



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101087647 B

(45) 授权公告日 2010.12.22

(21) 申请号 200580044753.1

(22) 申请日 2005.12.09

(30) 优先权数据

04447291.8 2004.12.23 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.06.25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/BE2005/000182 2005.12.09

(87) PCT申请的公布数据

W02006/079186 FR 2006.08.03

(73) 专利权人 纳诺塞尔股份有限公司

地址 比利时桑布尔威利

(72) 发明人 R·普拉达西尔维 F·利埃茹瓦

B·库洛特 S·兰贝特

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 张力更

(51) Int. Cl.

B01J 21/04 (2006.01)

C01B 31/00 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 03004410 A, 2003.01.16, 全文.

HOJIN RYU ET. AL., Effect of
mechanochemical treatment of supported
catalystson the CVD growth of carbon
nanomaterials. ELECTRONICS PACKAGING
TECHNOLOGY CONFERENCE 4. 2002, (4), 76-78.

审查员 马彩霞

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 4 页

(54) 发明名称

合成用于生产碳纳米管的负载型催化剂的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种合成用于生产多壁碳纳米管的催化剂的方法,包括以下操作:将粒度小于 $80\mu\text{m}$ 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末与铁盐和钴盐的水溶液混合,它们一起形成糊料;干燥所述糊料至得到湿含量低于 5 重量%的粉末;选择小于 $70\mu\text{m}$ 的粒度级分。

1. 合成用于生产多壁碳纳米管的催化剂的方法,包括以下操作:
 - 将粒度小于 $80\text{ }\mu\text{m}$ 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末与铁盐和钴盐的水溶液混合,它们一起形成糊料;
 - 干燥所述糊料至得到湿含量低于 5 重量%的粉末;
 - 选择小于 $70\text{ }\mu\text{m}$ 的粒度级分。
2. 根据权利要求 1 的方法,其中在开始时选择的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末具有小于 $70\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒尺寸,且比表面积小于 $10\text{m}^2/\text{g}$ 。
3. 根据权利要求 1 的方法,其中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末选自水铝矿或三羟铝石。
4. 根据权利要求 1 的方法,其中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末为三羟铝石。
5. 根据权利要求 1 的方法,其中所述铁盐和钴盐的水溶液为 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 的溶液。
6. 根据权利要求 5 的方法,其中 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 具有 95-99% 的纯度。
7. 根据权利要求 1 的方法,其中干燥操作在干燥器中、在烘箱中或者通过冻干法来进行。
8. 根据权利要求 1 的方法,其中粒度级分的选择操作之前是研磨操作。
9. 根据权利要求 8 的方法,其中所述选择通过筛分来进行。
10. 根据权利要求 1 的方法,其中混合、干燥和选择操作在接连的步骤中进行。
11. 根据权利要求 1 的方法,其中另外的研磨和选择步骤先于混合步骤。
12. 由根据权利要求 1 的方法获得的催化剂生产多壁碳纳米管的方法,包括以下的相继步骤:
 - 在炉中大约 700°C 的温度下对所述催化剂进行预调理;
 - 在该炉中在 650°C - 750°C 的温度下使纯甲烷和 / 或乙烯流与所述催化剂接触 15-25 分钟。
13. 根据权利要求 1 的方法合成的催化剂用于生产单壁和多壁碳纳米管的用途。

合成用于生产碳纳米管的负载型催化剂的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种合成用于生产碳纳米管的负载型催化剂的方法,以及这种催化剂在用于以提高的收率 (rendement) 和选择性生产多壁碳纳米管的方法中的应用。

背景技术

[0002] 自从 90 年代初碳纳米管发明以来,它们应用的数量一直在不断地增加。只是这种材料昂贵的生产成本限制了其在许多领域的应用。

[0003] 因而,近年来研究努力指向了对最适合催化剂的选择上。由于使用负载型催化剂的方法已被证明是特别有前景的,因此研究已更显著地指向了与活性催化位结合的不同载体,以及它们对选择性与所得收率的影响。

[0004] 文件 W0-03/004410A1 公开了用于生产单壁和多壁碳纳米管的整个系列的催化载体。该文件中的各种催化载体基本上都被测试了它们的选择性,也就是它们相对于特定比例的无定形碳或碳纤维形成单壁或双壁碳纳米管的趋向。该选择性已经在 400-1100°C 的较宽温度范围内被研究过,并且对于大约 60 分钟的反应时间来说,碳沉积物的收率是 200-500%。该研究使得能够在几种载体 / 催化位组合中选择最具前景的组合,但没有精确地公开能够提高收率、选择性以至生产率的参数。

[0005] 200% 的收率意味着每产生 200g 的碳沉积物要消耗 100g 的催化剂。遗憾地是,在沉积的碳中发现了高比例的不想要的无定形碳和碳纤维,所有这些都与消耗的催化剂混合在一起。通常,这种污染因此要求纯化阶段,从而进一步加大了生产成本。适于市场销售的纳米管的收率因而迅速减少,这也直接影响到了成本价格。到目前为止,用于生产碳纳米管的方法基本上是在实验室规模上进行研究的,但很少能转化到半工业规模上。

[0006] 碳纳米管在半工业规模上的生产因而同时要求收率的优化和方法的选择性。

[0007] 催化剂消耗的降低还使得能够使用更贵的催化载体。此外,更好的选择性则使许多应用能够省去目前来说几乎是必须的纯化阶段。

[0008] 发明内容

[0009] 本发明旨在提供一种合成负载型催化剂的方法,该负载型催化剂与现有技术相比允许达到更高的选择性和收率,并在短得多的反应时间内完成全部过程。整个过程将有助于显著提高生产率并有助于显著降低多壁碳纳米管的生产成本。

[0010] 本发明还旨在提供一种由该新催化剂生产多壁碳纳米管的方法,该方法适用于生产碳沉积物,该沉积物主要包含纳米管,特别是多壁碳纳米管,并且与现有技术相比具有均匀得多的壁分布。

[0011] 本发明公开了一种合成用于生产多壁纳米管的催化剂的方法,包括以下操作:

[0012] - 将粒度小于 80 μm 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末与铁盐和钴盐的水溶液混合,它们一起形成糊料;

[0013] - 干燥所述糊料至得到湿含量低于 5 重量%的粉末;

[0014] - 选择小于 70 μm 的粒度级分。

[0015] 根据特定的实施方案,本发明包括一个或多个以下特征:

[0016] - 在开始时选择的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末具有小于 $70\ \mu\text{m}$ 的颗粒尺寸,且比表面积小于 $10\text{m}^2/\text{g}$;

[0017] - $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末选自水铝矿或三羟铝石;

[0018] - $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末为三羟铝石;

[0019] - 所述铁盐和钴盐的水溶液为 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 的溶液;

[0020] - $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Co}(\text{OAc})_2$ 具有 95-99% 的纯度;

[0021] - 干燥操作在干燥器中、在烘箱中或者通过冻干法来进行;

[0022] - 干燥操作在环形干燥器中进行;

[0023] - 粒度级分的选择操作之前是研磨操作;

[0024] - 所述选择通过筛分来进行;

[0025] - 混合、干燥和选择操作在接连地步骤中进行;

[0026] - 另外的研磨和选择步骤先于该混合步骤。

[0027] 本发明还公开了一种由根据权利要求 1 的方法获得的催化剂生产多壁纳米管的方法,包括以下的相继步骤:

[0028] - 在炉中大约 700°C 的温度下对所述催化剂进行预调理 (conditionnement préalable);

[0029] - 在该炉中在 650°C - 750°C 的温度下使纯甲烷和 / 或乙烯流与所述催化剂接触 (mise en présence) 15-25 分钟。

[0030] 附图说明

[0031] 最后,本发明公开了权利要求 1 的催化剂用于生产单壁和多壁碳纳米管的用途。

[0032] 图 1 示出了由粒度小于 $63\ \mu\text{m}$ 的催化剂合成的纳米管;

[0033] 图 2 示出了在尺寸小于 $20\ \mu\text{m}$ 的催化剂上合成的纳米管;

[0034] 图 3 示出了氧化铝的透射电子显微照片,图中灰色背景中的黑色部分是其催化位;

[0035] 图 4 示出了在烘箱中 120°C 温度下干燥的 $\text{Fe-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上合成的纳米管的照片;

[0036] 图 5 示出了在 155°C 下在环形干燥器中干燥的 $\text{Fe-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上合成的纳米管;

[0037] 图 6 示出了碳纳米管直径的分布随总长度的分数的变化;

[0038] 具体实施方式

[0039] 图 7 示出了通过 X- 射线光电子能谱法 (XPS) 得到的相对信号强度 ($\text{I}_{\text{Me}}/\text{I}_{\text{Co2p}}+\text{I}_{\text{Fe2p}}+\text{I}_{\text{Al2S}}$) 随催化剂粒度的变化;

[0040] 本发明人从文件 WO-03/004410A1 中公开的最具前景的载体 / 催化位组合作为开始。在以下的说明中,“催化剂”将被理解为具有其催化位的催化载体。

[0041] 合成多壁碳纳米管的第一试验是利用在由氧化铝负载的钴 / 铁催化剂上的乙炔的催化组合物来进行的。在现有技术中,乙炔与催化剂反应大约 60 分钟,得到碳含量为大约 80% 的产物。所得到的纳米管具有良好的质量,但直径分布较大且无定形碳大量存在。

[0042] 在对生产纳米管的方法进行改进的试验中,乙炔被更易于安全操作的乙烯或甲烷

所代替。

[0043] 以下参数因而被系统地试验：

[0044] - 利用乙烯工作时炉的温度；

[0045] - 必需的合成时间（最佳持续时间）；

[0046] - 烃的流速；

[0047] - 气体流中乙烯的浓度。

[0048] 关于所获得的碳的百分比随炉中温度的变化，在 650℃ -750℃ 的范围内，优选在 700℃ 左右获得碳纳米管的最佳量。

[0049] 在第二步，试验获得纳米管所需的合成时间。显然，合成时间越长，样品中碳的百分比就越高。但是，这个合成时间越长，就会有越多的碳纳米管聚集束，并且生成的大纳米管的比比例也会越大；这些结果是不希望得到的。而且，对于该合成来说尽可能短的反应时间显然是有利的。在大约 20 到 25 分钟的反应时间达到平台期 (plateau)，这允许在样品中保留 80% 的碳，同时明显地减少了反应时间，这对于所希望的生产率的提高当然是有益的。

[0050] 此外，气体流中乙烯的浓度也被作为变量进行试验。表 1 示出了样品中碳的百分比随气体流中乙烯含量的变化。显然，使用纯乙烯时得到最佳结果。

[0051] 依据这个实验，在 700℃ 和 20 分钟的情况下试验乙烯以升 / 分表示的流速。21/min 的乙烯流速足够达到碳生产阈值。但是，本发明人选择 41/min 的乙烯流速，以防止合成时形成不想要的聚芳族化合物。本发明人通过实验注意到，它们在流速低于 31/min 时产生。

[0052] 在使用负载于氧化铝上的钴 / 铁催化剂时，由此可确定的最佳条件因而是大约 20 分钟的反应时间，在大约 41/min 的纯乙烯流速下，在大约 700℃ 的温度下，在给定体积的炉中。因此选择这些条件来开发优化的负载型催化剂（表 1）。所寻求的目标是提高收率和选择性以把多壁碳纳米管的生产带到半工业规模上。

[0053] 表 1：合成条件对所得碳百分比的影响

[0054]

温度	600℃	650℃	700℃	750℃	800℃
碳的 %	47	61	78	76	74
合成时间	10min	20min	40min	60min	80min
碳的 %	73	78	86	87	90
C ₂ H ₄ 的含量	20 %	40 %	60 %	80 %	100 %
碳的 %	55	61	71	76	78
C ₂ H ₄ 流速	11/min	21/min	31/min	41/min	
碳的 %	56	73	77	78	

[0055] 本发明旨在提供制备负载型催化剂的方法，该催化剂用于合成多壁碳纳米管。这种新的制备方法可以达到比现有技术更高的收率和选择性。提高的生产率由所形成纳米管的量 / 所消耗催化剂的质量来定量表示。

[0056] 空间时间 (letemps spatial) 通过催化剂的质量 (M) 与反应物分子的摩尔流量 F 的比值来表示。反应物分子 (CH₄/C₂H₄) 与催化剂之间非常短暂的空间时间可以防止形成其它不想要的碳化合物（它们主要是无定形碳和碳纤维）。这通过在对 1 小时和 0.33 小时合成后获得的样品进行电子显微分析得到了确认。结果列于表 2 中。

[0057] 表 2

[0058]

催化剂制备方法	纳米管 收率 (%)	mol C (纳米管) /mol C (C ₂ H ₄)	合成时间 (小时)	空 间 时 间 (M/F) (gcat. h/mol (C ₂ H ₄))	碳 的 量 NTMP/MA
现 有 技 术 W0-03/004410	252	0.87	1	8.3	+++/--
现 有 技 术 W0-03/004410	390	0.16	0.33	0.9	+++/---
按照本发明制备的 FeCo/Al(OH) ₃	1033	0.40	0.33	0.9	+++/---

[0059] NTMP:多壁纳米管, +++ = 高密度, - 低密度, --- 未观测到, MA:无定形物质

[0060] 本发明中催化剂的制备

[0061] 根据本发明合成催化剂的方法通常包括以下操作:

[0062] - 选择基于氢氧化铝 (Al(OH)₃) 的载体, 该载体具有小于 80 μm 的粒度, 比表面积和孔体积分别低于 20m²/g 和 0.5cc/g, 以及低于 5 重量%的湿含量。通过燃烧氢氧化铝测得的重量损失为 30% -36% ;[0063] - 研磨并筛分 Al(OH)₃ 粉末至粒度小于 70 μm ;[0064] - 在混合器中用可溶性铁盐和钴盐的水溶液浸渍这些小颗粒, 所述盐具有在最终催化剂中 2% -10% 金属总重量的化学组成。原子比 (Co/Fe+Co) 为 0.2-0.8。通常用来制备催化剂的铁盐和钴盐为 Fe(NO₃)₃ 和 Co(CH₃COO)₂, 它们的纯度为 95.0-99.5 重量% ;。

[0065] - 溶液体积 / 载体重量之比为 0.2-0.5cc/g ;

[0066] - 通过溶液与固体接触形成的糊料的混合时间为 5-25 分钟 ;

[0067] - 在 25℃ -120℃ 的温度下, 在空气流存在下, 干燥操作在烘箱中进行 2 到 4 小时, 或者在环形干燥器中进行, 或者采用冻干法 ;

[0068] - 在纳米管合成步骤之前, 在 700℃ 下和在 60-240l/h 的氮气流存在下, 催化剂在合成反应器中调理 10-15 分钟, 以预先形成活化相, 其在合成过程中将保持热力学稳定 ;

[0069] - 多壁碳纳米管的合成在下述条件下进行: 温度为 650℃ -750℃, 乙烯流速为 180-240l/h, 空间时间 (M/F) 为 0.9-1.1g. h/mol C₂H₄, 总合成时间为 15 到 25 分钟。

[0070] 下面的实施例用于说明本发明的优选实施方式。

[0071] 实施例 1: 颗粒尺寸对碳收率的影响

[0072] 按照上面描述的程序制备 Fe-Co/Al(OH)₃ 催化剂。所用的氢氧化铝显示出以下的颗粒尺寸分布。

[0073]

颗粒尺寸 (μm)	%分布
> 63	48
20-30	44
< 20	8

[0074] 在干燥步骤之后获得的经浸渍的固体被研磨和筛分为不同的粒度。获得三个不同的级分:

[0075] I. 尺寸小于 20 μm 的颗粒,

[0076] II. 尺寸小于 63 μm 的颗粒, 和

[0077] III. 尺寸大于 63 μm 的颗粒。

[0078] 碳纳米管的收率按以下等式进行估算：

[0079] 收率(%) = [(总产物质量 - 催化剂的实际质量) / (催化剂的实际质量)] * 100

[0080] 其中总产物质量表示在反应器出口处获得的产物的质量, 也就是碳纳米管的质量加上催化剂的质量。催化剂的实际质量表示放置于反应器中的催化剂的质量, 其中扣除由于温度升高导致其水分丢失而引起的催化剂损失的重量。实际上, 在氮气下, 当在 700℃ 下加热 10 分钟时, Fe-Co/Al(OH)₃ 催化剂损失其质量的大约 30-36%。

[0081] 图 1 示出了在 <63 μm 的催化剂粒度上合成的碳纳米管。

[0082] 但是, 在筛分之后回收的质量级分非常低。这是因为, 当用光衍射法 (Malvern) 分析 Fe-Co/Al(OH)₃ 催化剂的粒度时, 只有 50% 的颗粒具有小于 80 μm 的尺寸。

[0083] 图 2 示出了在 <20 μm 的催化剂粒度上合成的碳纳米管。

[0084] 表 3 示出了碳纳米管合成结果随催化剂粒度的变化。

[0085] 所用的实验条件如下：

[0086] - C₂H₄ 流速 : 240 l/h

[0087] - 合成时间 : 0.33 h

[0088] - 温度 : 700℃

[0089] - C₂H₄ 的空间时间 (M/F) : 0.4 g. h/mol

[0090] 可以观察到, 碳纳米管收率和所形成的纳米管 / C₂H₄ 的 C 原子之间的摩尔比随着催化剂颗粒尺寸的降低而逐渐增加。

[0091] 表 3: 碳纳米管合成结果随催化剂粒度的变化

[0092]

颗粒尺寸	<20 μm	0-63 μm	>63 μm	所有尺寸
% 纳米管收率	790	610	395	390
mol C(纳米管) / mol C(C ₂ H ₄)	0.13	0.09	0.07	0.07
相对收率	2.0	1.5	1.0	1.0

[0093] 由此可以通过例如使用行星式研磨机来降低催化剂颗粒尺寸。使用以下的条件：

[0094] - 用 15 个 ZrO₂ 磨球以 200 转 / 分研磨催化剂 5 分钟, 50% 的颗粒具有小于 45 μm 的尺寸；

[0095] - 用 15 个 ZrO₂ 磨球以 200 转 / 分研磨催化剂 60 分钟, 50% 的颗粒具有小于 10 μm 的尺寸；

[0096] - 用 15 个 ZrO₂ 磨球以 250 转 / 分研磨催化剂 60 分钟, 50% 的颗粒具有小于 10 μm 的尺寸。

[0097] 实施例 2: 氢氧化铝的类型的影响

[0098] 对作为催化剂载体的氢氧化铝的类型的影响进行研究。从科学文献中可知, 取决于 pH 值、温度和老化时间, 溶液中的铝离子可以采用不同的氢氧化物形式沉淀 (Al(OH)₃, γ-AlOOH 和无定形沉淀物)。

[0099] 无定形沉淀物形成的 pH 值在 4.0 到 6.0 之间, 勃姆石 (γ-AlOOH) 在 6.5 到 8.0 之间, 水铝矿和三羟铝石 (Al(OH)₃) 在 8.5 到 10.5 之间, 三水铝矿在 10.5 到 12.0 之间。

[0100] 表 4 示出了在采用一系列负载于不同类型氢氧化铝上的 Co-Fe 催化剂合成多壁碳纳米管时所得到的结果。可以看出, 三羟铝石比水铝矿和勃姆石提供了更为活性的催化剂。

[0101] 表 4: 载体对用于合成碳纳米管的催化剂的活性的影响

[0102]

催化剂	碳的收率 (%)
Co-Fe/ 三羟铝石	758
Co-Fe/ 水铝矿	177
Co-Fe/ 勃姆石	140
Co-Fe/700℃下煅烧的三羟铝石	296
Co-Fe/700℃下煅烧的水铝矿	133
Co-Fe/700℃下煅烧的勃姆石	283

[0103] 这些氢氧化铝在 700℃下煅烧后转化成 γ -氧化铝。载体的比表面积增大,三羟铝石从 $< 10\text{m}^2/\text{g}$ 增大到 $210\text{m}^2/\text{g}$,水铝矿则增大到 $177\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0104] 一系列 Co-Fe 催化剂由煅烧过的载体制备。表 4 示出了载体的煅烧引起了催化性能的损失。这表明,在开发用于合成多壁碳纳米管的改进催化剂时,表面的碱性起着重要的作用。

[0105] 实施例 3:催化剂干燥条件的影响

[0106] 在温度升高的过程中,催化载体逐渐地经历几种化学和组织 (texturales) 结构,从而改变了它的表观密度。铁盐和钴盐也转化为氧化物。

[0107] $-\text{Al}(\text{OH})_3$ 的理论表观密度 : $2.42\text{g}/\text{cm}^3$

[0108] $-\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的理论表观密度 : $2.53\text{g}/\text{cm}^3$

[0109] $-\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的理论表观密度 : $3.014\text{g}/\text{cm}^3$

[0110] $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的理论表观密度 : $3.965\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0111] 采用不同干燥方法的样品以下述方式表示 :

[0112] -MWA040122 :Fe-Co/Al(OH)₃ 催化剂,在烘箱中在大气压下且在 120℃干燥 12 小时 ;

[0113] -MWA 环 5 :Fe-Co/Al(OH)₃ 催化剂,在环形干燥器中在 155℃ (= T_{in}) 下干燥。从这点开始,离开温度 T_{out} 等于 86℃ ;

[0114] -MWA 环 7 :Fe-Co/Al(OH)₃ 催化剂,在环形干燥器中在 185℃ (= T_{in}) 下干燥。从这点开始,离开温度 T_{out} 等于 97℃。

[0115] 一般而言,可以看到 Fe-Co/Al(OH)₃ 催化剂的组织性质受到干燥类型的影响。因而,与在 120℃温度下在烘箱中干燥得到 5%残余水含量相比,通过利用在 9 分钟内能干燥 1kg 潮湿催化剂的环形干燥器进行快速干燥,能够得到残余水含量低于 2%的更干燥的催化剂。

[0116] 类似地,在氮气中 700℃温度下 10 分钟之后,用环形干燥器干燥的催化剂的表观密度非常接近于脱水氧化铝的表观密度值 ($3.965\text{g}/\text{cm}^3$)。

[0117] 用环形干燥器干燥的催化剂所形成的比表面积 (S_{BET}) 稍微大一些,这可能是由于残余水分更大的蒸发的结果,从而释出额外的微孔 (尺寸小于 2nm 的孔) 和中孔 (尺寸为 2-50nm 的孔)。

[0118] 不同条件下干燥的 Fe-Co/Al(OH)₃ 催化剂的组织性质通过以下方法分析。

[0119] 氮吸附 / 解吸 (BET 分析法)

[0120] 这项技术可以用来检验催化载体中微孔 (尺寸 $< 2\text{nm}$ 的孔) 和中孔 ($2\text{nm} < \text{孔尺寸} < 20\text{nm}$) 的存在,在本案中该催化载体是用于干燥的催化剂的 Al(OH)₃ (干燥的 MWA) 和用于

700℃温度下氮气中放置 10 分钟的催化剂的 Al_2O_3 (白 MWA)。

[0121] 可以观察到, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 载体的孔隙率非常低 ($S_{\text{BET}} < 10 \text{ m}^2/\text{g}$)。在 700℃温度下调理 10 分钟的过程中, 由于经过烘箱中 120℃干燥一夜之后残留的水分从微孔和中孔中释出, 从而大大增加了比表面积。因此, 本发明人表明了该 10 分钟的调理步骤对 Al_2O_3 催化载体获得大的多孔性组织是至关重要的。

[0122] 水银孔隙率测定法

[0123] 这项技术可以用来检验催化载体上大的中孔 ($20 \text{ nm} < \text{孔尺寸} < 50 \text{ nm}$) 和大孔 (孔尺寸 $> 50 \text{ nm}$) 的存在, 在本案中该催化载体是用于干燥的催化剂的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (干燥的 MWA) 和用于 700℃温度下氮气中放置 10 分钟的催化剂的 Al_2O_3 (白 MWA)。

[0124] 注意到, 孔体积非常低 ($< 0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$), 这表明不存在非常大的孔 (大孔)。还注意到在干燥的催化剂和白催化剂之间孔体积略微增加。这是因为, Al_2O_3 催化载体是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 脱水过程中从 300℃ - 400℃温度以上形成的, 从而释出一些大的中孔。

[0125] 透射式电子显微镜

[0126] 图 5 示出了放大 500,000 倍的白 MWA 样品。

[0127] Al_2O_3 载体结晶良好, 微晶直径范围为 7 到 12nm。这些微晶聚集形成小的层状集合体, 尺寸为 0.5 到 $1 \mu \text{m}$ 。在载体微晶的表面上, 可以观察到更暗的颗粒, 这些颗粒是由 CoO 、 FeO 和混合 Fe-Co 氧化物组成的活性位 (根据 XRD 衍射图)。它们的尺寸为 3 到 9nm (TEM 和 XRD 数据)。

[0128] 表 5: 干燥对催化剂组织性质的影响

[0129]

催化剂	宏观密度 (g/cm^3) ± 0.1	表观密度 (g/cm^3) ± 0.01	S_{BET} (m^2/g) ± 10
干燥的 MWA 040122	1.1	2.43	< 10
干燥的 MWA 环 5	1.0	2.51	< 10
干燥的 MWA 环 7	1.0	2.49	< 10
白 *MWA 040122	0.8	3.21	250
白 *MWA 环 5	1.0	3.65	310
白 *MWA 环 7	1.1	3.82	300

[0130] 表 5 示出了干燥对催化剂组织性质的影响。宏观密度通过重量测定法测得, 即考虑了可及与不可及孔以及材料内部颗粒之间空隙的材料的质量。表观密度通过氦测比重法测定, 也就是包括材料的封闭和不可及孔的材料的质量。材料的比表面积 (S_{BET}) 通过氮在 77K 时的吸附 - 解吸确定。

[0131] 催化剂的活性与选择性

[0132] 在合成多壁碳纳米管的不连续反应器中, 按照以下程序试验三种干燥的 $\text{Fe-Co}/\text{Al}(\text{OH})_3$ 催化剂:

[0133] 1. 将 10.0g 催化剂分布于大容器的中心区;

[0134] 2. 将该容器放置于不连续反应器的冷区;

[0135] 3. 在 N_2 中进行 4 分钟的吹扫;

[0136] 4. 将该容器放到炉的热区 (700℃);

- [0137] 5. 将催化剂在 700℃下在氮气 (21/min) 中调理 10 分钟；
- [0138] 6. 提供流速为 41/min 的乙烯 C_2H_4 20 分钟；
- [0139] 7. 在不连续反应器的冷区中在 N_2 (21/min) 下进行 10 分钟吹扫。
- [0140] 将出来的产物称重并根据先前描述的公式进行收率计算。
- [0141] 表 6: 使用不同的干燥的催化剂时的纳米管的收率
- [0142]

催化剂	收率 (%) $\pm 5\%$	NTs 的质量
干燥的 MWA 040122	395	良好的 MWNTs (参见照片')
干燥的 MWA 环 5	625	良好的 MWNTs (参见照片')
干燥的 MWA 环 7	575	良好的 MWNTs

- [0143] MWNTs = 多壁纳米管
- [0144] 表 6 示出了不同催化剂的收率。可以注意到在环形干燥器中干燥的催化剂 (MWA 环 5 和 MWA 环 7) 的收率 (625% 和 575%) 明显高于在烘箱中干燥的催化剂的收率 (395%)。
- [0145] 图 5 和 6 分别示出了在 120℃烘箱中干燥的和在 155℃在环形干燥器中干燥的 Fe-Co/ Al_2O_3 催化剂上合成的纳米管。
- [0146] 干燥形式对多壁碳纳米管的质量没有任何影响。相反地, 与在烘箱中干燥的催化剂“MWA 040122”相比, 从“MWA 环 5”和“MWA 环 7”样品合成的纳米管的直径分布更均匀。这在图 7 中示出。
- [0147] 干燥形式 (不论是在烘箱中还是在环形干燥器中) 因而都非常大地影响着催化剂的宏观外观。实际上, 在烘箱中 120℃温度下干燥的催化剂是以块的形式存在, 它们随后在混合机中被研磨, 以获得均匀的粉末, 从而在合成碳纳米管的反应器中可均匀地放置该粉末。在环形干燥器中进行干燥的过程中, 干燥的催化剂已经是一种非常细且均匀的粉末形式。由此可以确定, 催化剂颗粒的外部粒度在影响多壁碳纳米管生产收率的同时并不影响它们的质量。

[0148] 实施例 4: 制备步骤 (特别是浸渍步骤) 的重要性

[0149] 设定在实施例 1 中随催化剂粒度变化所观察到的碳纳米管收率的差别, 在用金属盐溶液浸渍之前, 氢氧化铝被研磨和筛分至不同的颗粒尺寸。这是本发明的优选实施方式。

[0150] 表 7 示出了利用由研磨和筛分过的 $Al(OH)_3$ 载体制备的催化剂所获得的碳纳米管的合成结果。可以注意到, 与研磨和过滤之前浸渍的氧化铝相比 (实施例 1), 碳纳米管的收率有很大的提高。

[0151] 在这种情况下, 尺寸 $< 63 \mu m$ 的颗粒具有同样的碳纳米管收率百分比 (1030%)。

[0152] 合成条件:

[0153] - C_2H_4 流速: 41/min.

[0154] - 合成时间: 20min.

[0155] - 温度: 700℃

[0156] - C_2H_4 空间时间 (M/F): 0.9g. h/mo l

[0157] 表 7: 利用由在浸渍之前研磨和筛分过的 $Al(OH)_3$ 载体制备的催化剂所获得的碳纳米管的合成结果:

[0158]

性质	< 20 μm	0-63 μm	> 63 μm	所有尺寸
%纳米管收率	1, 032	1, 021	816	390
mol C(纳米管)/mol C(C ₂ H ₄)	0.39	0.39	0.31	0.16
相对收率	2.7	2.6	2.1	1.0

[0159] 表 3 和 7 还示出了碳纳米管收率百分比随催化剂粒度的变化, 该催化剂粒度相关于在实施例 1 和 2 中制备的样品的所有颗粒尺寸。可以注意到, 本发明的优选制备方法 (实施例 3) 使纳米管收率提高了大约 2.7 倍, 而按照现有技术制备的催化剂中的小颗粒 (<20 μm) 显示出相对于所有颗粒尺寸的 2.0 的相对收率。

[0160] 小颗粒比大颗粒拥有更大的外部表面积, 由于这个原因, 依据固体的粒度可以预期化学组成的不同。事实上, 通过对各种样品进行 X-射线光电子能谱法 (XPS) 分析 (图 7) 可以揭示出取决于催化剂粒度的负载的 Co 和 Fe 相的表面的分散状态和组成的不同。

[0161] 此外, 碳纳米管的合成是一个吸热反应, 因此高温对它有利。由于这个原因, 该反应受到催化剂中温度和质量传递现象以及催化剂颗粒导热性的影响。文献指出, 取决于温度和介质 (真空, 空气, 氦气), 氢氧化铝的导热性随材料大孔性和颗粒间空间的减少而增大。

[0162] 这两个同时作用可用来解释碳纳米管合成随颗粒尺寸分布的性质。

[0163] 总结

[0164] 结果证明, Fe-Co/Al(OH)₃ 催化剂的颗粒尺寸极大地影响着多壁碳纳米管的生产收率而不影响它们的质量。因而, 纳米管的生产收率随着催化剂颗粒的外部尺寸的减小而增大。此外, 多壁纳米管的尺寸分布看起来随着催化剂颗粒的外部尺寸的减小而更加被单分散。

[0165] 通过与现有技术得到的结果进行比较, 可以观察到, 通过使用具有更细初始粒度的 Fe-Co/Al(OH)₃ 催化剂可以合成具有更加紧地围绕平均值分布的外部直径尺寸的多壁碳纳米管。这些平均值对于干燥的 MWA 环 5 而言是 6.8nm, 对于 M20 样品 (粒度小于 20 μm) 而言是 7.1nm。此外, 得到的无定形碳的百分比实际上为 0。

[0166] 通过使用 Fe 和 Co 溶液浸渍粒度小于 63 μm 的研磨和筛分的载体可以得到具有非常高的关于碳纳米管生产的性能的催化剂。

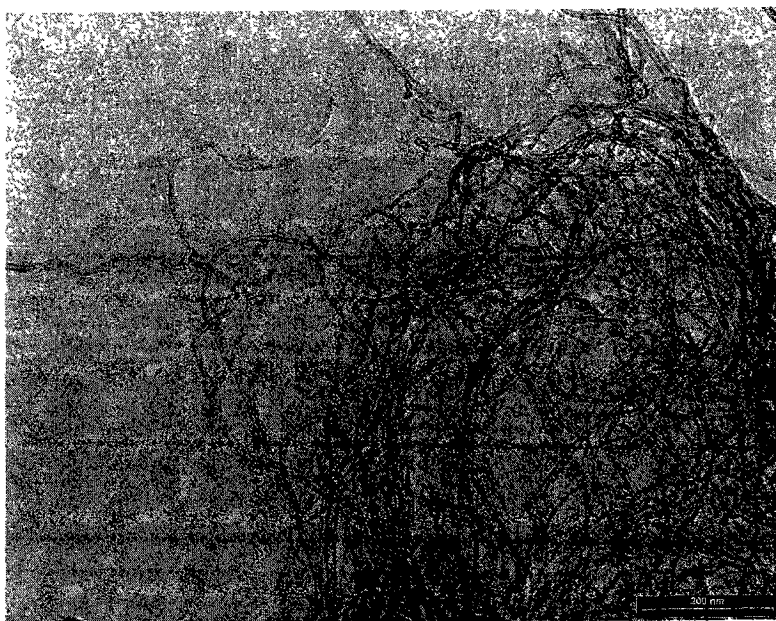


图 1

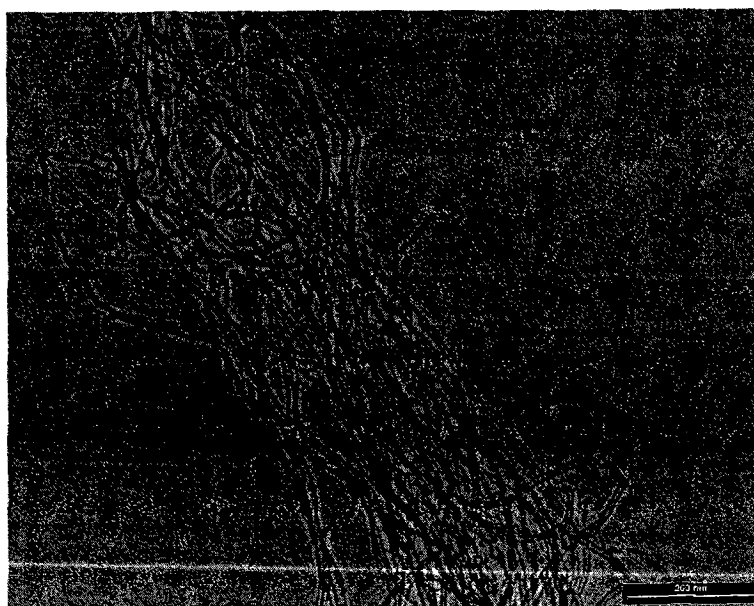


图 2



图 3

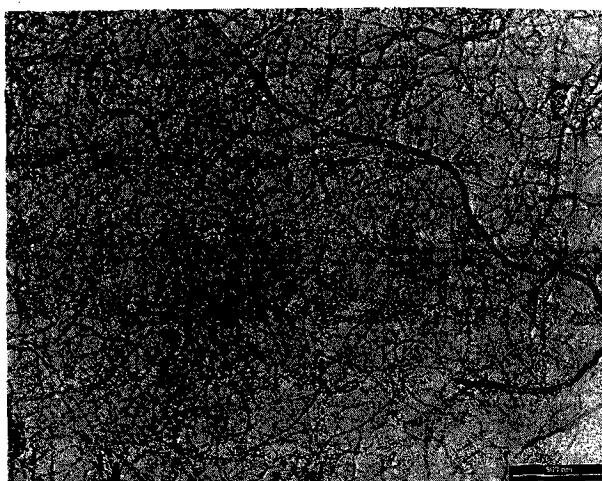


图 4

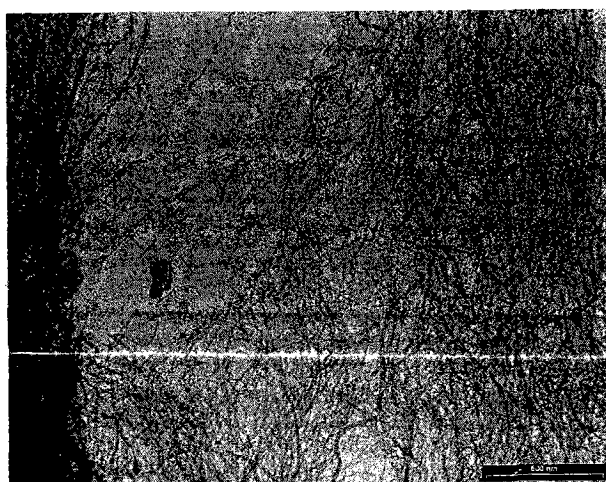


图 5

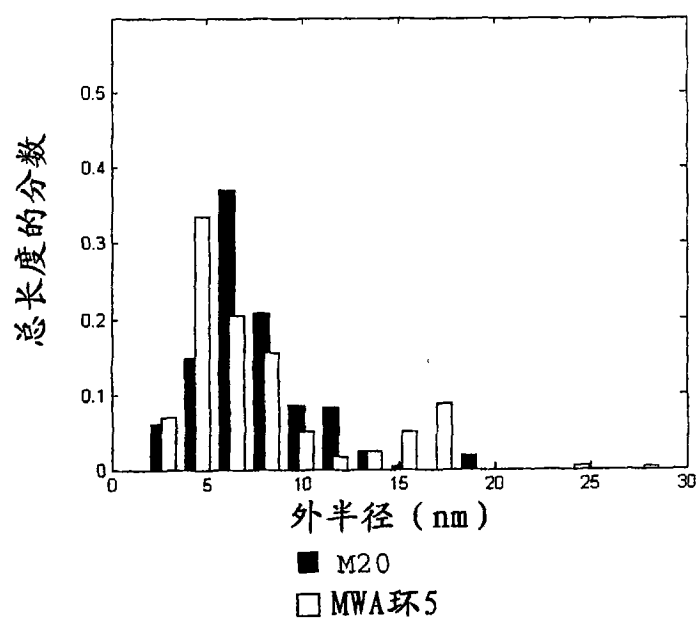


图 6

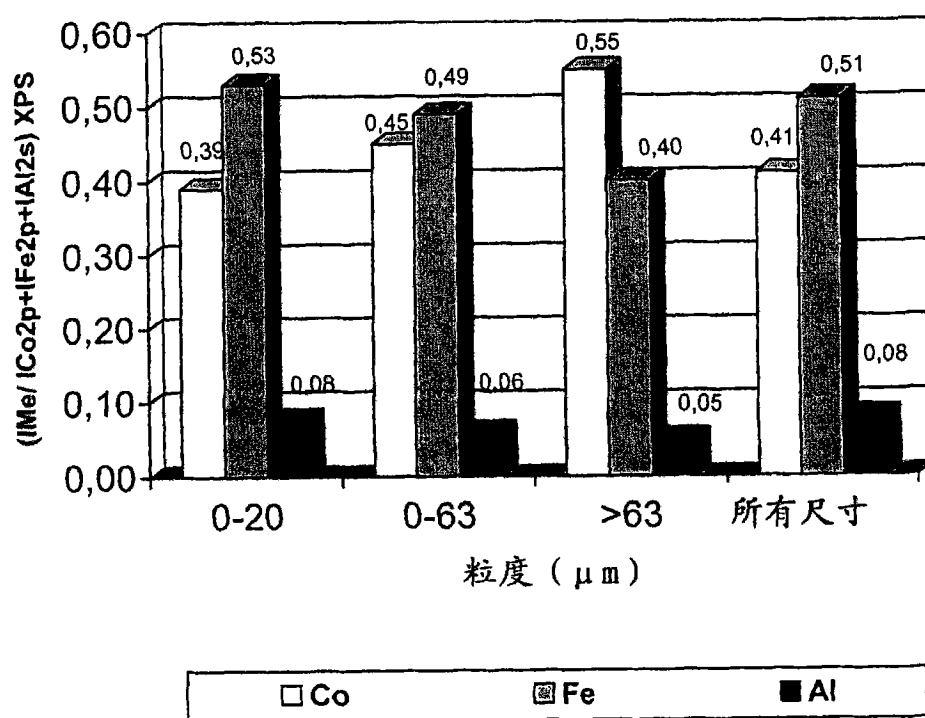


图 7