



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90102236.5

[51] Int.Cl⁵

C04B 35/56

[43] 公开日 1990年11月14日

[22] 申请日 90.3.28

[30] 优先权

[32] 89.3.28 [33] FR [31] 8904433

[32] 89.10.29 [33] FR [31] 8914084

[32] 89.12.19 [33] FR [31] 8917538

[71] 申请人 皮奇尼电冶公司

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 马克-杰克斯·里道克思

简-路易斯·古乐 从·发-虎

索菲·玛琳

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 黄革生

B01J 23/00 B01J 27/22 B01J 21/18

F01N 3/10

说明书页数: 34

附图页数: 1

[54] 发明名称 高比表面重金属碳化物的制备

[57] 摘要

本发明涉及高比表面重金属碳化物制法,其特征
在于,将所述重金属气态化合物与表面至少为
200m²/g的可反应碳于900-1400℃下进行反应。

权 利 要 求 书

1. 制备高比表面重金属碳化物的方法, 其特征在于: 将所述重金属气态化合物与比表面至少为 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 的可反应碳于 $900-1400^\circ\text{C}$ 温度下进行反应。

2. 根据权利要求1的方法, 其特征在于, 所述气态化合物是氧化物与碘化物。

3. 根据权利要求1与2之任何一个权利要求的方法, 其特征在于, 这些金属是过渡金属(元素周期表第4、5、6周期的3b、4b、5b、6b、7b与8族)、稀土或镧系元素。

4. 根据权利要求3的方法, 其特征在于, 重金属选自于W、Mo、Re、V、Nb元素中至少一种元素。

5. 根据权利要求1至4中任何一个权利要求的方法, 其特征在于, 可反应碳是呈粉末状或粘结粉末状的活性碳。

6. 根据权利要求1至5中任何一个权利要求的方法, 其特征在于, 温度是 $1000-1250^\circ\text{C}$ 。

7. 根据权利要求1至6中任何一个权利要求的方法, 其特征在于, 其反应是在压力低于13百帕(10 mmHg)下进行的。

8. 根据权利要求1至7中任何一个权利要求的方法, 其特征在于, 其可反应碳预先掺杂了如Ce、Th、U、Zr、镧系元素……之类的金属元素。

9. 根据权利要求1至8中任何一个权利要求的方法, 其特征在于, 使用的可反应碳与制得的碳化物化学计算量相比为摩尔比高于3。

10. 根据权利要求1至9中任何一个权利要求的方法, 其特征在于, 为了使气态化合物与可反应碳反应, 在一层重金属固体化合物上

放一层颗粒状的可反应的碳层或可反应碳片。

1 1。根据权利要求 1 至 9 中任何一个权利要求的方法，其特征在于，为了使气态化合物与可反应碳反应，预先将所述固态化合物与碳粉粗略混合。

1 2。根据权利要求 1 至 1 1 中任何一个权利要求的方法，其特征在于，使所述气体化合物部分反应，以便制得混合碳化物而限制碳向碳化物的转化率，中间产物含有一个可反应碳核和高比表面金属碳化物的外层。

1 3。根据权利要求 1 2 的方法，其特征在于，限制将碳向碳化物的转化率值低于 4 0 %，最好是 1 0 — 2 0 %。

1 4。根据权利要求 1 2 或 1 3 中任何一个权利要求的方法，其特征在于，限制气态化合物与可反应碳的反应时间和 / 或限制与所述碳反应的气态化合物的量。

1 5。根据权利要求 1 2 至 1 4 中任何一个权利要求的方法，其特征在于，然后在温度最好为 1 1 0 0 — 1 4 0 0 °C，有气态 SiO 的条件处理所述中间产物，以便将所述中间产物的核转化成硅的碳化物。

1 6。根据权利要求 1 2 至 1 4 中任何一个权利要求的方法，其特征在于，然后根据权利要求 1 至 1 1 中的任何一个权利要求，于温度 9 0 0 — 1 4 0 0 °C，最好是 1 0 0 0 — 1 2 5 0 °C，用一种与制备所述外层所使用的化合物不同的重金属气态化合物处理所述中间产物，以便使所述中间产物核转化成重金属碳化物。

1 7。根据权利要求 1 至 1 6 中任何一个权利要求的方法，其特征在于，用第 8 族至少一种金属的可溶盐的足够稀溶液浸渍高比表面

的所述碳化物或混合碳化物，以制备浸渍的碳化物含少量金属，干燥所述浸渍的碳化物，然后在氢与气态碳氢化合物的气流下进行高温处理，以便改善所述碳化物表面的催化活性。

18. 根据权利要求17的方法，其特征在于，第8产物的一种或多种金属是Pt、Pd、Rh、Ir、Co、Ni、Fe。

19. 根据权利要求18的方法，其特征在于，在Pt的情况下，碳化物吸留的Pt量，与总碳化物相比，以Pt重量计，至多约0.05%，最好超过0.001%。

20. 根据权利要求17至19中任何一个权利要求的方法，其特征在于，在至少500℃的高温下，用含1—50%（体积）碳氢化合物的H₂—气态碳氢化合物混合物过量热处理，其特征还在于，在除去反应副产物水之后将过量的所述混合物循环。

21. 根据权利要求17至20中任何一个权利要求的方法，其特征在于，碳氢化合物是诸如戊烷之类的脂肪碳基化合物。

22. 根据权利要求17至21中任何一个权利要求的方法，其特征在于，进行最后一道工序的处理是由让氢气流在高温下通过催化剂达1—20小时，处理可能在接近350—500℃真空下进行1—3小时。

23. 根据权利要求1至22中任何一个权利要求的方法，其特征在于，所述高比表面碳化物或混合碳化物部分是氮化物或氧化物。

24. 根据权利要求12至14中任何一个权利要求所得到的混合碳化物，其特征在于，它包括高比表面金属碳化物的外层与可反应碳核。

25. 根据权利要求15或16中任何一个权利要求所制得的混

合碳化物，其特征在于，它包括重金属碳化物的外层与硅或不同的重金属碳化物核。

2 6. 根据权利要求 2 5 的混合碳化物，其特征在于，其外层是钼的碳化物，核是硅的碳化物，其特征还在于，所述层包括 Mo 的碳化物。

2 7. 根据权利要求 1 至 2 3 中任何一个权利要求所制得的碳化物。

2 8. 根据权利要求 2 7 的碳化物，其特征在于，它的比表面高于 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

2 9. 根据权利要求 2 8 的碳化物，其特征在于，这是比表面高于 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 的六方 Mo_2C 碳化物。

3 0. 根据权利要求 2 8 的碳化物，其特征在于，这是比表面高于 $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 的六方 WC 碳化物。

3 1. 用权利要求 1 至 2 3 中任何一个权利要求的方法制得高比表面的碳化物或混合碳化物应用于高温化学催化法、石油化学，或在催化排放气容器中作催化剂载体或催化剂。

3 2. 根据权利要求 3 1 碳化物或混合碳化物在催化排放气容器中的应用在于，应用所述碳化物作为温度高于约 200°C 内燃机排放气转化反应的催化剂。

3 3. 根据权利要求 3 0 或 3 1 中任何一个权利要求的应用，其特征在于，碳化物是 Mo_2C 或 WC 。

3 4. 根据权利要求 3 1 至 3 3 中任何一个权利要求的应用，其特征在于，碳化物是具有核和不同外层的混合碳化物。

3 5. 根据权利要求 3 4 的应用，其特征在于核是高比表面 SiC 或可反应的碳。

高比表面重金属碳化物的制备

本发明涉及制备即使在高温也具有稳定的高比表面金属碳化物，以及尤其是在化学反应中用作催化剂的情况下所述表面的活化。

高温催化特别用于石油化学（如重整……）催化排放气容器或所有其他高温化学反应。

值得注意的是，一方面要在尽可能高的温度下进行催化反应，另一方面，为了反复使用，要能经济地再生有载体的催化剂或无载体的催化剂。为了这种应用，催化剂和/或其载体在高温下不受到破坏是非常必要的。基于这种看法，大比表面的氧化铝是不能令人满意的。这就是为什么申请人已经制定沉积催化剂元素的高比表面硅的碳化物掺杂或未掺杂催化剂载体的制备方法的原因（EP 88—420352—2）。申请人继续研究，力求制得高比表面（可超过 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ）的金属碳化物，如 Mo 、 W 、 Re 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Ti ……。这些碳化物作为高温催化剂载体同样具有很大的意义；然而，与象 Si 之类的非金属元素相反，它们作为催化剂载体具有催化性质，或者可能增强或改变沉积在它上面的催化活性相的（如 Pt ）的性质。很显然，具有这种表面的碳化物粉末还可能有其他方面的应用，如用简单的方法制得具有新性质的烧结件。

已知道（*Journal of Catalysis* Vol. 106 P. 125—133, 1987）一种制取比表面不超过 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 碳化物 Mo_2C 的方法，它是固体氧化物 MoO_3 与 $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ 气体混合物按照一定的反应顺序，在应保持 H_2/CH_4 比值的温度下制得的，其反应需要特别注意，避免生成聚合碳，这种聚合碳是催化剂

的毒物，可能因特殊处理受到破坏。另外，这种方法相当复杂，不适于工业生产无污染的产品。

另外，文献 (Journal of Catalysis, vol. 112, P. 44—53, 1988) 一方面指出需要有比表面大于 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 的碳化物 Mo_2C ，另一方面提出一种只制取其比表面超过 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 的碳化物 $d-\text{MoC}_{1-x}$ 的方法。这种方法和前面所述的方法一样都比较复杂，这是因为它要经过一个制取氮化物的中间步骤，然后氮化物同样按一定的反应顺序在一定温度下转化成碳化物。

面对这许多困难，申请人研究制定了一种简便实用的方法，生产（大规模）具有高比表面的金属碳化物，即至少超过 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ ，或比较好超过 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ，一般来说更好则超过 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ ，这种碳化物可以是颗粒或模制件。

另一个目的是提供重金属碳化物，它最好用于或者催化剂载体，或者直接使用的或沉积在载体上使用的催化剂；这些碳化物同样有可能用于其他方面，例如烧结。

另一个目的是制取高比表面的重金属混合碳化物，在催化使用它们时，这些重金属混合物具有很多的优点。还可以制得模制件或颗粒，其核的化学性质与所述模制件或颗粒周围的化学性质不同。这样，这些碳化物可以同时起着催化剂载体与活性催化剂的作用。

本发明是制取高比表面重金属碳化物的方法，其特征在于，所述重金属气态化合物与比表面至少为 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 的可反应的碳于 $900-1400^\circ\text{C}$ 温度下进行反应。

本发明特别适用于制取大颗粒或模制件，使碳转化成碳化物，其厚度可达 2 mm 。

本发明的金属最好是过渡金属（第4、5、6周期的3d、4d、5d、6d、7d或8族）、稀土（镧系元素）和锕系元素。

另外，所述金属显然至少在该反应的温度与压力下是挥发性的化合物。在这些化合物中，最好选择氧化物或碘化物，然而其他化合物也可使用，例如，氯化物、氟化物或某些可升华的有机金属络合物……。在具有这种特性的金属中，还要特别考虑这些金属碳化物的催化作用，这些金属如Mo、W、Re、V、Nb、还有Ta、Ti、Cr、Ni。

该方法在于气态金属化合物与大比表面的可反应碳进行反应。

重要的是，气体金属化合物直接作用于高比表面的可反应的碳，以保持所生成的碳化物具有所述的高比表面，并且具有催化应用所必需的表面性质。

往往为了分离的方便，在反应容器中起初一侧是金属化合物，另一侧是可反应的碳，这样在热处理时，气体金属化合物与可反应的碳反应。这样可在反应器中加入一层固体金属化合物，可能的话盖上一层碳毡，然后在化合物层上或碳毡上直接放一个或多个可反应碳的模制件或一层可反应碳粒，然后在固体化合物可变成气体并能与碳反应的条件下来热处理。

比较有利的是，挥发性的化合物尽可能靠近可反应碳进行气化，以便很快进行反应接触。然而，气流也可以在分隔的蒸发区产生。

在某些情况下，一般因金属化学性质所决定，同样可以让金属化合物与可反应碳大致或粗略混合在开始就进行接触。

该反应的温度是900—1400℃。然而在尽可能低的温度进行反应比较有利，但务必保证反应速度足够高，这样最好在1000

—1250℃进行反应。对于大多数碳化物来说，尤其是铟和钨的碳化物，超出这个温度范围，可看到所得碳化物的比表面显著变坏。

该反应通常在低于13百帕（10 mmHg）减压下进行。重要的是气态金属化合物的分压尽可能高，剩余的压力主要归于由该反应产生的CO。

参加反应的可反应碳的BET比表面应至少200 m²/g，它可以粉状末或模制件使用，例如由粉末粘结或树脂挤压而后碳化预制。

可以使用各种活性碳，尤其是石墨、木炭、烟黑，但最好使用颗粒或粘结的活性碳，它是由例如植物纤维或树脂分解得到的。

所述碳可掺杂金属元素，如Co、Ti、U、Zr、Hf、铜系元素……，使用本发明制备重金属碳化物的方法中预先热处理可分解的可溶化合物（如乙酰丙酮化物、硝酸盐……）溶液（含水的或其他溶液）浸渍。作这种掺杂处理时，碳的比表面有点降低，但一般来说其比表面仍高于200 m²/g，并且转成本发明的重金属碳化物的转化率，根据掺杂元素其都可能显著增加。掺杂剂量按金属重量计为4—10%。

这种掺杂剂还可能引起本发明碳化物的电子结构的变动，并赋予它新的催化性质。

与生成重金属碳化物的反应的化学计算量相比，可反应碳的量应当过量，其反应为：碳+金属氧化物→一氧化碳+金属碳化物。

一般地，摩尔过量至少超过所述化学计算量的3倍，最好为5倍，这可由下例予以说明：在制备Ni₃C与WC的情况下，其C/M（M表示金属）摩尔比分别为3/1与5/1。如果过量低于下限，金属相的出现可能明显降低所制得碳化物的比表面。同样地，如果使

用的温度在所述范围的下部，应注意增加碳的过量（比例 C/M ）以避免出现金属相。

活性碳的转化率最好是 40—100%，但接近 70% 更可取，其碳化物的纯度极好（无金属），机械强度有很大改善

本发明可采用不同的方式实施。一般都是在石英坩埚中进行，该坩埚由简单配置的碳毡盖封闭，石墨坩埚可放在石英容器（如管）中，石英容器在内部用碳毡盖住再用碳毡盖封住；所述管处于加热设备中，并整个都放在冷却密封的容器中，其内部可抽真空。

在这种坩埚中可加入可反应碳粉（预先掺杂或未掺杂）与重金属固体化合物的混合物，在抽真空后，加热达到所选定的反应温度，在这一温度所述化合物应是气体，维持其温度达到完成碳化反应的时间通常为 1—7 小时。同样可以先加一层固体化合物，然后用一层可反应的碳盖住该固体化合物，或用粘结的活性模制件盖住其固体化合物，再抽真空之后如前述进行加热。

碳毡可以放在碳与化合物之间。

还可以在反应温度的不同温度使挥发化合物气化。为此，待挥发的固体化合物可放在坩埚的底部，碳放在碳毡之上，其碳毡借助横档与所述化合物隔一段距离，例如借助加热密度或不同的加热绕组等…使下部与上部加热造成温差。

本发明的方法还可以制得比表面不仅超过 $100\text{ m}^2/\text{g}$ （如已经叙述的那样），而且容易超过 $200\text{ m}^2/\text{g}$ ，甚至超过 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 的碳化物。这些产物可大量制得，容易控制，甚至开始时反应物不是放在一起的或混合不均匀的，这些产物也都是非常均匀的。还可以直接用作活性催化剂（掺杂或未掺杂），它可再生，而且同样可以用作

催化剂载体。

根据第一个优选方案，本发明同样可以制得高比表面的混合碳化物。对于混合碳化物可理解为模制品、颗粒……，其中有一个核，该核由不同性质的一个或多个外层相继包裹；其核可以是反应碳（如前面所述），也可以是其他高比表面的物质。这种物质可以是本发明的金属碳化物，或EP 88—4 203 52—2的碳化硅，或诸如二氧化硅、氧化铝之类的所有其他氧化物载体，这一外层或这些外层是本发明的高比表面金属碳化物，这种碳化物与核的碳化物不相同，层与层的碳化物也不相同。这样，其核可起催化剂载体的作用，其催化剂是由本发明的金属碳化物组成外层的；这个优选方案可限制昂贵的气态金属化合物的消耗，同时又保持所制得混合碳化物的催化性质，而且还能较好地改变机械性能。

这种优选方案的第一个实例是由气态重金属化合物与比表面至少为 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 的可反应碳，在温度 $900-1400^\circ\text{C}$ 下进行部分反应，限制其碳向金属碳化物的转化率，所述的碳达到部分转化。一般限制转化率低于40%，最好在约10—20%之间；还可以制得碳化物—碳的中间化合物（同样称之混合碳化物），它包含有本发明的高比表面重金属碳化物的外层，其外层包裹一个可反应碳的核。

这种碳化物—碳化合物构型可具有强化的机械性能，在金属碳化物本身的机械特性不如可反应碳的机械特性的情况下便是如此。

为了限制可反应碳的转化率，可以减少反应中所使用气态化合物的量，或者可以限制所述反应的时间，可以取其一种方法，也可两种方法联合使用。为了避免生成作为杂质的金属，其他操作条件以及产品特性均与上述的情况相同。

例如，为了提高这些碳化物—碳化合物的强度，所述优先方案的第二个实例表明，在新的步骤中，通过与所述金属或非金属碳化物反应，可使碳核转化成不同的金属或非金属碳化物。

在这种新的步骤中，较有利的是用 EP 88—4 203 51—2 的方法将核转化成 β SiC，在该方法中生成 SiO 蒸汽，然后让 SiO 蒸汽与可反应碳接触以转化成 SiC，即前面所制得的碳化物—碳化合物，接触温度为 $1100—1400^{\circ}\text{C}$ 。

在这种情况下，根据本发明制得呈颗粒或片状的混合碳化物，它包含大比表面重金属碳化物的外层和硅的碳化物的核（通常具有大比表面），所述混合碳化物具有特别优良的强度。

在外层是钼的碳化物的情况下，同样可以看到它具有钼的硅化物的优点。

但是，同样在所述的新步骤中，由上述的本发明方法可制得其他重金属的碳化物。在这种情况下，所制得的混合碳化物包含两种不同的重金属碳化物，这种重金属碳化物一方面由外层，另一方面由核组成，以便满足某些特殊的应用。

用作将碳核转化成碳化物的金属及其化合物可选自用作制得外层的相同类中，即一方面是过渡金属（元素周期表第 4、5、6 周期的 3b、4b、5b、6b、7b 与 8 族），稀土或锕系元素，另一方面是氧化物或碘化物。

这些碳化物—碳化合物或混合碳化物，尤其是具有 SiC 核的这些化合物（具有高的比表面和良好的强度）特别适用于催化剂载体，甚至直接用作催化剂，尤其石油化学（重整、裂解、氧化等……）催化排气容器等的高温化学反应中的应用。

另外，根据第二种优选方案，申请人强调，在制备高比表面重金属碳化物（混合的或非混合的）之后，可在空气中对该碳化物处理可导致所述碳化物表面的改变。

这种现象主要随可氧化的碳化物一起出现，并导致严重影响碳化物催化活性的表面氧化物的存在。那么重要的是除去这些氧化物；应该在原处进行这样的操作，即将大比表面的碳化物放到利用作催化剂的地方之后，除去氧化物就不再让所述催化剂与空气或氧化性气氛接触。

为了除去氧化物，人们都知道用氢于 800°C 进行还原；然而，这种作法一方面不能完全还原氧化物，另一方面生成金属使得碳化物催化剂的比活度不再生；所得的催化剂具有不同的选择性与较低的产率。

还可以使用于 700°C 的氢—碳氢化合物（如戊烷）混合物；这是常规制备碳化物的方法；在这种情况下，可很好地制得碳化物，而且还沉积聚合碳，其聚合碳使催化剂中毒。这种沉积碳只于 600°C 氢气中处理才部分除去，这是一种永久性严重中毒；例如，使用 WC 其永久中毒相当严重，而使用 Mo_2C 则稍微好些， Mo_2C 催化这种除去沉积碳的作用，生成碳氢化合物。

面对这些问题，根据所述的第二个优选方案，申请人找到一种可改善复合催化剂表面的催化活性的方法，这种高比表面重金属碳化物复合催化剂因氧化物膜而受到损坏。所述碳化物或者是简单的碳化物，或者是上述混合碳化物的组合。该方法的特征在于，将所述的碳化物浸渍第8族中至少一种金属（如 Pt 、 Pd 、 Rh 、 Co ……）盐的足够稀的溶液，使浸渍的碳化物含很少量的所述金属，使浸渍的碳化

物干燥，再在氢与气态碳氢化合物的气流中进行高温处理。

完成本方法最好有一道最后处理工序，该工序是在高温下让 H_2 气流通过这样制得的催化剂，一般来说其温度是 $300-700^{\circ}C$ ，最好是 $400-600^{\circ}C$ ，时间约 $1-20$ 小时，中间的温度可能是一个或多个阶梯。这种处理同样可以有在近 $350-500^{\circ}C$ 真空下预先放置 $1-3$ 小时。

这种改进尤其在于除去氧化物或氧碳化物层，在合成之后将催化剂置于空气中时，其氧化物或氧碳化物层可能暂时地使碳化物表面钝化，并且没有生成大量的聚合碳。

在 Pt 的情况下，浸渍的碳化物所保留的 Pt 量是特别重要的，应予以限制。其量以与所处理的碳化物总质量相比的重量百分数计算。一般使用含量至多约 0.05% 就足够了，最好超过 0.001% 。在氧化铝载体上或为了制得重金属碳化物经常使用含量为 0.25% ，这对本发明的范围则是不恰当的，因为催化剂的活性是 Pt 的活性而不是碳化物的活性。

可用加热能除去的任何溶剂制得第8族所述金属盐溶液，这些溶剂如水、醇、其他能充分挥发的有机溶剂……。同样地，选择一种在这些溶剂中的一种溶剂中可溶解的金属化合物就足够了，在高温处理后，这种溶剂不留下固体残渣而是留下金属。

一般是在空气中进行干燥，然后在通常温度为 $120-140^{\circ}C$ 的烘箱中进行干燥。

H_2 —碳氢化合物混合物可以是任何比例，只要使用必需量的组成元素以还原与碳化氧化物膜。一般使用的碳氢化合物比例为 $1-50\%$ （体积）。较为有利的是使用过量的这种混合物，并在反应过

程中的付产物水除去（如用冷凝法除去）之后使该过量混合物循环。

碳氢化合物最好是脂肪族的，例如戊烷，或碳氢化合物混合物。

高温处理一般温度超过 500°C 或最好 700°C 。通常在大气压下操作是比较简单，使用其他压力也是可能的。

所述的第二种优选方案也可制得以重金属碳化物为主要成分的催化剂，其碳化物的异构化产率高于 Pt 的经典催化剂的异构化产率，其 Pt 经典催化剂如由在相同的温度条件下所使用的氧化铝载体铂为 0.25% 组成。重要的是注意这种选择性是应有的，并且是这样制得的碳化物所固有的，总的来说与 Pt 的选择性不同。尤其使用钨的碳化物，在某些条件下可使重要的芳构化扩展，这是取得成功的有利办法。

在催化剂使用无效之后，最好在 600°C 氢气下处理进行再生，这种再生与传统的氧化性的再生作用相距较远，尤其在工业上实施简单得多。

本发明的催化剂与催化剂载体可用于所有高温化学反应，尤其是用于石油化学（裂解、重整……）或内燃机催化排放气容器中。

本发明高比表面重金属碳化物用于催化转化内燃机排放气是特别有意义的。尤其是汽车的排放气，使用所述的碳化物，在温度高于 200°C ，而较好地 350°C 或以上是有有效的。

对于这方面的应用，这些碳化物用作催化剂，可将排放气完全转化： NO_x 转化成氮，一氧化碳转化成二氧化碳，碳氢化合物转化成 CO_2 与水。

简单的碳化物，尤其是 Mo_2C 、 WC ……可作为重金属碳化物使用，而且混合的碳化物，特别是含有 SiC 核的，或由高比表面重

金属碳化物（如 Mo_2C 、 WC ……之类）包裹的可反应碳为核的这些混合碳化物同样都可以用作重金属碳化物。

对于在金属碳化物催化剂存在下进行转化反应来说，让上述第二实例的所述碳化物表面进行活化是比较有利的。

应注意到这种活化实质上包括用元素周期表第 8 族金属盐的稀溶液浸渍金属碳化物（尤其是 Pt ），干燥、在 H_2 与气体碳氢化合物中高温热处理，并可能在 H_2 中于高温下作最后的处理；其热处理一般是在安装到要进行催化转化反应的地方之后才实施。

用氮化剂或部分氧化剂改变本发明碳化物的活性表面同样可以是比较有利的，这样制得的掺杂氮化物和氧化物的碳化物可能具有特殊的催化性质。

本发明的比表面非常大的碳化物作载体或催化剂使用之后，可如已经叙述的那样如在氢中热处理进行简单再生。

这些高比表面的碳化物还可以在诸如碳化物烧结、碳化物表面涂层等方面有许多新的应用。

实 例

实例 1

本实例根据反应： 2MoO_3 （蒸汽）+ C （固体） $\rightarrow \text{Mo}_2\text{C} + 3\text{CO}$ 制备高比表面的钼的碳化物。

在第一组试验，制备由粒度 $0.2 - 0.5\text{ mm}$ 、比表面约 $1150\text{ m}^2/\text{g}$ 的活性碳与固体氧化物粉末 MoO_3 组成的粗略混合的混合物。

如前面所述那样把这种混合物加入石墨反应器中，该容器在加热前抽真空到 0.13 百帕（ 0.1 mmHg ）。主要的操作条件与用 BET 法测定得到的比表面结果一同汇集于表 1：

表 1

试验	加入碳量 g	加入 MgO_2 量 g	反应温度 $^{\circ}\text{C}$	时 间 小 时	C/Mg 摩尔	碳化物 比表面 m^2/g	碳的转化 (包括 CO) %	回收量 g
4	1.058	2.169	1155	3 h 30	6/1	213	50%	1.716
5	1.144	2.614	1140	3 h 30	5/1	191	64%	2.033
7	1.141	3.646	1160	3 h 30	4/1	89	76%	2.588
8	1.203	4.734	1155	3 h 30	3/1	40	100%	2.854
9	1.213	7.278	1155	3 h 30	2/1	2	100%	2.918

实验9说明当碳过量不足时，得不到高的比表面。

由生成的CO计算出相应的碳与初始的碳相比计算出转化率。

所有产品外观都很均匀。

制得的主要产品是六方 Mo_2C ，有时有微量的立方 Mo_2C 、 γMoC 和/或金属。

另外，在试验4和5；制得的六方 Mo_2C 碳化物比表面超过 $100\text{ m}^2/\text{g}$ ，试验4超过 $200\text{ m}^2/\text{g}$ ，尽管实验7和8的比表面应该高，但看到它比实验4和5的比表面明显低。这是由于有相当大量的金属相，说明使用过量较多的碳是很有意义的。

试验目的在于试验反应温度的影响。根据相同的方法进行第二组试验，它们都汇总在表2。

在这些试验中，所制得的产品与前一样：六方 Mo_2C ，有时有微量的立方 Mo_2C ， γMoC 和/或Mo金属。

人们可以看到，其他所有情况相同，温度最低，所得到的比表面最大。

第三组试验目的在于试验反应时间的影响，在开始用碳毡将活性碳颗粒与 MoO_3 固体粉末分隔开来实验。其他反应参数与前面的相同。其结果汇于表3。

表 2

试验	加入的碳量 g	加入的 MoO_3 量 g	反应温度 °C	时间 小时	C / Mo 摩尔	碳化物的 比表面 m^2/g	碳的转化 (包括 CO) %	回收量 g
14	1.005	2.016	1210	4	6/1	139	50%	1.442
15	1.208	2.781	1170	4	5.2/1	159	58%	2.09
16	0.987	2.013	1150	4	6/1	202	51%	1.596
17	1.227	2.157	1120	4	6.8/1	261	47%	1.851
18	1.001	2.024	1065	4	6/1	239	51%	1.465

表 3

试验	加入的碳量	加入的 MoO_3 量	反应温度	时间	O / Mo	碳化物的 比表面	碳的转化 (包括 CO)	残余的 Mo (金属)
	g	g	$^{\circ}\text{C}$	小时	摩尔	m^2 / g	%	%
49	0.553	1.309	1210	4	3.5	196	46	1
50	0.564	1.354	1210	5	3.5	181	51	0.5
59	1.184	2.798	1210	6	3.5	176	57	0
46	1.134	2.614	1210	8	3.5	168	64	0

由这个表 2 可以看出，提高反应时间以避免出现金属 Mo （用定量 X 射线衍射测定）是很有意义的。

实例 2

该实例说明根据反应 $3 W O_2$ （蒸汽）+ $8 C$ （单一的固体）→ $W C + W_2 C + 6 C O$ 可制取大比表面的钨的碳化物。

下面列出的制备钨碳化物的条件与实例 1 的相同，活性碳与固体氧化物 $W O_2$ 粗略混合。

表 4 列出所得到的结果与基本的操作条件。

表 4

试验	加入碳的量	加入 WO_2 的量	反应温度	时间	C/W	碳化物 比表面	碳的转化 (包括 CO)	回收量
	g	g	°C	小时	摩尔	m ² /g	%	g
23	1.607	3.946	1155	4	7.3/1	394	—	1.535
25	1.614	4.044	1175	5	7.3/1	365	51%	1.183
26	1.194	4.275	1190	4	5/1	350	45%	1.216
27	1.501	5.123	1185	3	5/1	294	73%	0.726
	dopé 3.1 % Ce							
29	1.01	4.61	1203	3	4/1	386	57%	0.621

实例2的碳转化率约为50%。制得的主要产物是六方WC，其比表面超过300 m²/g (试验23—25—26—29)，和微量W₂C和金属钨。

另一方面，试验27的碳掺杂30%，该试验得到等量六方WC与六方 δ -W₂C，比表面稍小但接近300 m²/g。

这些比表面是特别大的。

实例3

本实例与实例1和2相近，并说明根据反应：



制备大比表面的钒的碳化物。

下面列出的制备条件与实例1相同，活性碳与固体氧化物V₂O₅粗略混合。

其结果与操作条件如下：

试验序号：34

加入的碳量 0.800 g

加入的V₂O₅ 1.001 g

反应温度 1196 °C

反应时间 4小时

C/V摩尔 6/1

碳化物比表面 235 m²/g

碳的转化(包括CO) 57%

X射线分析表明有VC和 γ -V₂C。

实例4

用上述实施例制得的高比表面的钨和钼的碳化物，根据第二个优选方案进行原处再活化试验。

这些碳化物用 H_2PtCl_6 水溶液浸渍，以得到在 $135^\circ C$ 烘箱干燥后，与碳化物总质量相比为 $0.05\% Pt$ 。用氢与戊烷混合物（ 2.7 千帕， 20 mmHg ，分压）于 $700^\circ C$ 大气压下进行热处理。

接着于真空 $400^\circ C$ 处理 1 小时，再于 $400^\circ C$ 用氢处理 14 小时，在 $600^\circ C$ 处理 2 小时，完成了最后 2 序。

由测定重整类型反应〔甲基环戊烷（MCP）与正己烷（HEX）的异构化〕的选择性与产率来控制所制得再活化的碳化物的活性。其原则是在于让该类气体有机化合物（ C_6 ）通过所研究的催化剂，还在于在第一段时间测定表示制得异构与裂解产物总量的转化率，然后指出所制得的异构产物与裂解产物（根据实例当量 C_6 计算）的各自比例，知道在本发明范围最有意义的是涉及较好地实现异构化作用的选择性，最后还在于详细说明异构化作用本身的结果（速度、产率）。

在本实例催化剂 Mo_2C 的情况下，对用 Mo_2C 转化 MCP 与 HEX 进行比较，其 Mo_2C 有未再活化的，有再活化的，再活化是在 $800^\circ C$ 只有氢或在 $700^\circ C$ 为 H_2 + 戊烷混合物（接着在 $400^\circ C$ 真空处理 1 小时，然后在 $400^\circ C$ 氢气下处理 14 小时，在 $600^\circ C$ 处理 1 小时以除去聚合碳），以及和刚描述的那样，按照第二种优选方案进行的。

在 W_2O_7 的情况下，没有与未再活化的 W_2O_7 比较，相反，对在经典的催化剂存在下得到的异构化作用作了比较，该催化剂由 γ 氧化铝载体浸渍 $0.25\% Pt$ 所组成。

在同样的操作条件下对不同催化剂存在下的异构化作用进行对比

反应。然而，其温度不总是相同，注意到这点很重要，要考虑到这个参数对异构化作用的速度 γ 以及它的产率都有很大的影响；尤其在只用 H_2 再活化碳化物的情况下，其异构化作用的温度明显高些（600 °C），只是这个参数使所述的速度增加几个数量级，可能达到350 °C温度的 $10^4 \sim 10^6$ 。

表5与5a汇集了采用各种方式再活化的高比表面碳化物 Mo_2C 催化剂得到的MCP与HEX异构化作用的对比结果。

表6和6a汇集了采用各种方式再活化的WC与用 $Al_2O_3 + 0.25\% Pt$ 得到的类似结果。

在这些表中：

- 转化率：表示由异构化与裂解转化起始产物的摩尔百分数。
- γ ：按每秒、每1克催化剂所转换的起始产物 10^{-10} 摩尔表示的转换速度。
- Si%：表示选择性，即在所制得的转化产品中异构产物的摩尔比例（以C6表示）。
- 裂解%：表示在制得的转化产品中裂解产物的摩尔比（以C6表示）。

因此（Si + 裂解）之和等于100。

• 异构化产率（ 10^{-10} 摩尔/秒·克）：即以每秒、每1克催化剂得到异构体 10^{-10} 摩尔表示的积（ $\gamma \times Si$ ）。

• 以C6表示的异构体%：表示所得异构体的详细情况，以%（摩尔）表示（DM-2，2B=2，2-二甲基丁烷，M2P=2-甲基戊烷，M3P=3-甲基戊烷、HEX=正己烷、MCP=甲基环己烷、BEN=苯、CYC=环己烷）、其和等于100。

· 碳氢化合物%：表示所制得裂解产物按 0.6 收回并以% (每 1) 表示的详细情况，其总和是 100。

在图 1 和 2 的每一个图中，它们分别相对于催化剂 Mo_2C 与 WC ，比较了在 350 °C 各种化合物异构化反应中，用 H_2 + 戊烷与根据本发明用 H_2 + 戊烷 + 0.05% Pt 处理的催化剂的活性（或异构化速度）。

在这些图中，示出了前面表中有关 H_2EX 与 MCP 的 γ 值，并示出 γ 值为 M_2P 与 M_3P 是起始碳氢化合物的值。

在相对于 Mo_2C 的表 5 与 5a 中，明显看到用本发明活化的催化剂显著改善异构化的速度 γ ，或者更好地看出异构化产率得到显著改善（与用现有技术进行活化可能得到的结果相比）。即使仅用氢活化催化剂这种比较也都是有价值的，事实上，在 600 °C 情况下进行转化，并且如果对于本发明的活化催化剂使用这个温度，那么得到的产率更确切地说会靠近 10,000—100,000。

在图 1 中示出这些结果并扩大了其他产物（ M_2P 与 M_3P ）的结果，人们清楚地看出，用本发明方法活化的碳化物得到的异构化的速度，比只用 H_2 + 戊烷（无 Pt）活化碳化物得到的速度高 3 倍以上。

表 6 与 6a，相应于 WC ，由这些表可以看出与前面相同的结果，因此本发明再活化的碳化物有很明显的优点。此外，将其后者与沉积在 γ 氧化铝载体上的活性元素 Pt 的经典催化剂进行了比较；这说明在微量 Pt 存在下，借助 H_2 + 戊烷活化的高比表面重金属碳化物对改善异构化的速度与产率，具有新的优点；然而同样地注意到本发明再活化碳化物的选择性与 Pt 的完全不一样，而因此这种碳化物中的

P t 表现出所述碳化物活化的水平，而不是作为碳氢化合物转化的催化剂。

表 5

在不同方式再活化的 Mo_2C 催化剂上 MCP 的异构化				
碳化物的再活化	现 有 技 术			本 发 明
	未再活化	仅用 H_2	H_2 + 戊烷	H_2 + 戊烷 + 0.55% Pt
转化温度 $^{\circ}\text{C}$	400	600	350	350
转化率 %	0.36	14.94	1.88	8.03
$r \cdot (10 \text{ exp} - 10 \text{ mole} / \text{s} \cdot \text{g})$	53	1005	167	642
Si %	72	45	55	60
裂解 %	28	55	45	40
产率异构化 (rxsi)	38	452	92	385
以 C_6 表示的异构体, %				
DM-2, 2B	—	—	—	—
M2P	28	13	37	51
M3P	11	0.5	15	26
H E X	33	1.5	13	12
M C P	—	—	—	—
B E N	—	85	29	11
C Y C	28	—	6	—
碳氢化合物 %				
$\text{C}_5 + \text{C}_1$	44	3	38	32
$\text{C}_4 + \text{C}_2$	33	12	25	27
2C_3	11	13	16	18
3C_2	—	15	7	8
6C_1	12	57	14	15

表 5 a

在不同方式再活化的 Mo_2C 催化剂上正己烷的异构化			
	现 有 技 术		本 发 明
	仅用 H_2	H_2 + 戊烷	H_2 + 戊烷 + 0.05% Pt
碳化物的再活化			
转化温度 $^{\circ}\text{C}$	600	350	350
转化率 %	40.13	4.16	14.93
$r \cdot (10 \exp -10$ mole / s.g)	2497	362	1283
Si %	26	9	14
裂解 %	74	91	86
产率异构化 (rx Si)	649	33	180
以 C ₆ 表示的异构体, %			
DM-2, 2B	—	—	—
M2P	3	44	43
M3P	1	25	23
HEX	—	—	—
MCP	1	12	17
BEN	56	19	17
CYC	39	—	—
碳氢化合物 %			
C ₅ + C ₁	3	30	29
C ₄ + C ₂	15	36	32
2C ₃	25	24	26
3C ₂	31	5	7
6C ₁	26	5	6

表 6

在不同方式再活化的 WC 催化剂上 MCP 的异构化					
	现 有 技 术		本 发 明		催化剂 Al_2O_3 + 0.25% Pt
	仅用 H_2	H_2 + 戊烷	H_2 + 戊烷	H_2 + 戊烷 + 0.05% Pt	
碳化物的再活化					
转化温度 %	600	450	450	350	350
转化率	13.10	2.32	8.08*	12.12*	2.82
$r \cdot (10 \exp -10$					
$\text{mole/s} \cdot g)$	745	178	1680	945	114
Si %	54	41	40	63	93
裂解 %	46	59	60	37	7
产率异构化 (rxsi)	402	73	672	595	106
以 06 表示的异构体 %					
DM-2, 2B	—	—	1	—	—
M2P	—	34	28	57	15
M3P	—	8	23	24	25

表 6 (续)

在不同方式再活化的 W O 催化剂上 M C P 的异构化		本 发 明		催化剂 A l ₂ O ₃ + 0. 2 5 % P t
碳化合物的再活化	现 有 技 术	仅用 H ₂	H ₂ + 戊烷	
H E X		1	1 0	1 7
M C P		—	—	—
B E N		9 9	4 8	2 6
O Y C		—	—	1 7
碳氢化合物 %				
O 5 + O 1		4 4	2 0	6 8
O 4 + C 2		2 0	2 2	5
2 C 3		2 1	1 6	5
3 C 2		3	1 2	2 2
6 C 1		1 2	3 0	—

* 用不同的催化剂质量进行反应。

表 6 a

在以不同方式再活化的催化剂 W O 上正己烷的异构化					
碳化合物的再活化	现有技术		本发明		催化剂 A I ₂ O ₃ + 0. 2 5 % P t
	仅用 H ₂	H ₂ + 戊烷	H ₂ + 戊烷 + 0. 0 5 % P t		
转化温度 %	6 0 0	4 5 0	4 5 0	3 5 0	3 5 0
转化率 %	3 2. 0 5	3. 7 8	1 6. 0 5 *	1 5. 8 2 *	2. 8 8
r. (1 0 exp - 1 0					
m o l e / s . e)	1 3 3 6	3 1 4	3 5 1 0	1 3 1 7	1 2 0
S i %	1 3	3 5	1 8	1 7	9 0
裂解 %	8 7	6 5	8 2	6 3	1 0
产 率					
异构化 (r x S i)	1 7 4	1 1 0	6 3 2	2 2 4	1 0 8
以 C 6 表示的异构体 %					
D M - 2, 2 B	—	—	—	—	—
M 2 P	2 6	2 8	2 3	4 6	5 4
M 3 P	1 0	1 9	1 4	1 9	3 8

表 6 a (续)

在以不同方式再活化的催化剂 W C 上正己烷的异构化					
碳化物的再活化	现有技术		本 发 明		催化剂 A l ₂ O ₃ + 0. 2 5 % P t
	仅用 H ₂	H ₂ + 戊烷	H ₂ + 戊烷 + 0. 0 5 % P t		
H E X	—	—	—	—	—
M C P	1 0	3 0	1 4	2 5	8
B E N	5 4	3	4 9	1 0	—
O Y C	—	2 0	—	—	—
碳氢化合物 %					
C 5 + C 1	6	2 7	1 7	2 7	7 1
C 4 + C 2	1 8	3 1	2 4	2 5	1 8
2 C 3	2 8	2 1	2 1	2 2	1 1
3 C 2	2 4	9	1 3	6	—
6 C 1	2 3	1 2	2 5	2 0	—

* 用不同的催化剂质量进行的反应。

实例 5

本实例说明高比表面碳化物应用于排放气体的转化。

使用的碳化物 $\text{MnO}_2 \cdot \text{C}$ ，粒度 $0.2 - 0.5 \text{ mm}$ ，比表面为 $168 \text{ m}^2/\text{g}$ 。它由实例 1 说明的方法制备的，并根据第二个优选方案的方法于 600°C ，使用 $0.05\% \text{ Pt}$ ，氢与丙烷气流进行活化并于 H_2 400°C 达 12 小时，然后于 600°C 达 2 小时进行最后的处理。

然后让不同的排放气以 $250 \text{ cm}^3/\text{分}$ 通过 400 mg 粒状碳化物，模拟轻汽油与空气复合的含碳氢化合物的不同混合物燃烧（混合物：富轻汽油的、化学计算量的、贫轻汽油的）。

表 7 概况了实验条件与得到的转化结果；作为对比，试验 4 相对于化学计算量的含碳氢化合物的混合物，该排放气用相同质量的经典催化剂（ 400 mg ）转化，该催化剂由大比表面 Al_2O_3 载体与 $1\% \text{ Pt}$ 和 $0.2\% \text{ Rh}$ 作活化元素所组成。

表 7

	富含碳氢化合物的混合物每 1 体积汽油的空气体积	转化前排放气的组成体积 (差 = N)	最大半转化温度 °C	最大转化	
				温度 °C	转化率 %
试验 1 富含碳氢化合物的混合物 CO NO O ₂ (H ₂)	14.25	9700 2050 2400 950	380 450 400	400 600 400 600	20 100 100 40
试验 2 化学计算量混合物 CO NO O ₂ H ₂	14.75	5700 2050 6200 950	350 400 400	450 470 400 600	90 70 100 75

表 7 (续)

	富含碳氢化合物的 混合物每 1 体积汽 油的空气体积	转化前排放气 的组成体积 (差 = N)	最大的转 化温度 °C	最 大 转 化	
				温 度 °C	转化率 %
试 验 3	15.25		450	450	90
贫混合物					
CO					
NO					
O ₂					
H ₂					
试 验 4	14.75		250	400	100
化学计算量混合物					
CO					
NO					
O ₂					
H ₂					

人们可以看到，尽管半—转化的温度高于用经典催化剂所得到的温度，但转化率是可比较的。事实上，不应限制使用稍高的碳化物转化温度，这就能接近排放气源的催化容器中的温度；这一点是可能的。相反，本发明催化剂的成本显然是合适的。

实例 6

本实例说明本发明碳化物应用于化学反应中的催化，这里是关于用环己烷（C Y C）选择催化脱氢制取苯（B E N）。

这个反应于 450 °C 在不同催化剂存在下进行。本发明的高比表面钼的碳化物，同样的碳化物，但这次是用第二种优选方案第 8 族不同金属活化的，以及在氧化铝载体上沉积以 0.25 % Pt 为基的经典催化剂。

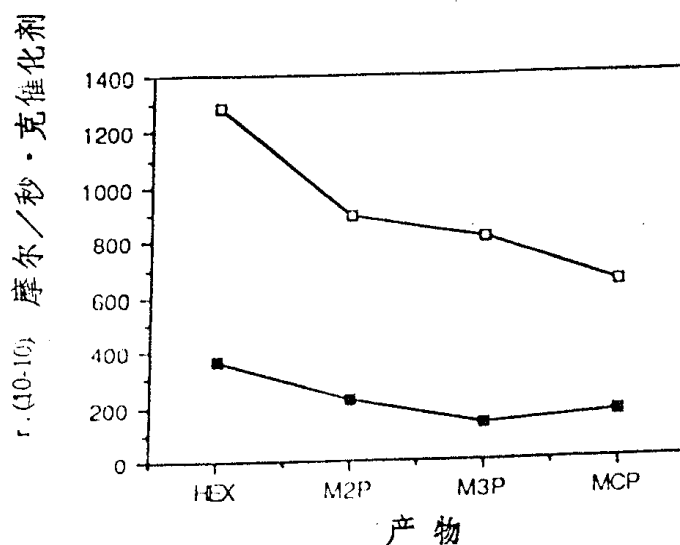
表 8 汇总了结果；列出 C Y C 转化百分数与这种转化的选择性，即在所转化的产物组中制得苯量比例（%），其转化率用转化—选择性的积来表示。在催化剂栏中，人们注意到用作活化处理的金属残余含量。

具有良好的选择性比良好的产率或良好的转化率更重要。事实上裂解的付产物是不能使用的，而对于选择性很高，产率不高则可以很容易将未转化的 C Y C 循环转化成苯。

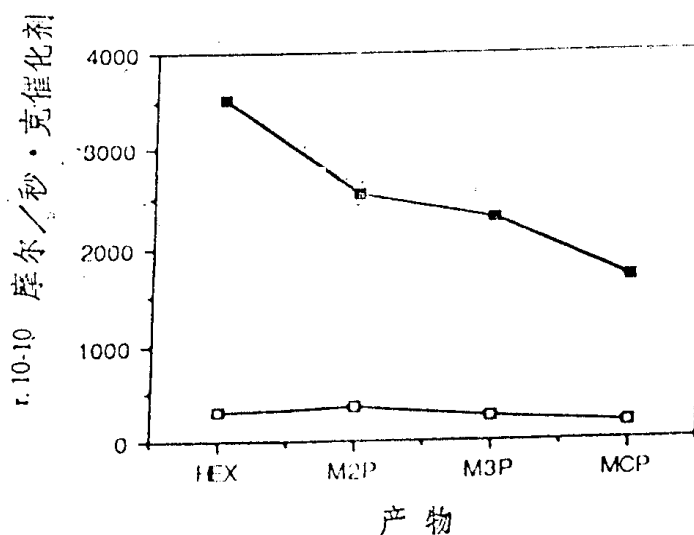
表 8

催 化 剂	转化率 (%)	苯的选择性 (%)	产 率
Mo 2 C	6	100	0.06
Mo 2 C + 690 ppm de Rh	76	97	0.74
Mo 2 C + 500 ppm de Pd	98	73	0.71
Mo 2 C + 500 ppm de Co	69	66	0.46
Pt (0.25%) / Al ₂ O ₃	100	61	0.61

人们看到，本发明钼的碳化物具有极好的选择性；相反，它的转化产率需要用本发明的活化处理进行提高，而对选择性无损害，那么得到的产率一般来说高于以氧化铝为载体、铂为基的经典催化剂的产率。用CO活化因所述CO的价格适中而可能具有很大意义。



用 H_2 + 戊烷 (■) 活化 Mo_2C 的活性与用 H_2 + 戊烷 + P_t (□) 于 $350^\circ C$ 活化 Mo_2C 的活性



用 H_2 + 戊烷 (□) 活化 WC 的活性与用 H_2 + 戊烷 + P_t (■) 于 $450^\circ C$ 活化 WC 的活性