



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106925317 A

(43) 申请公布日 2017. 07. 07

(21) 申请号 201511028862. 6

C07C 5/48(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 12. 31

C07C 11/167(2006. 01)

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

申请人 中国石油化工股份有限公司石油化
工科学研究院

(72) 发明人 史春风 于鹏 荣峻峰

(74) 专利代理机构 北京英创嘉友知识产权代理
事务所(普通合伙) 11447

代理人 周建秋 王浩然

(51) Int. Cl.

B01J 27/24(2006. 01)

B01J 37/10(2006. 01)

B01J 35/10(2006. 01)

权利要求书3页 说明书16页

(54) 发明名称

一种碳基催化材料及其合成方法

(57) 摘要

本发明公开了一种碳基材料,以该碳基材料的总重量为基准,该碳基材料含有 60-99 重量%的碳元素、0.1-16 重量%的氮元素、0.5-20 重量%的氧元素和 0.05-8 重量%的金属元素。本发明还提供了一种制备上述碳基材料的方法,该方法包括如下步骤:(1) 将固体碳源、前驱体和水混合,得到混合后的物料;其中,所述前驱体含有有机碱源和无机碱源;(2) 将混合后的物料进行水热处理,得到水热处理后的物料;并且将水热处理后的物料中的固体分离并进行干燥,得到干燥后的物料;(3) 将干燥后的物料进行焙烧。本发明还提供了如上所述的碳基材料在催化烃氧化反应中的用途。本发明能够同时提高烃氧化制备烯烃的选择性和转化率。

1. 一种碳基材料,其特征在于:以该碳基材料的总重量为基准,该碳基材料含有60-99重量%的碳元素、0.1-16重量%的氮元素、0.5-20重量%的氧元素和0.05-8重量%的金属元素;其中,所述金属元素包括碱金属元素和/或碱土金属元素中的至少一种,该碳基材料的X射线光电子能谱中,533.1-533.5eV范围内的峰确定的氧元素的量与531.8-532.2eV范围内的峰确定的氧元素的量的比值在1-10的范围内。

2. 根据权利要求1所述的碳基材料,其中,以该碳基材料的总重量为基准,该碳基材料含有80-98重量%的碳元素、0.2-8重量%的氮元素、1-10重量%的氧元素和0.1-4重量%的金属元素,该碳基材料的X射线光电子能谱中,533.1-533.5eV范围内的峰确定的氧元素的量与531.8-532.2eV范围内的峰确定的氧元素的量的比值在1.2-5的范围内。

3. 根据权利要求2所述的碳基材料,其中,该碳基材料含有85-95重量%的碳元素、0.5-6重量%的氮元素、3-8重量%的氧元素和0.2-3重量%的金属元素,该碳基材料的X射线光电子能谱中,533.1-533.5eV范围内的峰确定的氧元素的量与531.8-532.2eV范围内的峰确定的氧元素的量的比值在1.5-2.5的范围内。

4. 根据权利要求1-3中任意一项所述的碳基材料,其中,该碳基材料的X射线光电子能谱中,529.5-530.8eV范围内的峰确定的氧元素的量占526.0-535.0eV范围内的峰确定的氧元素的量的比例在0.01-0.1的范围内。

5. 根据权利要求1-3中任意一项所述的碳基材料,其中,所述碳基材料的X射线光电子能谱中,398.0-400.5eV范围内的峰确定的氮元素的量与395.0-405.0eV范围内的峰确定的氮元素的量的比值在0.5-0.85的范围内,400.6-401.5eV范围内的峰确定的氮元素的量与395.0-405.0eV范围内的峰确定的氮元素的量的比值在0.15-0.5的范围内。

6. 根据权利要求1-3中任意一项所述的碳基材料,其中,该碳基材料的X射线光电子能谱中,283.8-284.2eV范围内的峰确定的碳元素的量与280.0-294.0eV范围内的峰确定的碳元素的量的比值在0.6-1的范围内;286.2-286.6eV范围内的峰确定的碳元素的量与288.6-289.0eV范围内的峰确定的碳元素的量之和与280.0-294.0eV范围内的峰确定的碳元素的量的比值在0.02-0.2的范围内;286.2-286.6eV范围内的峰确定的碳元素的量与288.6-289.0eV范围内的峰确定的碳元素的量的比值在0.3-2的范围内。

7. 根据权利要求1-3中任意一项所述的碳基材料,其中,在该碳基材料的表面的面积相同的不同X光微区中,氮元素和氧元素以及金属元素的含量的变异系数各自在20%以下。

8. 根据权利要求1-3中任意一项所述的碳基材料,其中,所述碳基材料的 W_{500}/W_{800} 在0.02-0.5的范围内;其中, W_{800} 是指空气气氛和25℃的初始温度以及10℃/min的升温条件下,所述碳基材料在800℃下的重量相对于400℃下的重量的减少率, W_{500} 是指空气气氛和25℃的初始温度以及10℃/min的升温条件下,所述碳基材料在500℃下的重量相对于400℃下的重量的减少率。

9. 根据权利要求1-3中任意一项所述的碳基材料,其中,该碳基材料的结构形态包括碳纳米管、石墨烯、富勒烯、纳米碳颗粒、活性炭、薄层石墨、碳纳米纤维和纳米金刚石的结构形态中的至少一种;所述金属元素包括锂、钠、钾、铷、铯、镁、钙、锶和钡中的至少一种。

10. 一种制备碳基材料的方法,其特征在于:该方法包括如下步骤:

(1)将固体碳源、前驱体和水混合,得到混合后的物料;其中,所述前驱体含有有机碱源和无机碱源,所述有机碱源包括有机胺和/或季铵碱;所述无机碱源包括金属元素的氢氧化

物和/或呈碱性的金属元素的盐;所述金属元素包括碱金属元素和/或碱土金属元素中的至少一种;

(2)将步骤(1)得到的混合后的物料进行水热处理,得到水热处理后的物料;并且分离水热处理后的物料中的固体;

(3)将步骤(2)得到的水热处理后的物料中的固体进行焙烧。

11.根据权利要求10所述的方法,其中,所述固体碳源中的碳元素与所述有机碱源中的氮元素的摩尔比为1:(0.002-50);所述固体碳源中的碳元素与所述无机碱源的摩尔比为1:(0.005-10);所述固体碳源中的碳元素与水的重量比为1:(1-100)。

12.根据权利要求10或11所述的方法,其中,所述固体碳源中的碳元素与所述有机碱源中的氮元素的摩尔比为1:(0.01-10);所述固体碳源中的碳元素与所述无机碱源的摩尔比为1:(0.01-2);所述固体碳源中的碳元素与水的重量比为1:(5-20)。

13.根据权利要求10所述的方法,其中,所述前驱体还含有过氧化氢,所述有机碱源中的氮元素与过氧化氢的摩尔比为1:(0.01-10)。

14.根据权利要求10所述的方法,其中,进行水热处理的温度为105-200℃;进行水热处理的时间为0.5-96h;焙烧的温度为200-500℃,焙烧的时间为0.5-48h。

15.根据权利要求14所述的方法,其中,进行水热处理的温度为120-180℃;焙烧的温度为300-450℃。

16.根据权利要求10所述的方法,其中,焙烧在含有氧气的气体中进行,以含有氧气的气体的总体积为基准,含有氧气的气体中的氧气的含量为2-25体积%。

17.根据权利要求10所述的方法,其中,所述固体碳源选自碳纳米管、石墨烯、富勒烯、纳米碳颗粒、薄层石墨、活性炭、碳纳米纤维和纳米金刚石中的至少一种。

18.根据权利要求10所述的方法,其中,所述有机胺包括脂肪族胺、醇胺、酰胺、脂环胺和芳香胺中的至少一种;所述脂肪族胺选自乙胺、正丙胺、正丁胺、二正丙胺、丁二胺和己二胺中的至少一种;所述醇胺选自单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺中的至少一种;所述季铵碱选自四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵和四丁基氢氧化铵中的至少一种;所述酰胺选自甲酰胺、乙酰胺、丙酰胺、丁酰胺、异丁酰胺、丙烯酰胺、聚丙烯酰胺、己内酰胺、二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺中的至少一种;所述脂环胺选自三亚乙基二胺、二亚乙基三胺、六亚甲基四胺、六亚甲基亚胺、三亚乙基二胺、环乙烯亚胺、吗啉、哌嗪和环己胺中的至少一种;所述芳香胺选自苯胺、二苯胺、联苯胺、邻苯二胺、间苯二胺、对苯二胺、邻甲基苯胺、间甲基苯胺、对甲基苯胺、2,3-二甲基苯胺、2,4-二甲基苯胺、2,5-二甲基苯胺、2,6-二甲基苯胺、3,4-二甲基苯胺、3,5-二甲基苯胺、2,4,6-三甲基苯胺、邻乙基苯胺、N-丁基苯胺和2,6-二乙基苯胺中的至少一种;其中,所述无机碱源包括氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铷、氢氧化铯、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化锶、氢氧化钡、碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铷、碳酸铯、碳酸氢锂、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢铷和碳酸氢铯中的至少一种。

19.权利要求10-18中任意一项所述的方法制备得到的碳基材料。

20.权利要求1-9和19中任意一项所述的碳基材料在催化烃氧化反应中的用途。

21.根据权利要求20所述的用途,其中,所述烃的碳原子数为2-15,所述烃包括烷烃、烯烃和含有烷基的芳香烃中的至少一种;所述烷基含有至少两个碳原子。

22.根据权利要求21所述的用途,其中,所述烃包括丁烷、1-丁烯、乙苯、丙烷、乙烷和戊

烷中的至少一种。

一种碳基催化材料及其合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及材料化学领域,具体地,涉及一种碳基材料、一种制备碳基材料的方法和该碳基材料的用途。

背景技术

[0002] 碳基材料包括碳纳米管、石墨烯、富勒烯、碳纳米纤维和纳米金刚石等等。碳基材料可以作为氧化烃类特别是烷烃的催化材料,例如:有文献(Applied Catalysis,29(1987)311-326)报道了利用活性炭为催化剂将乙苯氧化脱氢成为苯乙烯,还有文献(ACTA PHYSICA POLONIC A,118(2010)459-464)报道了利用活性炭为催化剂将正丁烷转化为丁烯和丁二烯。

[0003] 研究表明,如果在纳米碳材料(例如纳米碳管和石墨烯)表面上修饰含氧、氮等杂原子的饱和及非饱和官能团,可以改变纳米碳材料的催化活性,如可以通过对纳米碳材料进行氧化处理实现在纳米碳材料中引入氧原子,从而增加纳米碳材料中含氧官能团的含量。例如,可以将纳米碳材料在强酸(如 HNO_3 、 H_2SO_4)和/或强氧化性溶液(如 H_2O_2 、 KMnO_4)中进行回流反应,在回流反应的同时还可以辅助进行微波加热或超声振荡,以增强氧化反应的效果。

[0004] 但是,在强酸和/或强氧化性溶液中进行回流反应可能会对纳米碳材料的骨架结构产生不利影响,甚至破坏纳米碳材料的骨架结构。例如:将纳米碳材料用硝酸进行氧化,虽然可以在纳米碳材料表面引入大量含氧官能团,但是极易造成纳米碳材料被切断和/或明显增加石墨网络结构中的缺陷位,从而可能降低纳米碳材料的性能,如热稳定性。另外,通过在强酸和/或强氧化性溶液中进行回流反应,以引入氧原子时,氧原子的引入量对反应操作条件的依赖性高,波动范围较宽,不易精确控制。

[0005] 烯烃特别是二烯烃和芳香烯烃是重要的化工原料,例如丁二烯是生产合成橡胶(例如丁苯橡胶、顺丁橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶)的主要原料。利用苯乙烯与丁二烯共聚,生产各种用途广泛的树脂(如ABS树脂、SBS树脂、BS树脂和MBS树脂),使丁二烯在树脂生产中逐渐占有重要地位。此外,丁二烯还可用于生产乙叉降冰片烯(乙丙橡胶第三单体)、1,4-丁二醇、己二腈(尼龙66单体)、环丁砜、蒽醌和四氢呋喃等,因此丁二烯也是重要的基础化工原料。此外,苯乙烯也是重要的合成橡胶和塑料的单体,可以用来生产丁苯橡胶、聚苯乙烯和泡沫聚苯乙烯等;也用于与其他单体共聚制造多种不同用途的工程塑料。如与丙烯腈、丁二烯共聚制得ABS树脂,广泛用于各种家用电器及工业上;与丙烯腈共聚制得的SAN树脂是耐冲击、色泽光亮的树脂;与丁二烯共聚所制得的SBS是一种热塑性橡胶,广泛用作聚氯乙烯、聚丙烯的改性剂等。苯乙烯主要用于生产苯乙烯系列树脂及丁苯橡胶,也是生产离子交换树脂及医药品的原料之一。此外,苯乙烯还可用于制药、染料、农药以及选矿等行业。

[0006] 烃氧化脱氢是制备烯烃的重要方法,例如可以将丁烷氧化脱氢生成1-丁烯,1-丁烯可以进而氧化脱氢生成1,3-丁二烯;也可以将苯乙烷氧化脱氢生成苯乙烯。但烃氧化脱氢制备烯烃时,普遍存在着选择性和转化率难以同时提高的问题。

发明内容

[0007] 本发明的目的是克服烃氧化脱氢制备烯烃中所存在的选择性和转化率一般难以同时提高的问题,提供一种能够催化烃氧化脱氢制备烯烃并同时获得高选择性和转化率的碳基材料、该碳基材料的制备方法和该碳基材料的用途。

[0008] 本发明的发明人发现,使用含有有机碱源和无机碱源的前驱体对碳源物质进行水热处理,将水热处理后的物料中的固体分离并经干燥焙烧后,能够形成具有催化烃氧化制备烯烃的活性并同时获得高选择性和转化率的碳基材料,由此得到了本发明。

[0009] 一方面,本发明提供了一种碳基材料,以该碳基材料的总重量为基准,该碳基材料含有60-99重量%的碳元素、0.1-16重量%的氮元素、0.5-20重量%的氧元素和0.05-8重量%的金属元素;其中,所述金属元素包括碱金属元素和/或碱土金属元素中的至少一种,该碳基材料的X射线光电子能谱中,533.1-533.5eV范围内的峰确定的氧元素的量与531.8-532.2eV范围内的峰确定的氧元素的量的比值在1-10的范围内。

[0010] 另一方面,本发明还提供了一种制备碳基材料的方法,该方法包括如下步骤:(1)将固体碳源、前驱体和水混合,得到混合后的物料;其中,所述前驱体含有有机碱源和无机碱源,所述有机碱源包括有机胺和/或季铵碱;所述无机碱源包括金属元素的氢氧化物和/或呈碱性的金属元素的盐;所述金属元素包括碱金属元素和/或碱土金属元素中的至少一种;(2)将步骤(1)得到的混合后的物料进行水热处理,得到水热处理后的物料;并且分离水热处理后的物料中的固体;(3)将步骤(2)得到的水热处理后的物料中的固体进行焙烧。

[0011] 另一方面,本发明还提供了如上所述的方法制备得到的碳基材料。

[0012] 再一方面,本发明还提供了如上所述的碳基材料以及如上所述方法制备得到的碳基材料在催化烃氧化反应中的用途。

[0013] 通过上述技术方案,本发明能够同时提高烃氧化制备烯烃的选择性和转化率。

[0014] 本发明的其他特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

具体实施方式

[0015] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0016] 本发明提供了一种碳基材料,以该碳基材料的总重量为基准,该碳基材料含有60-99重量%的碳元素、0.1-16重量%的氮元素、0.5-20重量%的氧元素和0.05-8重量%的金属元素,所述金属元素包括碱金属元素和/或碱土金属元素中的至少一种;其中,该碳基材料的X射线光电子能谱中,533.1-533.5eV范围内的峰确定的氧元素的量与531.8-532.2eV范围内的峰确定的氧元素的量的比值在1-10的范围内。

[0017] 其中,优选地,该碳基材料的X射线光电子能谱中,533.1-533.5eV范围内的峰确定的氧元素的量与531.8-532.2eV范围内的峰确定的氧元素的量的比值在1.2-5的范围内。进一步优选地,该碳基材料的X射线光电子能谱中,533.1-533.5eV范围内的峰确定的氧元素的量与531.8-532.2eV范围内的峰确定的氧元素的量的比值在1.5-2.5的范围内。由X射线光电子能谱中的O1s谱峰的面积可以确定碳基材料中O元素的总量。其中,533.1-533.5eV范围内的峰确定的氧元素的量可以指示C-O基团的相对摩尔含量,531.8-532.2eV范围内的峰

确定的氧元素的量可以指示C=O基团的相对摩尔含量。

[0018] 本发明中,碳基材料中各元素的含量是将碳基材料在300℃的温度下于氦气气氛中干燥3小时后,采用X射线光电子能谱法测定的数值,其测定方法为本领域技术人员熟知,此处不赘述。

[0019] 本发明中,X射线光电子能谱图谱是指XPS图谱,XPS图谱可以按照仪器分析领域常规的方法测定得到,X射线光电子能谱中特定范围内的峰确定的元素的量的计算可以按照仪器分析领域常规的方法进行计算,例如可以按照X射线光电子能谱仪的说明书进行测定并使用X射线光电子能谱仪自带的软件进行定量计算,本发明对此没有特殊要求。该碳基材料的X射线光电子能谱数据均为样品在300℃的温度下于氦气气氛中处理3h后测定的。其中,测定的含量值为低于0.1重量%时,将该元素的含量记为0。

[0020] 本发明中,从进一步提高所述碳基材料的催化能力的角度考虑,优选地,以该碳基材料的总重量为基准,该碳基材料含有80-98重量%的碳元素、0.2-8重量%的氮元素、1-10重量%的氧元素和0.1-4重量%的金属元素。更优选地,该碳基材料含有85-95重量%的碳元素、0.5-6重量%的氮元素、3-8重量%的氧元素和0.2-3重量%的金属元素。

[0021] 本发明中,优选地,该碳基材料的X射线光电子能谱中,529.5-530.8eV范围内的峰确定的氧元素的量占526.0-535.0eV范围内的峰确定的氧元素的量的比例在0.01-0.1的范围内,更优选在0.03-0.08的范围内。其中,529.5-530.8eV范围内的峰确定的氧元素的量基本可以指示碳基材料中金属-氧键基团所含的氧的相对摩尔含量,526.0-535.0eV范围内的峰确定的氧元素的量基本可以指示碳基材料的所有含氧基团所含的氧的相对摩尔含量。

[0022] 根据本发明的碳基材料,该碳基材料的X射线光电子能谱中,398.0-400.5eV范围内的峰确定的氮元素的量与395.0-405.0eV范围内的峰确定的氮元素的量的比值在0.5-0.85的范围内;更优选在0.6-0.75的范围内。由X射线光电子能谱中的N1s谱峰的面积可以确定碳基材料中氮元素的总量,一般地,395.0-405.0eV范围内的峰确定的氮元素的量基本可以指示碳基材料中全部含氮基团所含的氮的相对摩尔含量。其中,398.0-400.5eV范围内的峰确定的氮元素的量基本可以指示碳基材料中NH基团所含的氮(如吡咯、吡啶、酰胺和表面氨基中的氮)的相对摩尔含量。

[0023] 根据本发明的碳基材料,该碳基材料的X射线光电子能谱中,400.6-401.5eV范围内的峰确定的氮元素的量与395.0-405.0eV范围内的峰确定的氮元素的量的比值在0.15-0.5的范围内;更优选在0.25-0.4的范围内。其中,400.6-401.5eV范围内的峰确定的氮元素的量基本可以指示碳基材料中所含石墨型氮的相对摩尔含量,395.0-405.0eV范围内的峰确定的氮元素的量基本可以指示碳基材料的全部含氮基团所含的氮的相对摩尔含量。

[0024] 根据本发明的碳基材料,该碳基材料的X射线光电子能谱中,283.8-284.2eV范围内的峰确定的碳元素的量与280.0-294.0eV范围内的峰确定的碳元素的量的比值在0.6-1的范围内;更优选在0.7-0.9的范围内。其中,283.8-284.2eV范围内的峰确定的碳元素的量基本可以指示碳基材料中所含石墨型碳的相对摩尔含量,280.0-294.0eV范围内的峰确定的碳元素的量基本可以指示碳基材料的全部含碳基团所含的碳的相对摩尔含量。

[0025] 根据本发明的碳基材料,该碳基材料的X射线光电子能谱中,286.2-286.6eV范围内的峰确定的碳元素的量与288.6-289.0eV范围内的峰确定的碳元素的量之和与280.0-294.0eV范围内的峰确定的碳元素的量的比值在0.02-0.2的范围内;更优选在0.05-0.15的

范围内。由X射线光电电子能谱中的C1s谱峰的面积可以确定碳基材料中C元素的总量,一般地,280.0-294.0eV范围内的峰确定的碳元素的量基本可以指示碳基材料的全部含碳基团所含的碳的相对摩尔含量。其中,286.2-286.6eV范围内的峰确定的碳元素的量基本可以指示碳基材料中C-O基团所含的碳(如羧基、酞和酯中的碳)的相对摩尔含量,288.6-289.0eV范围内的峰确定的碳元素的量基本可以指示碳基材料中C=O基团所含的碳(如羟基和醚中的碳)的相对摩尔含量。

[0026] 根据本发明的碳基材料,该碳基材料的X射线光电电子能谱中,286.2-286.6eV范围内的峰确定的碳元素的量与288.6-289.0eV范围内的峰确定的碳元素的量的比值在0.3-2的范围内;更优选在0.6-1.7的范围内。

[0027] 本发明中,上述各峰的位置由该峰的峰顶所对应的结合能确定,由上文所述范围确定的峰是指峰顶所对应的结合能处于该范围内的峰,在该范围内可以包括一个峰,也可以包括两个以上的峰。例如:280.0-294.0eV范围内的峰是指峰顶所对应的结合能处于280.0-294.0eV的范围内的全部峰。

[0028] 根据本发明的碳基材料,其中,所述碳基材料的 W_{500}/W_{800} 可以在0.02-0.5的范围内;优选地所述碳基材料的 W_{500}/W_{800} 在0.05-0.25的范围内。在该优选情况下,所述碳基材料在用作催化剂时能够获得更好的催化效果,特别是用作烃类物质脱氢反应的催化剂时,能获得更高的原料转化率和产物选择性。其中, W_{800} 是指空气气氛和25℃的初始温度以及10℃/min的升温条件下,所述碳基材料在800℃下的重量相对于400℃下的重量的减少率,即(所述碳基材料在400℃下的重量与所述碳基材料在800℃下的重量差)/所述碳基材料在400℃下的重量, W_{500} 是指空气气氛和25℃的初始温度以及10℃/min的升温条件下,所述碳基材料在500℃下的重量相对于400℃下的重量的减少率,即(所述碳基材料在400℃下的重量与所述碳基材料在500℃下的重量差)/所述碳基材料在400℃下的重量。

[0029] 根据本发明的碳基材料,优选地,其中的氮元素和氧元素以及金属元素的分布较均匀。如在通过X光微区元素分析时,该碳基材料的表面的面积相同的不同X光微区中,氮元素和氧元素以及金属元素的含量的变异系数在20%以下,更优选在15%以下,特别优选在10%以下,更特别优选在5%以下。其中,X光微区是指在进行X光微区元素分析时所选取的观测区域。其中,变异系数的概念是指多个测量值的标准差与它们的平均数的百分比,即变异系数 $CV = (\text{标准差}SD / \text{平均值}MN) \times 100\%$ 。其中,进行X光微区元素分析的方法可以按照仪器分析领域常规的方法测定得到,例如具体测试方法可以包括:用能谱分析仪沿长度在25-250nm的范围内的碳基材料例如碳纳米管的长度方向进行扫描,分别确定氮原子和氧原子以及金属原子在该长度方向上的浓度或含量(测定5个浓度或含量),由同一纳米碳材料制成五个有效试样分别进行扫描电镜-能谱分析,每个试样取5个不同碳纳米管进行扫描,氮原子和氧原子以及金属原子各自得到25个浓度或含量数据,计算相应氮原子和氧原子以及金属原子的变异系数。此处变异系数是指25个测量值的标准差与它们的平均数的百分比,即变异系数 $CV = (\text{标准差}SD / \text{平均值}MN) \times 100\%$ 。为了更好的反映出碳基材料中的氮元素和氧元素以及金属元素的分布均匀性,X光微区元素分析中所选取的碳基材料的表面的面积可以为10-250nm²,优选为20-200nm²。

[0030] 其中,所述碳基材料的结构形态可以包括碳纳米管、石墨烯、富勒烯、纳米碳颗粒、活性炭、薄层石墨、碳纳米纤维和纳米金刚石的结构形态中的至少一种。

[0031] 其中,所述碳基材料可以为具有碳纳米管、石墨烯、富勒烯、纳米碳颗粒、活性炭、薄层石墨、碳纳米纤维和纳米金刚石结构的碳基材料中的一种或多种的混合物。其中,所述碳基材料具有选自碳纳米管、石墨烯、富勒烯、纳米碳颗粒、活性炭、薄层石墨、碳纳米纤维和纳米金刚石的结构。

[0032] 其中,优选地,所述金属元素包括锂、钠、钾、铷、铯、镁、钙、锶和钡中的至少一种。

[0033] 本发明还提供了一种制备碳基材料的方法,该方法包括如下步骤:(1)将固体碳源、前驱体和水混合,得到混合后的物料;其中,所述前驱体含有有机碱源和无机碱源,所述有机碱源包括有机胺和/或季铵碱;所述无机碱源包括金属元素的氢氧化物和/或呈碱性的金属元素的盐;所述金属元素包括碱金属元素和/或碱土金属元素中的至少一种;(2)将步骤(1)得到的混合后的物料进行水热处理,得到水热处理后的物料;并且分离水热处理后的物料中的固体;(3)将步骤(2)得到的水热处理后的物料中的固体进行焙烧。

[0034] 根据本发明的方法,其中,混合的时间和温度没有特殊要求,可以在较大范围内变化,例如混合的时间可以为0.5-72h,混合的温度可以为20-80℃。

[0035] 根据本发明的方法,其中,所述固体碳源中的碳元素与所述有机碱源中的氮元素的摩尔比可以为1:(0.002-50),优选为1:(0.005-20),更优选为1:(0.01-10)。

[0036] 根据本发明的方法,其中,所述固体碳源中的碳元素与所述无机碱源的摩尔比可以为1:(0.005-10),优选为1:(0.008-5),更优选为1:(0.01-2)。

[0037] 根据本发明的方法,其中,所述固体碳源中的碳元素与水的重量比可以为1:(1-100),优选为1:(5-20)。

[0038] 根据本发明的方法,特别优选地,所述前驱体还含有过氧化氢,所述有机碱源中的氮元素与过氧化氢的摩尔比为1:(0.01-10);更优选地,所述有机碱源中的氮元素与过氧化氢的摩尔比为1:(0.05-5)。

[0039] 根据本发明的方法,其中,水热处理是指在100℃以上在密封条件下在自生压力下保持部分水维持液态的反应条件,水热处理可以在密封条件下将水加热使得部分水自然气化增压得到;优选地,进行水热处理的温度为105-200℃;更优选为120-180℃。其中,水热处理的时间可以为0.5-96h,优选为2-72h。

[0040] 其中,分离水热处理后的物料中的固体的操作可以通过离心和/或过滤等常规分离方式进行。

[0041] 其中,分离水热处理后的物料中的固体之后,可以对固体进行干燥,进行干燥条件可以在较大范围内变化,本发明对于所述干燥的条件没有特别限定,可以为常规选择,优选地,进行干燥的温度为80-180℃,时间为0.5-24h。所述干燥可以在常压下进行,也可以在减压(即负压)下进行。

[0042] 其中,所述焙烧可以在非活性气氛中进行,也可以在含氧气氛中进行,还可以依次在非活性气氛和含氧气氛中进行,其中,所述非活性气氛是指由非活性气体形成的气氛,所述非活性气体例如零族元素气体(如氩气)和/或氮气。优选地,所述焙烧在含有氧气的气体中进行,含有氧气的气体的总体积为基准,含有氧气的气体中的氧气的含量为2-25体积%。为了更加便利且低成本地实施本发明,优选情况下,所述焙烧可以在空气下进行。

[0043] 其中,进行焙烧的条件可以在较大范围内变化,例如焙烧的温度为200-500℃,优选为300-450℃,焙烧的时间为0.5-48h,优选为2-24h。进行焙烧可以采用程序升温的策略

进行加热处理,例如焙烧的温度为200-450℃时,首先在200-300℃下焙烧1-12h,然后在310-450℃下焙烧1-12h;例如焙烧的温度为300-450℃时,首先在300-350℃下焙烧1-12h,然后在380-450℃下焙烧1-12h。其中,焙烧结束后可以自然冷却降温至室温。

[0044] 根据本发明的方法,其中,所述固体碳源的选择可以为碳催化领域常规的选择,只要所述固体碳源经水热处理后具有催化烃氧化的催化功能即可,例如所述固体碳源可以包括碳纳米管、石墨烯、富勒烯、纳米碳颗粒、活性炭、薄层石墨、碳纳米纤维和纳米金刚石等中的至少一种。优选地,所述固体碳源包括碳纳米管、纳米金刚石和石墨烯中的至少一种。

[0045] 其中,所述碳纳米管可以包括单壁碳纳米管和/或多壁碳纳米管。所述碳纳米管的比表面积可以在较大范围内变化,例如为20-1000m²/g,优选为30-500m²/g。所述碳纳米管可以通过商购得到也可以按照文献方法制备,这为本领域技术人员熟知,此处不赘述。

[0046] 根据本发明的方法,优选情况下,在所述固体碳源为多壁碳纳米管时,所述多壁碳纳米管的W₅₀₀/W₈₀₀可以在0.02-0.5的范围内;更优选地所述多壁碳纳米管的W₅₀₀/W₈₀₀在0.05-0.25的范围内。在该优选情况下,本发明的方法得到的碳基材料在用作催化剂时能够获得更好的催化效果,特别是用作烃类物质脱氢反应的催化剂时,能获得更高的原料转化率和产物选择性。其中,W₈₀₀是指空气气氛和25℃的初始温度以及10℃/min的升温条件下,所述固体碳源在800℃下的重量相对于400℃下的重量的减少率,即(所述固体碳源在400℃下的重量与所述固体碳源在800℃下的重量差)/所述固体碳源在400℃下的重量,W₅₀₀是指空气气氛和25℃的初始温度以及10℃/min的升温条件下,所述固体碳源在500℃下的重量相对于400℃下的重量的减少率,即(所述固体碳源在400℃下的重量与所述固体碳源在500℃下的重量差)/所述固体碳源在400℃下的重量。

[0047] 在本发明的一种更为优选的实施方式中,所述固体碳源为多壁碳纳米管,所述多壁碳纳米管的比表面积为50-500m²/g,优选为100-400m²/g;所述多壁碳纳米管的W₅₀₀/W₈₀₀可以在0.02-0.5的范围内;更优选地所述多壁碳纳米管的W₅₀₀/W₈₀₀在0.05-0.25的范围内。

[0048] 其中,所述固体碳源根据来源不同可以还含有氧元素、氮元素和其余非金属元素(如磷原子和硫原子),也可以不含有氧元素、氮元素和其余非金属元素(如磷原子和硫原子)。

[0049] 根据本发明的方法,所述固体碳源含有氧元素时,其中氧元素的含量一般为不高于2重量%,优选为不高于0.5重量%,进一步优选为不高于0.2重量%。

[0050] 根据本发明的方法,所述固体碳源含有氮元素时,其中氮元素的含量一般为不高于0.5重量%,优选为不高于0.2重量%,进一步优选为不高于0.1重量%。

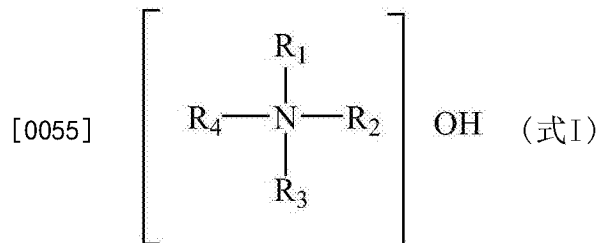
[0051] 根据本发明的方法,所述固体碳源含有其余非金属元素(如磷原子和硫原子)时,其中所述固体碳源中除氧原子和氮原子外的其余非金属杂原子(如磷原子和硫原子)的总量(以元素计)一般为不高于0.5重量%,优选为不高于0.2重量%,进一步优选为不高于0.1重量%。

[0052] 根据本发明的方法,所述有机胺可以包括脂肪族胺、醇胺、酰胺、脂环胺和芳香胺中的一种或多种。

[0053] 本发明中,所述季铵碱可以为各种有机四级铵碱;所述脂肪族胺可以为NH₃中的至少一个氢被脂肪族烃基(优选为烷基)取代后形成的各种化合物;所述醇胺可以为NH₃中的至少一个氢被含羟基的脂肪族烃基(优选为烷基)取代后形成的各种化合物;所述酰胺可以

为羧酸中的羟基被氨基(或胺基)取代后形成的化合物;所述脂环胺可以为 NH_3 中的至少一个氢被环烷基取代后形成的各种化合物;所述芳香胺可以为 NH_3 中的至少一个氢被芳香基取代后形成的各种化合物。

[0054] 具体地,所述季铵碱可以为如式I所示的季铵碱,所述脂肪族胺可以为式II表示的脂肪族胺,所述醇胺可以为如式III表示的醇胺:



[0056] 式I中, R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自为 C_1 - C_4 的烷基, C_1 - C_4 的烷基包括 C_1 - C_4 的直链烷基和 C_3 - C_4 的支链烷基,例如: R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自可以为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基或叔丁基。

[0057] $\text{R}^5(\text{NH}_2)_n$ (式II)

[0058] 式II中, n 为1或2的整数。 n 为1时, R^5 为 C_1 - C_6 的烷基,包括 C_1 - C_6 的直链烷基和 C_3 - C_6 的支链烷基,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、异戊基、叔戊基或正己基。 n 为2时, R^5 为 C_1 - C_6 的亚烷基,包括 C_1 - C_6 的直链亚烷基和 C_3 - C_6 的支链亚烷基,如亚甲基、亚乙基、亚正丙基、亚正丁基、亚正戊基或亚正己基。更优选脂肪族胺化合物为乙胺、正丁胺、丁二胺和己二胺中的一种或多种。

[0059] $(\text{HOR}^6)_m\text{NH}_{(3-m)}$ (式III)

[0060] 式III中, m 个 R^6 相同或不同,各自为 C_1 - C_4 的亚烷基,包括 C_1 - C_4 的直链亚烷基和 C_3 - C_4 的支链亚烷基,如亚甲基、亚乙基、亚正丙基和亚正丁基; m 为1、2或3。更优选地,所述醇胺化合物为单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺中的一种或多种。

[0061] 其中,所述脂肪族胺的具体实例可以包括但不限于乙胺、正丙胺、正丁胺、二正丙胺、丁二胺和己二胺中的至少一种。所述脂肪醇胺的具体实例可以包括但不限于单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺中的至少一种;所述季铵碱的具体实例可以包括但不限于四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵和四丁基氢氧化铵中的至少一种。所述酰胺的具体实例可以包括但不限于甲酰胺、乙酰胺、丙酰胺、丁酰胺、异丁酰胺、丙烯酰胺、聚丙烯酰胺、己内酰胺、二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺中的至少一种。所述脂环胺的具体实例可以包括但不限于三亚乙基二胺、二亚乙基三胺、六亚甲基四胺、六亚甲基亚胺、三亚乙基二胺、环乙烯亚胺、吗啉、哌嗪和环己胺中的至少一种。所述芳香胺的具体实例可以包括但不限于苯胺、二苯胺、联苯胺、邻苯二胺、间苯二胺、对苯二胺、邻甲基苯胺、间甲基苯胺、对甲基苯胺、2,3-二甲基苯胺、2,4-二甲基苯胺、2,5-二甲基苯胺、2,6-二甲基苯胺、3,4-二甲基苯胺、3,5-二甲基苯胺、2,4,6-三甲基苯胺、邻乙基苯胺、 N -丁基苯胺和2,6-二乙基苯胺中的至少一种。

[0062] 其中,所述无机碱源的实例可以包括但不限于氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铷、氢氧化铯、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化锶、氢氧化钡、碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铷、碳酸铯、碳酸氢钙、碳酸钙、碳酸氢镁、碳酸镁、碳酸氢锶、碳酸锶、碳酸氢钡、碳酸钡、碳

酸氢锂、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸氢铷和碳酸氢铯中的至少一种。

[0063] 另一方面,本发明还提供了如上所述的方法制备得到的碳基材料。

[0064] 其中,该方法得到的碳基材料可以含有60-99重量%的碳元素、0.1-16重量%的氮元素、0.5-20重量%的氧和0.05-8重量%的金属元素,优选含有80-98重量%的碳元素、0.2-8重量%的氮元素、1-10重量%的氧元素和0.1-4重量%的金属元素,更优选含有85-95重量%的碳元素、0.5-6重量%的氮元素、3-8重量%的氧元素和0.2-3重量%的金属元素。

[0065] 其中,该方法得到的碳基材料的X射线光电子能谱中,533.1-533.5eV范围内的峰确定的氧元素的量与531.8-532.2eV范围内的峰确定的氧元素的量的比值在1-10的范围内。

[0066] 其中,该方法得到的碳基材料的X射线光电子能谱中,529.5-530.8eV范围内的峰确定的氧元素的量占526.0-535.0eV范围内的峰确定的氧元素的量的比例在0.01-0.1的范围内。

[0067] 其中,该方法得到的碳基材料的X射线光电子能谱中,398.0-400.5eV范围内的峰确定的氮元素的量与395.0-405.0eV范围内的峰确定的氮元素的量的比值在0.5-0.85的范围内。

[0068] 其中,该方法得到的碳基材料的X射线光电子能谱中,400.6-401.5eV范围内的峰确定的氮元素的量与395.0-405.0eV范围内的峰确定的氮元素的量的比值在0.15-0.5的范围内。

[0069] 其中,该方法得到的碳基材料的X射线光电子能谱中,283.8-284.2eV范围内的峰确定的碳元素的量与280.0-294.0eV范围内的峰确定的碳元素的量的比值在0.6-1的范围内。

[0070] 其中,该方法得到的碳基材料的X射线光电子能谱中,286.2-286.6eV范围内的峰确定的碳元素的量与288.6-289.0eV范围内的峰确定的碳元素的量之和与280.0-294.0eV范围内的峰确定的碳元素的量的比值在0.02-0.2的范围内。

[0071] 其中,该方法得到的碳基材料的X射线光电子能谱中,286.2-286.6eV范围内的峰确定的碳元素的量与288.6-289.0eV范围内的峰确定的碳元素的量的比值在0.3-2的范围内。

[0072] 根据本发明方法得到的碳基材料, W_{500}/W_{800} 优选在0.02-0.5的范围内,更优选在0.05-0.25的范围内。这样能够获得更好的催化效果,特别是用作烃类物质脱氢反应的催化剂时,能获得更高的原料转化率和产物选择性。

[0073] 根据本发明方法得到的碳基材料,其中的氮元素和氧元素以及金属元素的分布较均匀。如在通过X光微区元素分析时,该碳基材料的表面的面积相同的不同X光微区中,氮元素和氧元素以及金属元素的含量的变异系数在20%以下。其中,X光微区是指在进行X光微区元素分析时所选取的观测区域。其中,变异系数的概念是指多个测量值的标准差与它们的平均数的百分比,即变异系数 $CV = (\text{标准差}SD / \text{平均值}MN) \times 100\%$ 。其中,进行X光微区元素分析的方法可以按照仪器分析领域常规的方法测定得到,例如具体测试方法可以包括:用能谱分析仪沿长度在25-250nm的范围内的碳基材料例如碳纳米管的长度方向进行扫描,分别确定氮原子和氧原子以及金属原子在该长度方向上的浓度或含量(测定5个浓度或含量),由同一纳米碳材料制成五个有效试样分别进行扫描电镜-能谱分析,每个试样取5个不

同碳纳米管进行扫描,氮原子和氧原子以及金属原子各自得到25个浓度或含量数据,计算相应氮原子和氧原子以及金属原子的变异系数。此处变异系数是指25个测量值的标准差与它们的平均数的百分比,即变异系数 $CV = (\text{标准差}SD / \text{平均值}MN) \times 100\%$ 。为了更好的反映出碳基材料中的氮元素和氧元素以及金属元素的分布均匀性,X光微区元素分析中所选取的碳基材料的表面的面积可以为 $10-250\text{nm}^2$,优选为 $20-200\text{nm}^2$ 。

[0074] 其中,本发明的方法得到具有上述特殊表征参数的碳基材料的可能原因包括本发明的方法中是在特定物料种类和物料配比下结合了水热和焙烧等处理过程。

[0075] 根据本发明方法得到的碳基材料的结构形态可以包括碳纳米管、石墨烯、富勒烯、纳米碳颗粒、活性炭、薄层石墨、碳纳米纤维和纳米金刚石的结构形态中的至少一种。

[0076] 再一方面,本发明还提供了如上所述的碳基材料在催化烃氧化反应中的用途。

[0077] 其中,所述烃的碳原子数可以为2-15,所述烃包括烷烃、烯烃和含有烷基的芳香烃中的至少一种;所述烷基含有至少两个碳原子。优选地,所述烃包括丁烷、1-丁烯、乙苯、丙烷、乙烷和戊烷中的至少一种。

[0078] 其中,如上所述的碳基材料可以在烃氧化反应中作为催化剂使用,并且具有较高的烃类催化氧化性能。

[0079] 其中,烃氧化反应的条件可以为低碳烷烃催化氧化反应常规的工艺条件,如反应的温度可以为 $200-650^\circ\text{C}$,优选为 $300-600^\circ\text{C}$,更优选为 $350-550^\circ\text{C}$,更进一步优选为 $400-450^\circ\text{C}$,反应的压力可以为压力可以为 $0.05-80\text{MPa}$,优选为 $0.1-40\text{MPa}$,更优选为 $0.1-20\text{MPa}$,更进一步优选为 $0.1-5\text{MPa}$,烃的浓度可以为1-30体积%,优选为1-10体积%,烃和氧气的摩尔比可以为 $(0.1-10):1$,优选为 $(0.2-5):1$,原料中除含有烃和氧气外,还可以含有其它以载气形式引入的平衡气体,其中载气可以含有氮气、零族元素气体(如氩气)、 CO_2 和水蒸气等中的至少一种。所述反应的持续时间可以根据接触的温度进行选择,可以用进料的气体的体积空速来表示反应的持续时间。一般地,进料的气体的体积空速可以为 $0.1-10000\text{h}^{-1}$,优选为 $1-6000\text{h}^{-1}$,更优选为 $5-5000\text{h}^{-1}$,进一步优选为 $10-4000\text{h}^{-1}$ 。

[0080] 以下通过实施例进一步详细说明本发明。以下实施例和对比例中,如未特别说明,所用到的试剂均为市售的分析纯试剂。其中,不含有氧元素碳纳米管的含碳量大于96重量%,灰分小于1.5重量%,比表面积为 $168\text{m}^2/\text{g}$,购自中国科学院成都有机化学有限公司。含有氧元素碳纳米管的含碳量大于95重量%,氧元素含量为1.1重量%,灰分小于1.2重量%,比表面积为 $211\text{m}^2/\text{g}$,购自中国科学院成都有机化学有限公司。石墨烯的含碳量大于99重量%,灰分小于0.8重量%,比表面积为 $627\text{m}^2/\text{g}$,购自中国科学院成都有机化学有限公司。

[0081] 以下实施例和对比例中,X射线光电子能谱分析在Thermo Scientific公司的ESCALab250型X射线光电子能谱仪上进行。激发源为单色化 $\text{Al K}\alpha$ X射线,能量为 1486.6eV ,功率为 150W 。窄扫描所用通透能为 30eV 。分析测试时的基础真空为 $6.5 \times 10^{-10}\text{mbar}$ 。电子结合能用单质碳的 C1s 峰(284.0eV)校正。相关数据处理在X射线光电子能谱仪自带的Thermo Advantage软件上进行,版本号为V5.926,在分析模块中采用业界熟知的灵敏度因子法进行定量等分析。

[0082] 以下实施例和对比例中,热重分析在TA5000热分析仪上进行,测试条件为空气气氛,升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,温度范围为 25°C 至 1000°C 。

[0083] 以下实施例和对比例中,采用美国Micromeritics公司的ASAP2000型N₂物理吸附仪测定比表面积。

[0084] 以下实施例和对比例中,采用配有能谱分析仪(部件)的扫描电镜(荷兰PHILIPS公司XL 30 ESEM型扫描电子显微镜)测定纳米碳材料(以碳纳米管为例)表面氮原子和氧原子以及金属原子的分布均匀性,具体测试方法为:用能谱分析仪沿长度在25-250nm的范围内的碳纳米管的长度方向进行扫描,分别确定氮原子和氧原子以及金属原子在该长度方向上的浓度(测定5个浓度),由同一纳米碳材料制成五个有效试样分别进行扫描电镜-能谱分析,每个试样取5个不同碳纳米管进行扫描,氮原子和氧原子以及金属原子各自得到25个浓度数据,计算相应氮原子和氧原子以及金属原子的变异系数。此处变异系数是指25个测量值的标准差与它们的平均数的百分比,即变异系数 $CV = (\text{标准差SD} / \text{平均值MN}) \times 100\%$ 。

[0085] 实施例1

[0086] 室温(25℃)下,将固体碳源(不含有氧元素的碳纳米管)、前驱体(四丙基氢氧化铵和氢氧化钠)和水搅拌混合2h,得到混合后的物料,其中,所述固体碳源中的碳元素与四丙基氢氧化铵中的氮元素的摩尔比为1:0.1,所述固体碳源与氢氧化钠的摩尔比为1:0.5,所述固体碳源与水的重量比为1:10;将上述得到的混合后的物料置于带有聚四氟乙烯内衬的密封高压反应釜中,于140℃在自生压力下水热处理24h,将水热处理后的物料中的固体过滤分离并进行干燥,干燥的温度为120℃,直至过滤分离得到的固体基本上保持恒重(干燥的时间为6h),得到干燥后的物料,然后将得到的干燥后的物料在330℃的焙烧温度下,在空气中焙烧2h,然后在430℃的焙烧温度下,在空气中焙烧2h,得到本实施例的碳基材料。

[0087] 实施例2

[0088] 室温(25℃)下,将固体碳源(不含有氧元素的碳纳米管)、前驱体(四甲基氢氧化铵和氢氧化钾)和水搅拌混合1h,得到混合后的物料,其中,所述固体碳源中的碳元素与四甲基氢氧化铵中的氮元素的摩尔比为1:0.05,所述固体碳源与氢氧化钾的摩尔比为1:0.01,所述固体碳源与水的重量比为1:5,将上述得到的混合后的物料置于带有聚四氟乙烯内衬的密封高压反应釜中,于180℃在自生压力下水热处理24h,将水热处理后的物料中的固体过滤分离并进行干燥,干燥的温度为120℃,直至过滤分离得到的固体基本上保持恒重(干燥的时间为6h),得到干燥后的物料,然后将得到的干燥后的物料在300℃的焙烧温度下,在空气中焙烧2h,然后在400℃的焙烧温度下,在空气中焙烧2h,得到本实施例的碳基材料。

[0089] 实施例3

[0090] 室温(25℃)下,将固体碳源(不含有氧元素的碳纳米管)、前驱体(四乙基氢氧化铵和氢氧化钙)和水搅拌混合3h,得到混合后的物料,其中,所述固体碳源中的碳元素与四乙基氢氧化铵中的氮元素的摩尔比为1:5,所述固体碳源与氢氧化钙的摩尔比为1:2,所述固体碳源与水的重量比为1:20;将上述得到的混合后的物料置于带有聚四氟乙烯内衬的密封高压反应釜中,于120℃在自生压力下水热处理48h,将水热处理后的物料中的固体过滤分离并进行干燥,干燥的温度为120℃,直至过滤分离得到的固体基本上保持恒重(干燥的时间为6h),得到干燥后的物料,然后将得到的干燥后的物料在350℃的焙烧温度下,在空气中焙烧2h,然后在450℃的焙烧温度下,在空气中焙烧2h,得到本实施例的碳基材料。

[0091] 实施例4

[0092] 室温(25℃)下,将固体碳源(不含有氧元素的碳纳米管)、前驱体(四丙基氢氧化铵

和氢氧化钠)和水搅拌混合5h,得到混合后的物料,其中,所述固体碳源中的碳元素与四丙基氢氧化铵中的氮元素的摩尔比为1:0.002,所述固体碳源与氢氧化钠的摩尔比为1:0.005,所述固体碳源与水的重量比为1:2;将上述得到的混合后的物料置于带有聚四氟乙烯内衬的密封高压反应釜中,于180℃在自生压力下水热处理12h,将水热处理后的物料中的固体过滤分离并进行干燥,干燥的温度为120℃,直至过滤分离得到的固体基本上保持恒重(干燥的时间为6h),得到干燥后的物料,然后将得到的干燥后的物料在330℃的焙烧温度下,在空气中焙烧2h,然后在380℃的焙烧温度下,在空气中焙烧2h,得到本实施例的碳基材料。

[0093] 实施例5

[0094] 室温(25℃)下,将固体碳源(不含有氧元素的碳纳米管)、前驱体(四丙基氢氧化铵和氢氧化钠)和水搅拌混合6h,得到混合后的物料,其中,所述固体碳源中的碳元素与四丙基氢氧化铵中的氮元素的摩尔比为1:50,所述固体碳源与氢氧化钠的摩尔比为1:10,所述固体碳源与水的重量比为1:100;将上述得到的混合后的物料置于带有聚四氟乙烯内衬的密封高压反应釜中,于150℃在自生压力下水热处理24h,将水热处理后的物料中的固体过滤分离并进行干燥,干燥的温度为120℃,直至过滤分离得到的固体基本上保持恒重(干燥的时间为6h),得到干燥后的物料,然后将得到的干燥后的物料在350℃的焙烧温度下,在空气中焙烧2h,然后在450℃的焙烧温度下,在空气中焙烧2h,得到本实施例的碳基材料。

[0095] 实施例6

[0096] 采用与实施例1的方法制备碳基材料,不同的是,水热处理的温度为105℃。

[0097] 实施例7

[0098] 采用与实施例1的方法制备碳基材料,不同的是,水热处理的温度为195℃。

[0099] 实施例8

[0100] 采用与实施例1的方法制备碳基材料,不同的是,将四丙基氢氧化铵替换为己二胺和正丁胺的等重量混合物,将氢氧化钠替换为碳酸钠。

[0101] 实施例9

[0102] 采用与实施例1的方法制备碳基材料,不同的是,将四丙基氢氧化铵替换为二乙醇胺和苯胺的等重量混合物,将氢氧化钠替换为碳酸氢钙。

[0103] 实施例10

[0104] 采用与实施例1的方法制备碳基材料,不同的是将碳纳米管替换为等重量的石墨烯。

[0105] 实施例11

[0106] 采用与实施例1的方法制备碳基材料,不同的是,得到的干燥后的物料在330℃的焙烧温度下,在空气中焙烧4h。

[0107] 实施例12

[0108] 采用与实施例1的方法制备碳基材料,不同的是,得到的干燥后的物料在430℃的焙烧温度下,在空气中焙烧4h。

[0109] 实施例13

[0110] 采用与实施例1的方法制备碳基材料,不同的是,得到的干燥后的物料在500℃的焙烧温度下,在空气中焙烧1h。

[0111] 实施例14

[0112] 采用与实施例1的方法制备碳基材料,不同的是,得到的干燥后的物料在210℃的焙烧温度下,在空气中焙烧4h。

[0113] 实施例15

[0114] 采用与实施例1的方法制备碳基材料,不同的是,固体碳源为含有氧元素的碳纳米管,焙烧在氩气中进行。

[0115] 实施例16

[0116] 采用与实施例1的方法制备碳基材料,不同的是,固体碳源为含有氧元素的碳纳米管,焙烧在空气中进行。

[0117] 实施例17

[0118] 采用与实施例1的方法制备碳基材料,不同的是,焙烧在氮气中进行。

[0119] 实施例18

[0120] 采用与实施例1的方法制备碳基材料,不同的是,所述前驱体还含有过氧化氢,其中四丙基氢氧化铵与过氧化氢的摩尔比为1:0.1。

[0121] 实施例19

[0122] 采用与实施例10的方法制备碳基材料,不同的是,所述前驱体还含有过氧化氢,其中四丙基氢氧化铵与过氧化氢的摩尔比为1:1。

[0123] 实施例20

[0124] 采用与实施例15的方法制备碳基材料,不同的是,所述前驱体还含有过氧化氢,其中四丙基氢氧化铵与过氧化氢的摩尔比为1:2。

[0125] 对比例1

[0126] 将固体碳源(不含有氧元素的碳纳米管)、前驱体(四丙基氢氧化铵和氢氧化钠)和水常温常压下混合12h,得到混合后的物料,其中,所述固体碳源中的碳元素与四丙基氢氧化铵中的氮元素的摩尔比为1:0.1,所述固体碳源与氢氧化钠的摩尔比为1:0.5,所述固体碳源与水的重量比为1:10;将上述得到的混合后的物料进行干燥,干燥的温度为120℃,直至过滤分离得到的固体基本上保持恒重(干燥的时间为6h),得到干燥后的物料,然后将得到的干燥后的物料在330℃的焙烧温度下,在空气中焙烧2h,然后在430℃的焙烧温度下,在空气中焙烧2h,将焙烧后的物料作为本对比例的碳基材料。

[0127] 对比例2

[0128] 室温(25℃)下,将固体碳源(不含有氧元素的碳纳米管)、前驱体(四丙基氢氧化铵和氢氧化钠)和水搅拌混合6h,得到混合后的物料,其中,所述固体碳源中的碳元素与四丙基氢氧化铵中的氮元素的摩尔比为1:0.1,所述固体碳源与氢氧化钠的摩尔比为1:0.5,将上述得到的混合后的物料置于带有聚四氟乙烯内衬的密封高压反应釜中,于140℃在自生压力下水热处理24小时,将水热处理后的物料中的固体过滤分离并进行干燥,干燥的温度为120℃,直至过滤分离得到的固体基本上保持恒重(干燥的时间为6h),得到干燥后的物料,然后将得到的干燥后的物料作为本对比例的碳基材料。

[0129] 测试实施例1

[0130] 参照文献(Jian Zhang et al., Science 322(2008), 73-77)中的方法或引用的方法,对实施例1-20和对比例1-2得到的碳基材料以及如上所述购买的含/不含有氧元素碳纳

米管进行元素分析和XPS图谱分析。其中,X射线光电子能谱中均为在300℃的温度下于氦气氛中处理3h后测定的。结果如表1所示。

[0131] 表1中,XPS图谱列的O1表示533.1-533.5eV范围内的峰确定的氧元素的量与531.8-532.2eV范围内的峰确定的氧元素的量的比值;O2表示由X射线光电子能谱中529.5-530.8eV范围内的峰确定的氧元素的量占526.0-535.0eV范围内的峰确定的氧元素的量的比例 $\times 100$ (百分比值)。XPS图谱列的C1表示283.8-284.2eV范围内的峰确定的碳元素的量与280.0-294.0eV范围内的峰确定的碳元素的量的比例 $\times 100$ (百分比值);C2表示286.2-286.6eV范围内的峰确定的碳元素的量与288.6-289.0eV范围内的峰确定的碳元素的量之和与280.0-294.0eV范围内的峰确定的碳元素的量 $\times 100$ (百分比值);C3指286.2-286.6eV范围内的峰确定的碳元素的量与288.6-289.0eV范围内的峰确定的碳元素的量的比值。XPS图谱列的N1指398.0-400.5eV范围内的峰确定的氮元素的量与395.0-405.0eV范围内的峰确定的氮元素的量的比值 $\times 100$ (百分比值);N2指400.6-401.5eV范围内的峰确定的氮元素的量与395.0-405.0eV范围内峰确定的氮元素的量的比值 $\times 100$ (百分比值)。W表示 $W_{500}/W_{800} \times 100$ (百分比值)。元素组成列的C、N、O和M分别表示碳、氮、氧和金属的元素组成。CV表示过X光微区元素分析时,该碳基材料的表面的面积相同的不同X光微区中,氮元素和氧元素以及金属元素的含量的变异系数,其中CV列的M表示金属元素含量的变异系数。

[0132] 表1

[0133]

碳基材料	元素组成（重量%）				XPS 图谱								W	CV（%）		
	O	C	N	M	O1	O2	C1	C2	C3	N1	N2	N		O	M	
实施例 1	5.2	89.9	3.3	1.6	2.8	6.4	86	9.5	1.2	69	31	24	3.1	4.3	8.5	
实施例 2	3.2	93.8	1.2	1.8	1.3	7.8	89	6.2	1.6	61	39	22	8.6	4.9	10.2	
实施例 3	7.9	85.9	5.9	0.3	4.8	3.1	78	14.6	0.7	74	26	19	5.7	3.6	9.6	
实施例 4	0.6	91.4	0.1	7.8	1.1	9.8	65	19.5	0.3	85	15	33	19.2	16.3	16.1	
实施例 5	18.8	65.5	15.6	0.05	9.2	1.0	97	2.3	1.9	51	49	4	18.5	17.9	19.6	
实施例 6	1.5	93.9	0.6	3.9	1.0	9.4	72	2.1	1.8	72	28	30	7.8	9.4	7.0	
实施例 7	8.8	83.3	7.8	0.1	7.7	1.2	93	6.9	0.4	53	47	3	6.6	8.4	15.7	
实施例 8	4.6	87.2	4.5	3.7	2.9	6.1	87	8.9	1.1	70	30	18	3.9	5.4	6.1	
实施例 9	5.6	88.7	2.8	2.9	1.4	8.0	82	7.9	0.9	66	34	21	9.1	3.8	4.2	
实施例 10	6.5	84.8	5.6	3.1	5.2	4.7	76	6.8	0.7	74	26	32	1.4	2.4	7.6	
实施例 11	4.7	92.4	1.7	1.2	4.7	5.1	87	9.5	1.4	71	29	14	7.3	7.9	2.5	
实施例 12	5.1	87.5	4.1	3.3	3.9	6.9	81	5.7	0.8	62	38	26	6.8	6.1	3.7	
实施例 13	1.8	92.4	0.1	5.5	9.8	9.6	73	19.1	0.5	52	48	13	17.9	17.2	18.1	
实施例 14	15.6	76.6	5.1	2.7	1.1	1.9	92	2.2	2.0	73	27	19	18.4	19.6	16.9	
实施例 15	7.2	86.1	4.3	2.4	1.8	3.3	83	5.9	0.6	65	35	36	5.5	3.6	4.4	
实施例 16	3.7	92.1	2.6	1.6	2.2	7.6	79	9.8	1.3	75	25	10	1.0	5.1	6.0	
实施例 17	7.4	85.4	5.8	1.4	4.5	3.7	80	11.6	1.7	71	29	28	2.7	4.4	4.6	
实施例 18	7.3	88.5	1.3	2.9	2.1	4.3	81	10.9	1.0	73	27	12	3.4	7.5	1.1	
实施例 19	7.1	89.5	1.5	1.9	1.8	5.6	89	10.3	1.2	69	31	21	7.5	2.8	7.3	
实施例 20	7.6	86.3	3.5	2.6	2.2	6.4	78	11.9	0.7	63	37	11	8.1	1.8	5.0	
对比例 1	1.8	97.5	0.2	0.5	0.7	0.9	97	1.8	1.2	43	57	17	31.4	28.5	36.2	
对比例 2	7.5	87.4	3.6	1.5	0.6	5.5	82	12.9	0.8	36	64	25	29.6	23.6	25.0	
未处理不含氧碳纳米管	-	>99	-	-	-	-	>98	-	-	-	-	18	-	-	-	
未处理的含氧碳纳米管	1.1	>98	-	-	0.6	-	>97	0.8	2.4	-	-	24	-	18.1	-	

[0134] 根据表1中实施例1-20和对比例1-2的分析测试数据可以看出,可能由于进行了水热和焙烧,使得碳基材料的XPS图谱中,533.1-533.5eV范围内的峰确定的氧元素的量与531.8-532.2eV范围内的峰确定的氧元素的量的比值在1-10的范围内;由529.5-530.8eV范围内的峰确定的氧元素的量占526.0-535.0eV范围内的峰确定的氧元素的量的比例在0.01-0.1的范围内;398.0-400.5eV范围内的峰确定的氮元素的量与395.0-405.0eV范围内的峰确定的氮元素的量的比值在0.5-0.85的范围内;400.6-401.5eV范围内的峰确定的氮元素的量与395.0-405.0eV范围内的峰确定的氮元素的量的比值在0.15-0.5的范围内;283.8-284.2eV范围内的峰确定的碳元素的量与280.0-294.0eV范围内的峰确定的碳元素的量的比值在0.6-1的范围内;286.2-286.6eV范围内的峰确定的碳元素的量与288.6-289.0eV范围内的峰确定的碳元素的量之和与280.0-294.0eV范围内的峰确定的碳元素的量的比值在0.02-0.2的范围内;286.2-286.6eV范围内的峰确定的碳元素的量与288.6-289.0eV范围内的峰确定的碳元素的量的比值在0.3-2的范围内; W_{500}/W_{800} 为0.02-0.5;面积相同的不同X光微区中,氮元素和氧元素以及金属元素的含量的变异系数在20%以下。

[0135] 测试实施例2

[0136] 分别将0.25g的实施例1-20和对比例1-2得到的碳基材料和如上所述购买的含有

氧元素碳纳米管以及不含有氧元素碳纳米管作为催化剂,装填到通用型固定床微型石英管反应器中,微型石英管反应器两端封有石英砂,在常压和420℃条件下,将物料(丁烷的体积浓度为1.98%,丁烷和氧气摩尔比2:3,平衡气为氮气)总体积空速为1000h⁻¹下进行反应,反应8h后按照文献(Jian Zhang et al., Science 322(2008)73-77)中的方法,测定丁烷转化率、丁二烯选择性和总烯烃选择性,结果列于表2中。

[0137] 表2

[0138]

碳基材料	催化性能		
	丁烷转化率%	丁二烯选择性%	总烯烃选择性%
实施例 1	31.4	25.8	41.8
实施例 2	30.5	24.9	40.5
实施例 3	28.7	25.5	38.4
实施例 4	17.6	14.7	22.8
实施例 5	18.9	7.6	18.9
实施例 6	20.1	8.2	17.7
实施例 7	21.6	13.5	23.2
实施例 8	27.2	20.3	33.5
实施例 9	28.8	22.1	39.4
实施例 10	33.2	25.4	34.6
实施例 11	28.4	23.2	35.8
实施例 12	30.9	24.3	37.4
实施例 13	20.2	8.5	18.6
实施例 14	18.6	9.1	23.6
实施例 15	28.9	19.9	34.8
实施例 16	32.1	26.1	42.5
实施例 17	22.4	16.4	25.7
实施例 18	38.2	28.8	49.4
实施例 19	40.5	26.7	45.9
实施例 20	37.5	27.2	47.3
对比例 1	12.2	7.4	15.7
对比例 2	14.6	11.3	16.5
未处理的不含氧碳纳米管	6.4	6.1	10.9
未处理的含氧碳纳米管	9.1	7.5	13.4

[0139] 根据表2的数据,可以发现,本发明得到的碳基材料作为催化剂能够同时提高烃氧化脱氢制备烯烃的选择性和转化率。在优选碳基材料含有80-98重量%的碳元素、0.5-8重量%的氮元素、1-10重量%的氧元素和0.1-4重量%的金属元素,该碳基材料的X射线光电子能谱中,533.1-533.5eV范围内的峰确定的氧元素的量与531.8-532.2eV范围内的峰确定的氧元素的量的比值在1.2-5的范围内的情况下,能够进一步同时提高烃氧化脱氢制备烯烃的选择性和转化率。并且,在优选水热处理的温度为120-180℃和焙烧温度为300-450℃的情况下,能够进一步同时提高氧化脱氢制备烯烃的选择性和转化率。同时,前驱体中含有过氧化氢时,可以进一步提高转化率和烯烃的选择性。

[0140] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中

的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0141] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合,为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0142] 此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。