材料粉末顆粒為球狀多孔黏聚物。
2. 如申請專利範圍第 1 項之催化劑粉末，其中該支撐材料包括週期表中 2、3 和/或 4 主族元素和/或 3 和 4 過渡族元素之氧化物和/或氫氧化物。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之催化劑粉末，其中該表現催化活性的顆粒包括至少一種 Fe、Ni、Co、Cu、Mn、Zn、Sn 和/或其混合物之金屬。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之催化劑粉末，其中該黏聚物粉末顆粒具有 2 至 80 微米的平均直徑。
5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之催化劑粉末，該黏聚物粉末顆粒具有球體形態。
6. 一種如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之催化劑粉末之用途，其係用於製造奈米碳管和/或碳纖維。
7. 一種用於製造支撐材料初始顆粒和表現催化活性的初始顆粒的催化劑粉末黏聚物之方法，其特徵在於該支撐材料前驅物和該表現催化活性的顆粒，在鹼性沈澱劑存在下被分別局部由對應的鹽溶液中沈澱，並且合併含有沈澱產物的沈澱溶液，造成該表現催化活性的初始顆粒變成附著於該支撐材料初始顆粒以及變成

黏聚，所得的固體被分離且轉化為催化劑粉末顆粒。

8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其特徵在於該表現催化活性之顆粒的沈澱在 $\text{pH} \geq 12$ 下進行。
9. 如申請專利範圍第 7 或 8 項之方法，其特徵在於該支撐材料的沈澱在 $\text{pH} 8$ 至 11 下進行。
10. 如申請專利範圍第 7 至 9 項中任一項之方法，其特徵在於該鹽溶液為氯化物、醋酸鹽或硫酸鹽溶液，特別是硫酸鹽溶液。
11. 如申請專利範圍第 7 至 10 項中任一項之方法，其特徵在於該支撐材料完全沈澱之前，合併沈澱溶液。
12. 如申請專利範圍第 7 至 11 項中任一項之方法，其特徵在於該表現催化活性的金屬鹽和該用於製造支撐材料的金屬鹽是以莫耳比率 0.2 至 2 使用，較佳為 0.7 至 1.3 。

八、圖式：

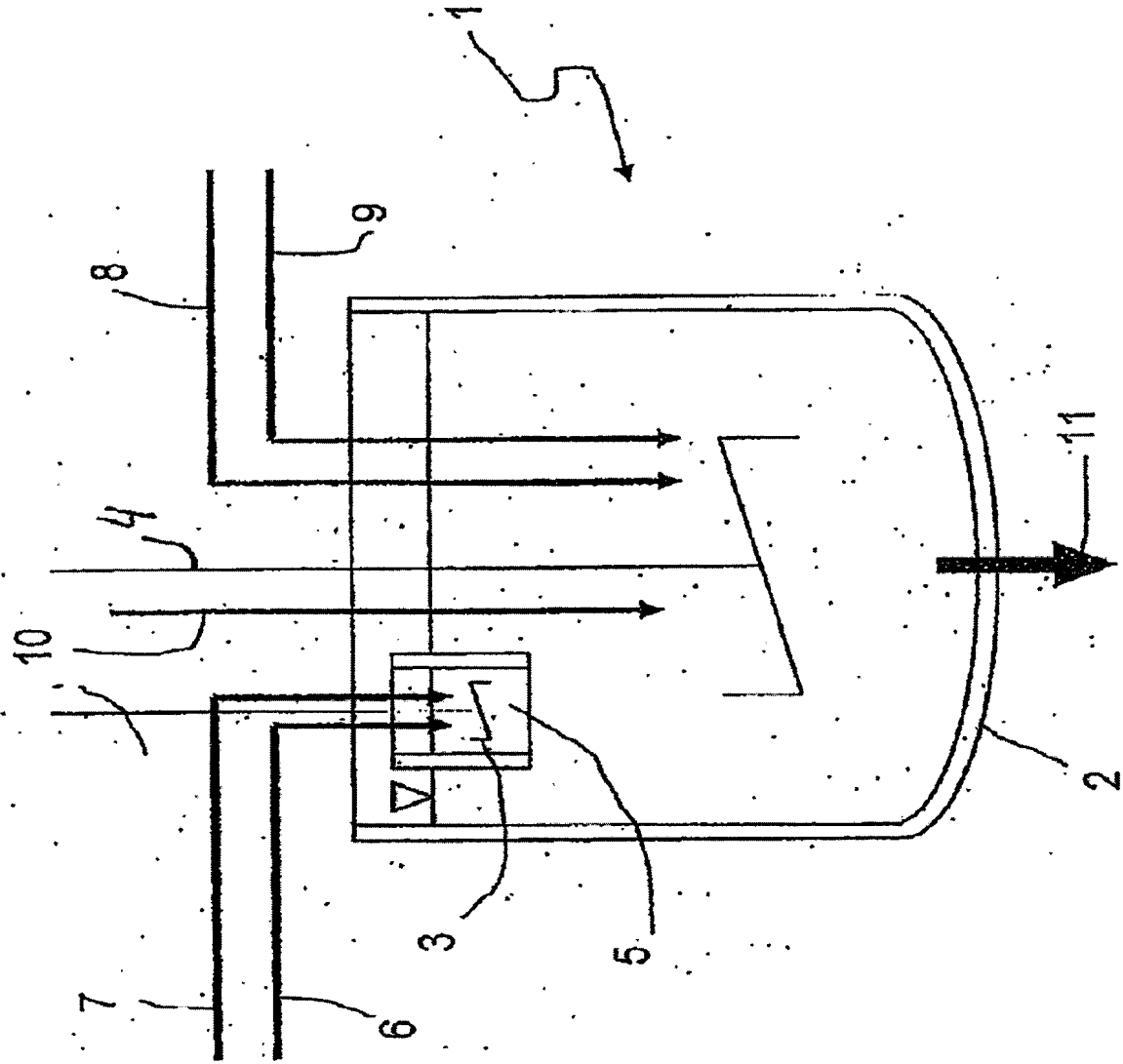


圖 1

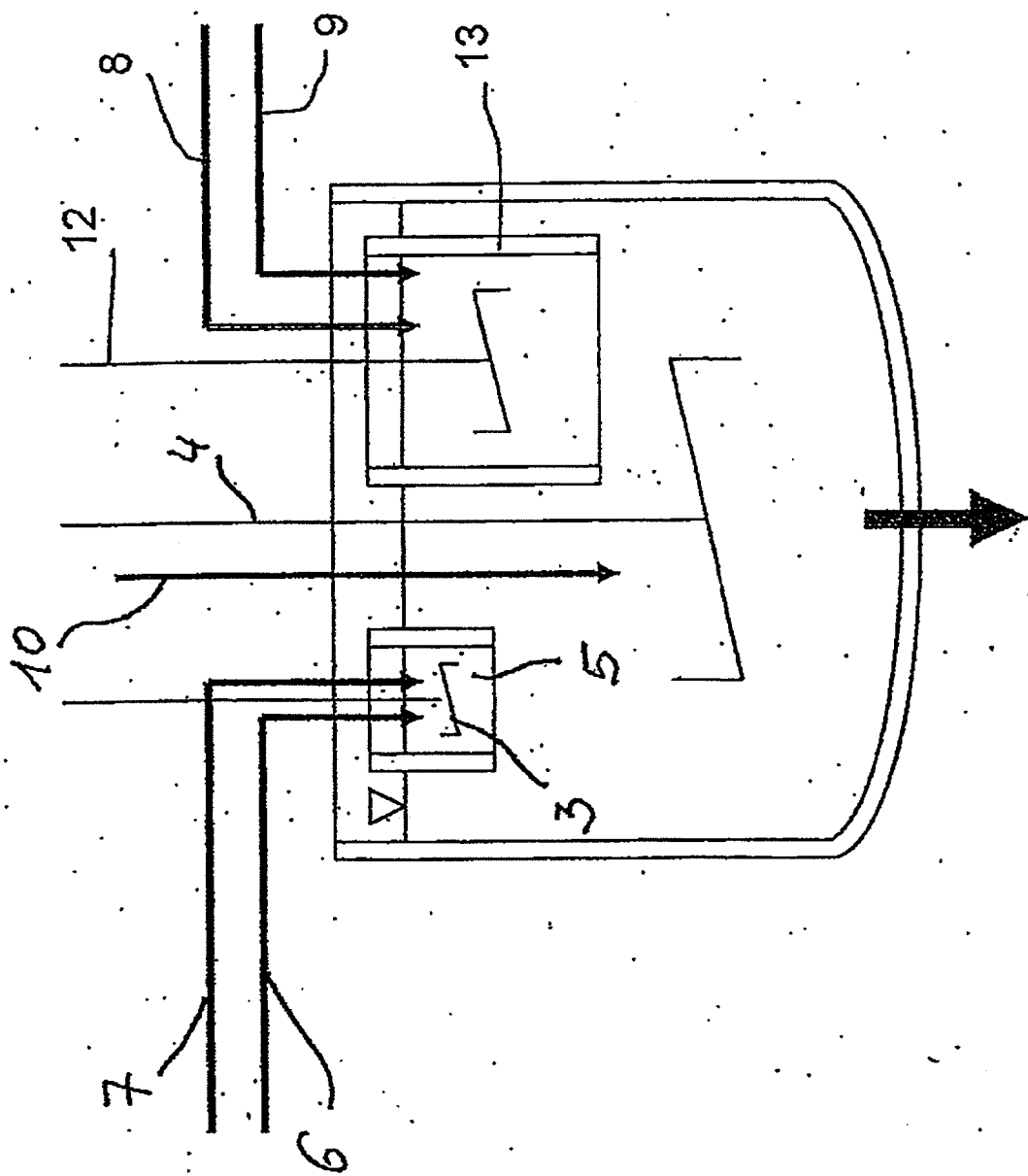


圖 2

四、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：

- 1 反應器
- 2 反應容器
- 3 攪拌器
- 4 攪拌器
- 5 圓筒型金屬護罩
- 6 線路，物流
- 7 線路，物流
- 8 線路，物流
- 9 線路，物流
- 10 線路，物流
- 11 線路

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 98100550

※ 申請日：

※IPC 分類：

B01J 35/2 (2006.01)

B01J 35/8 (2006.01)

B01J 37/3 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

觸媒粉末

CATALYST POWDER

二、中文發明摘要：

本發明係關於新穎催化劑粉末、其製造方法，及亦關於其用於製造奈米碳管和/或碳纖維之用途。

三、英文發明摘要：

The invention relates to novel catalyst powders, processes for producing them and also their use for producing carbon nanotubes and/or fibres.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 98100550

※ 申請日：

※IPC 分類：

B01J 35/2 (2006.01)

B01J 35/8 (2006.01)

B01J 37/3 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

觸媒粉末

CATALYST POWDER

二、中文發明摘要：

本發明係關於新穎催化劑粉末、其製造方法，及亦關於其用於製造奈米碳管和/或碳纖維之用途。

三、英文發明摘要：

The invention relates to novel catalyst powders, processes for producing them and also their use for producing carbon nanotubes and/or fibres.