

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610001493.6

[51] Int. Cl.

C01B 31/02 (2006.01)

D01F 9/12 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 8 月 16 日

[11] 公开号 CN 1817791A

[22] 申请日 2001.6.1

[21] 申请号 200610001493.6

分案原申请号 01810504.1

[30] 优先权

[32] 2000. 6. 2 [33] US [31] 09/587,257

[71] 申请人 俄克拉何马大学董事会

地址 美国俄克拉荷马州

[72] 发明人 D·E·里萨斯夸 B·基提亚南

W·阿尔瓦雷斯 L·巴尔扎诺

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 沙 捷

权利要求书 3 页 说明书 17 页 附图 5 页

[54] 发明名称

生产碳纳米管的方法和装置

[57] 摘要

一种催化生产碳纳米管的方法和装置。在连续阶段将催化剂粒子暴露于不同的工艺条件，其中催化剂粒子直到达到优选的工艺条件才与反应(催化)气体接触，由此控制生成的碳纳米管的数量和形状。该方法还考虑能再循环和重新使用气体和催化剂微粒材料的方法和装置，因此最大化成本效率，减少浪费，减少对额外原料的需要，并且以更低成本生成更大量的碳纳米管，特别是 SWNT。

1. 一种催化反应器，该反应器包括：

中腔室，其具有通过输入端加入并从输出端除去一定量催化剂粒子的腔室；和

5 多对气体接收和输出室，每一对包括相邻于中间室的部分腔室的进气室，相应的出气室对着进气室并与进气室相邻的中间室的相同部分腔室相邻，其中所有的进气室和出气室都与腔室的相邻部分相互联系，以便当气体在升高的压力下被引入进气室时，该气体从进气室通过其中的管口进入腔室的相邻部分，穿过腔室内含有的催化剂粒子，
10 然后由此进入相应的出气室以从催化反应器排出。

2. 如权利要求 1 所述的催化反应器，其中气体流入并流出每对气体接收和输出室可以独立于所述腔室内所述催化剂粒子的流速来进行控制。

15

3. 如权利要求 1 或 2 所述的催化反应器，还包括再循环和重新使用从所述催化反应器中出去的气体的机理。

4. 如权利要求 1—3 中任何一项所述的催化反应器，还包括加工
20 处理从所述催化反应器中除去的催化剂粒子的装置，从而将催化产物与所述催化剂粒子相分离。

5. 如权利要求 1—4 中任何一项所述的催化反应器，还包括再加工所述催化剂粒子以便在所述催化反应器中重新使用的装置。

25

6. 一种生产碳纳米管的催化反应器，其包括；

将催化剂粒子进料到该反应器的室中的装置，其中所述的催化剂粒子包含载体材料和催化剂，其中所述的催化剂可有效地催化含碳气体向碳纳米管的转化；

30 将所述的催化剂粒子与还原气体相接触而将该催化剂粒子还原形

成还原的催化剂粒子的装置；和

将所述还原的催化剂粒子与含碳气体在足以引起碳纳米管的催化生产的反应温度下接触一段持续时间从而形成带有碳纳米管的反应过的催化剂粒子的装置，其中所述碳纳米管主要是单壁碳纳米管。

5

7. 如权利要求 6 所述的催化反应器，其包括从所述催化剂粒子除去空气的装置。

8. 如权利要求 6 或 7 所述的催化反应器，其包括预热所述还原的
10 催化剂粒子的装置。

9. 如权利要求 6—8 中任何一项所述的催化反应器，其包括从所述反应过的催化剂粒子上冲洗掉气体的装置。

10. 如权利要求 6—9 中任何一项所述的催化反应器，其包括冷却
15 所述反应过的催化剂粒子的装置。

11. 如权利要求 6—10 中任何一项所述的催化反应器，其包括氧化所述反应过的催化剂粒子的装置。

20

12. 如权利要求 6—11 中任何一项所述的催化反应器，其包括从所述单壁碳纳米管分离所述载体材料和所述催化剂的装置。

13. 如权利要求 6—12 中任何一项所述的催化反应器，其包括将
25 所述载体材料和所述催化剂回收和再结合以形成再生的催化剂粒子的装置。

14. 如权利要求 6—13 中任何一项所述的催化反应器，其包括将所述再生的催化剂粒子进料到所述反应器中的装置。

30

15. 如权利要求 6—14 中任何一项所述的催化反应器，其中暴露所述还原的催化剂粒子以便催化形成单壁碳纳米管的装置能够使所述

含碳气体以超过 $30,000 \text{ h}^{-1}$ 的空速与所述催化剂粒子相接触。

16. 如权利要求 6—15 中任何一项所述的催化反应器，其中所述形成再生的催化剂粒子的装置还含有在将所述催化剂与载体材料相结合之前或之后对所述载体材料进行焙烧和粒化的装置。

17. 如权利要求 6—16 中任何一项所述的催化反应器，其中所述将载体材料和催化剂回收和再结合的装置包括在再生所述催化剂粒子之前额外加入载体材料和/或催化剂的装置。

10

18. 如权利要求 6—17 中任何一项所述的催化反应器，其中每个气体流动装置均具有控制气体流速的装置，该控制气体流速的装置独立于所述催化剂粒子的流速。

15 19. 如权利要求 6—18 中任何一项所述的催化反应器，其中所述催化反应器使用连续流动方法。

20. 如权利要求 6—18 中任何一项所述的催化反应器，其中所述催化反应器使用流化床型方法。

生产碳纳米管的方法和装置

发明背景

5 本发明涉及生产碳纳米管的领域，更确切地说，但不是作为限制，本发明涉及生产单壁碳纳米管（single-walled carbon nanotube）的方法和装置。

 碳纳米管(也称作碳纤维)是具有完全的富勒烯管帽的石墨板的无缝管，其首先作为多层同心管或多壁碳纳米管被发现，随后作为过渡
10 金属催化剂存在下的单壁碳纳米管。碳纳米管已表现出有希望前景的应用，该应用包括纳米规模的电子设备、高强度材料、电子场发射、扫描探针显微镜的尖端和气体储藏。

 一般地，在这些应用中，单壁碳纳米管的使用优于多壁碳纳米管，因为单壁碳纳米管的缺陷少，因此强度和导电性大于相同直径的多壁
15 碳纳米管。单壁碳纳米管与多壁碳纳米管相比，缺陷出现的可能性小，因为多壁碳纳米管通过在不饱和碳价之间形成桥接从而能够承受偶然的缺陷而存在，然而单壁碳纳米管没有邻近的器壁来补偿缺陷。

 但是，这些新型单壁碳纳米管用于实际技术所需的数量仍旧是成问题的。仍然需要高质量的单壁碳纳米管的大规模生产方法。

20 现在，存在三种合成碳纳米管的主要方法。这些方法包括碳的激光烧蚀(Thess, A.等人的 Science, 273:483, 1996)，石墨棒的电弧放电(Journet, C.等人的 Nature, 388:756, 1997)和烃类的化学蒸汽沉积(Ivanov, V.等人的 Chem. Phys. Lett., 223:329, 1994; Li A.等人的 Science, 274:1701, 1996)。通过催化烃类裂化生成的多壁碳纳米管现在具有商业
25 规模(美国专利 5,578,543)，然而通过激光(Rinzler, A. G.等人的 Appl. Phys. A., 67:29, 1998)和电弧(Journet, C.等人的 Nature, 388:756, 1997)技术生成的单壁碳纳米管仍旧处在克级规模。

 在过渡金属催化剂上的碳蒸汽沉积不同于激光和电弧技术，其趋于生成作为主要产物的多壁碳纳米管，而不是单壁碳纳米管。但是，
30 从催化的烃类裂化过程制备单壁碳纳米管已取得了一些成就。Dai 等人

(Dai, H.等人的 Chem. Phys. Lett., 260:471 1996)解释了网状的单壁碳纳米管, 该单壁碳纳米管由一氧化碳(CO)和负载于加热至 1200℃的氧化铝上的钼(Mo)催化剂发生歧化反应来生成。从报道的电子显微图象可以看出, Mo 金属明显地附着在纳米管的顶端。报道的单壁碳纳米管的直径通常是 1nm 至 5nm, 似乎是受到 Mo 的粒度的控制。在 850℃至 1200℃之间使用含有铁、钴或镍的催化剂, 从而形成多壁碳纳米管(美国专利 4,663,230)。最近, 利用铁催化剂和硫添加剂于温度 1100-1200℃进行苯的热裂化来生成绳状的单壁碳纳米管束(Cheng, H. M.等人的 Appl. Phys. Lett., 72:3282, 1998; Cheng, H. M.等人的 Chem. Phys. Lett., 289:602, 1998)。将合成的单壁碳纳米管粗糙地排成束状并编织在一起, 类似于从激光蒸发或电弧方法得到的产物。已经提出使用包含一种或多种第 VI 族或第 VIII 族过渡金属的激光目标来形成单壁碳纳米管(WO98/39250)。同时还提出了使用含有铁和至少一种选自第 V 族(V、Nb 和 Ta)、VI(Cr、Mo 和 W)、VII(Mn、Tc 和 Re)或镧系元素的金属催化剂(美国专利 5,707,916)。但是, 使用这些催化剂的方法没有表现出所制备的纳米管具有单壁碳纳米管与多壁碳纳米管的比率高的性能。而且, 金属催化剂是生产过程的昂贵成分。

另外, 反应步骤之前或之后的分离步骤意味着一大部分生产碳纳米管所需的资金和操作成本。因此, 单壁碳纳米管从多壁碳纳米管和污染物(即无定形和石墨形的碳)中的纯化比碳纳米管的实际生产更费时, 更昂贵。

因此, 需要寻求一种在减少成本的条件能合成大量的基本上纯净的单壁碳纳米管的生产纳米管的新颖并且改进的方法。本发明涉及生产纳米管的所述方法和装置。

25

发明概述

本发明提供了能避免缺陷和现有技术缺点的生产碳纳米管的方法和装置。广义上讲, 该方法包括在反应器内将金属催化剂粒子和有效量的含碳气体在足以催化生成碳纳米管的温度下接触, 其中生成大部分的碳纳米管。

30

而且，本发明考虑了能将催化剂粒子在连续阶段与不同的工艺条件接触的方法，其中催化剂粒子直到达到优选的工艺条件才与反应(催化)气体接触，由此控制生成的碳纳米管的数量和形状。该方法还考虑能再循环和重新使用气体和催化微粒的方法和装置，因此将成本效率最小化，减少了浪费，减少了额外原料的需要，并且以更低的成本生成更大量的碳纳米管，特别是单壁纳米管(SWNT)。

当结合所附的附图和所附的权利要求对说明书中进行阅读时，本发明的其它目的、特征和优点从如下的详细说明书将更明显。

附图描述

图 1 是表示本发明的一个实施方案的工艺步骤的流程图。

图 2 是按照本发明的一个实施方案所考虑工艺过程使用的反应器的截面图。

图 3 是经过图 2 中的反应器的 3-3 线的截面图。

图 4 是本发明的方法所用的装置的示意图。

图 5 是本发明的方法所用的另一种装置的示意图。

发明详述

在此所述的本发明的方法的优选实施方案，其特征在于图 1 所示的概要流程图。图 1 所示的过程不仅仅是本发明的一种实施方案，应该理解成本发明不限于在此所述的此实施例或其它的实施例。

图 1 表示碳纳米管的连续催化制备方法的一系列工艺步骤 A-Q。在步骤 A 中，将一定量的催化剂粒子引入反应器，例如该反应器不限于在此详细描述并表示于图 2 和 3 中的反应器 10。催化剂粒子是含有对形成碳纳米管有效的催化剂的任何微粒。在此将催化剂粒子特别优选的实施方案进行描述，但应该理解，本发明并不仅限于在此详细描述

催化剂粒子的类型。在任何情况下，催化剂粒子一般包含固体载体材料，首先将该固体载体材料用金属催化剂(即过渡金属前体)浸渍、焙烧，然后优选加工成颗粒形状。造粒过程要么在催化剂(过渡金属前体)浸渍载体材料之前进行，要么在催化剂浸渍载体材料之后进行。

本方法为生产单壁碳纳米管(SWNT)而进行特别设计,因为在该方法中高度控制催化剂粒子在不同阶段的反应条件(例如,温度和反应条件下的持续时间)。调整温度和反应浓度的能力对得到生成 SWNT 所需的高选择性是重要的。在此处描述的方法中,这些问题通过细分工艺和反应器而已经得到解决,其中工艺步骤发生在不同的阶段,因此,催化剂粒子直到达到最优的反应条件才与反应气体(例如 CO)接触。例如,纳米管的产量受到催化剂的配方(例如,过渡金属的比率、载体的类型和金属装载量)、操作参数(例如,反应温度、催化气体压力、空速和反应时间)和预处理条件(例如,还原和焙烧)的影响。

10 将催化剂粒子引入反应器后,进行步骤 B,其中用加热的惰性气体(例如 He)高压下处理催化剂粒子,该惰性气体不仅能够将催化剂粒子预热至高温(例如, 700°C),而且能够从催化剂粒子中除去空气,为随后的还原步骤作准备。在步骤 C 中,催化剂粒子于约 500°C在高压下与诸如 H₂ 之类的还原气体接触,该还原气体至少部分地还原催化剂粒子内的催化剂,从而为催化作用作准备,并且通过惰性气体(例如, 15 加热至 750°C的 He)在高压下从催化剂粒子中冲洗掉还原气体,该惰性气体还为下面的步骤再加热催化剂粒子。在此所用的术语“高压”或“升高的压力”通常是指约 1atm 至约 40atm 的范围,其中优选 6atm。其它升高的压力可用于在此考虑的本发明的其它变化。

20 步骤 D 接着步骤 C,并且是反应步骤,其中将加热至适当反应温度(例如 750°C-900°C)的有效量含碳气体(例如 CO)在高压下与还原的催化剂粒子。在该阶段在催化剂粒子上形成碳纳米管和无定形碳。注意到在催化剂粒子接触含碳气体之前,再加热气体(例如 He 之类的惰性气体)在高压下将还原气体(例如,H₂)从催化剂粒子流中冲洗出来。

25 进行步骤 D 后,催化剂粒子进行步骤 E,其中将反应了的催化剂粒子在高压下与加热的反应后气体(例如加热至 750°C的 He)接触,该反应后的气体能够冲洗掉前面的步骤 D 残留的含碳气体,然后用冷却气体(例如 He 或其它的惰性气体)在高压下在更低的温度(例如, 300°C或更低)将冲洗掉的催化剂粒子冷却。将反应了的催化剂粒子冷却后,开始进行步骤 F,其中将催化剂粒子在高压下在 300°C与加热的氧化气体流(例如, O₂)接触,其中将无定形碳颗粒从催化剂粒子中燃烧掉,在催

30

化剂粒子上基本上仅留下碳纳米管。在步骤 G 中, 为了进一步的加工处理而将氧化的催化剂粒子从反应器中除去。在步骤 H 中, 将催化剂粒子进行能将催化剂(其承载纳米管)与载体相分离的纯化处理。在优选的方法中, 将诸如 SiO_2 之类的载体通过用碱(例如, 浓度为 0.1-1.0 摩尔的 NaOH)处理、在优选的温度(约 22°C 至约 70°C)进行强烈搅拌或声学方法或本领域的普通技术人员公知的适当方法来使其溶解。另外, 载体溶于酸而不溶于碱, 例如, 利用 HCl 、 HF 、 HNO_3 、王水或硫代铬的混合物溶解 MgO 载体、氧化铝载体或 ZrO_2 载体。其它的载体材料可需要与催化剂相分离的其它方法, 例如, 利用诸如氯化物之类的有机溶剂, 这些也被认为包含在本发明的范围之内。例如, 在可供选择的实施方案中, 在利用本领域公知的方法进行超声处理后, 使用有机溶剂通过萃取将碳纳米管和二氧化硅载体分离。

在此所用的术语"催化剂"还可互换地使用下面的任何术语"催化剂材料"、"金属型催化剂"、"金属催化剂"、"过渡金属"和"过渡金属前体"。术语"载体"可互换地使用术语"载体材料"或"载体成分"。

载体与催化剂分离后, 在步骤 I 中通过将催化剂与强酸(例如, 0.1M 至 9M)接触来进一步处理, 由此进行催化剂的溶解以及与纳米管的分离, 并在步骤 J 中生成纯净形式的碳纳米管。然后将碳纳米管进一步加工处理而生成更高纯度的碳纳米管。

本发明的关键方面是再循环和重新使用载体材料和催化剂材料, 从而提高纳米管生产方法的经济性。金属催化剂的再使用是重要的, 因为金属催化剂是整个方法中最昂贵成分之一。在步骤 K 中, 从步骤 H 得到的溶液中通过沉淀作用回收载体, 其中碱(或酸)被中和。将"新鲜"载体在步骤 M 加入到在步骤 K 沉淀出的载体中, 从而补充在加工处理过程中损失的载体材料。同样地, 在步骤 L 中通过沉淀作用从溶液中回收金属催化剂, 其中酸(或其它溶解溶液)被中和。将"新鲜"催化剂在步骤 N 加入到在步骤 L 回收的催化剂中, 从而补充在该方法的前述步骤过程中损失的催化剂材料。沉淀出的载体和催化剂材料和新鲜的载体和催化剂材料在步骤 O 中组合, 其中将载体材料和催化剂用本领域的普通技术人员公知的方法进行处理, 将载体材料用催化剂浸渍。然后再次利用本领域公知的方法在步骤 P 中将浸渍的载体焙烧并造粒,

由此形成要进料到反应器内的催化剂粒子。如果需要,在步骤 Q 中,额外的"新鲜"催化剂粒子可在该阶段加入并与步骤 P 的催化剂粒子进行组合,然后一起进料到反应器,由此完成本发明的加工过程。步骤 O 和 P 以能够有效再生反应器所用的催化剂粒子的任何方式进行修饰。

- 5 在此所考虑的碳纳米管的生产方法有很多益处和优点。由于能够高度控制工艺条件和参数,所以将在此考虑的方法进行调整而最大化 SWNT 的生产。该方法是经济的,因为所述方法是连续的(尽管也可以"间歇"进行),并且因为在该方法中所用的材料和气体是可以回收和再循环的。再循环减小了废产物量以及最初所需的原料量,因此减小了
- 10 该方法的全部成本。该方法使得催化剂粒子在气相中停留最小的持续时间,因此能够维持更恒定的反应物浓度(例如,最小化 CO₂ 积累),该反应浓度有利于得到均匀的纳米管产物。在此考虑的方法还能够利用较高的气体流速,因此最小化外扩散效应并最大化热传递速率。按照早期的理论,调整固相(催化剂粒子)的停留时间而不受气相的影响。这
- 15 能够将在此考虑的方法和装置用于宽范围的具有不同活性的催化剂。而且,该方法与反应产率无关,分成独立的阶段和步骤能够利用不同的热处理。这些因素能够最优化气体的空速(小时)。另外,按照描述,在反应器(氧化或"燃烧"步骤)内可以进行产物的初始纯化。

操作条件对反应产率的影响

- 20 通过如下示范性的放热可逆反应可得到 SWNTs:



在反应条件下,Co:Mo 催化剂因不同的现象而失活:

SWNT 自身的形成;

其它碳类物质的形成;

- 25 通过 CO(或其它含碳气体)进行 Co(或其它催化剂)的还原。

由于反应和失活同时发生,因此为了最大化反应产率,重要的是发现 SWNT 的形成远大于催化剂的失活的条件。根据反应是放热可逆的来确定这些条件。

- 30 尽管为制备高选择性的 SWNT 而必须需要高温(大于约 650°C),但如果温度太高(例如,大于约 850°C),纳米管形成的可逆反应增加,总反应速率更低(反应平衡向左移动)。

$$K_{eq}(600^{\circ}\text{C})=0.57\text{psi}^{-1}$$

$$K_{eq}(700^{\circ}\text{C})=0.047\text{psi}^{-1}$$

$$K_{eq}(800^{\circ}\text{C})=0.0062\text{psi}^{-1}$$

重要的是应该注意到，如果能够避免可逆反应(例如通过维持较低
5 的 CO_2 浓度)，根据阿伦尼乌斯 (Arrhenius) 定律，温度越高，反应速率越大。在这种情况下通过催化剂因烧结而失活来给出上限温度。

由于当压力增加时反应式左边气相内的摩尔数大于反应式的右边，SWNT 生成的总反应速率增加，反应平衡向右移动。例如，如果反应用纯 CO 开始并于约 700°C 等温进行，则平衡时 CO 的转化率为 48%
10 至 75%，此时压力的增加为 14.7 至 150psi。

反应过程中生成的 CO_2 也起着非常重要的作用。 CO_2 不仅稀释 CO(和其它的反应气体)，而且还能增加可逆反应的重要性。如果达到平衡条件，其不仅导致更低的反应速率，甚至能够完全抑制反应。如上所述，更高的温度和更低的压力加剧了 CO_2 的效应。在约 800°C 和
15 14.7psi 的条件下， CO_2 /反应气体的比率低至约 0.083，如果不存在其它的气体，其足以能够抑制反应。由于在反应过程中生成 CO_2 ，所以重要的是在反应过程中利用高流速的反应气体来维持较低的 CO_2 /反应气体的比率。

进料物流中惰性气体的存在也具有不良影响。惰性气体不仅通过
20 稀释反应气体增加了反应，而且还使得反应平衡向左移动，甚至是因可逆反应的影响而减小了总反应速率。

因此，特别优选的操作条件是较高的反应气体浓度、温度约 $650\text{--}850^{\circ}\text{C}$ 、高压(大于约 70psi)和较高的空速(大于约 $30,000\text{h}^{-1}$)。

一般地，制备单壁碳纳米管的方法包括将催化剂粒子与有效量的
25 加热到约 500°C 至约 1200°C 、优选约 600°C 至约 900°C 、更优选约 650°C 至约 850°C 、更优选约 700°C 至约 800°C 、最优选约 750°C 的含碳气体接触。

在此所用的短语"有效量的含碳气体"是指气态碳类物质的存在量足以在高温下(例如在此所述的温度)进行碳在催化剂粒子上的沉积，导
30 致碳纳米管的形成。

按照此处的描述，在此所述的催化剂粒子包括优选沉积在载体材料上的催化剂。本发明提供并使用的催化剂是优选的双金属催化剂，并且以特别优选的形式含有至少一种选自第 VIII 族(包括 Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt)的金属和至少一种选自第 VIb 族(包括 Cr、W 和 Mo)或者第 Vb 族(包括 Nb)的金属。本发明所用的双金属催化剂包括 Co-Cr、Co-W、Co-Mo、Ni-Cr、Ni-W、Ni-Mo、Ru-Cr、Ru-W、Ru-Mo、Rh-Cr、Rh-W、Rh-Mo、Pd-Cr、Pd-W、Pd-Mo、Ir-Cr、Ir-W、Ir-Mo、Pt-Cr、Pt-W 和 Pt-Mo。本发明特别优选的催化剂包括 Co-Mo、Co-W、Ni-Mo 和 Ni-W。催化剂可包含一种以上选自每一族的金属。

10 协同作用存在于双金属催化剂的至少两种金属成分之间，因为含有催化剂的金属催化剂粒子与含有第 VIII 族金属或第 VIb 族金属单独作催化剂的金属催化剂粒子相比对于单壁碳纳米管的制备是更有效的催化剂。

在所用的双金属催化剂的含金属的催化剂粒子中，第 VIII 族金属与第 VIb 族金属或第 Vb 族金属的比率也影响单壁碳纳米管的选择性制备。在双金属催化剂中第 VIII 族金属与第 VIb 族金属或第 Vb 族金属的比率优选为约 1:10 至约 15:1，更优选约 1:5 至约 2:1。通常，在选择性制备单壁碳纳米管所用的金属催化剂粒子中，第 VIb 族金属(例如，Mo)或者第 Vb 族金属(例如，Nb)的浓度将超过第 VIII 族金属(例如，Co)的浓度。

20 金属性的催化剂粒子可包含一种以上的选自第 VIII 和 VIb 族和/或 Vb 族的金属。例如，金属催化剂粒子可包含(1)一种以上第 VIII 族的金属和单一的第 VIb 族或 Vb 族金属，(2)单一的第 VIII 族金属和一种以上第 VIb 族或 Vb 族的金属或(3)一种以上第 VIII 族的金属和一种以上第 VIb 族或 Vb 族的金属，或者是一种以上第 VIII 族的金属以及一种或多种来自第 VIb 和 Vb 族中每个族中的金属。

25 通过用含有过渡金属前体的溶液简单浸渍载体来制备催化剂粒子。催化剂还可通过前体化合物(例如，二(环戊二烯基)钴或二(环戊二烯基)氯化钼)的分解来现场形成。

催化剂优选沉积在诸如二氧化硅(SiO_2)、MCM-41(活性晶体材料-41)、氧化铝(Al_2O_3)、 MgO 、 $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ (铝稳定的氧化镁)、 ZrO_2 、分子筛沸石或本领域公知的其它氧化载体之类的载体上。

以本领域的普通技术人员公知的方式将金属催化剂粒子(即沉积在载体上的催化剂)通过在平坦的基质上(例如石英、玻璃、硅和氧化的硅表面)蒸发金属混合物来制备。

沉积在载体上的双金属催化剂的总量在宽范围内进行变化,但通常是金属催化剂粒子总重量的约1%至约20%,更优选金属催化剂粒子重量的约3%至约10%。

在本发明的另外方式中,双金属催化剂没有沉积在载体上,在这种情况下,金属成分基本上包含100%的金属催化剂粒子。

在此所用的适当的含碳气体的实例包括饱和以及不饱和的脂肪烃,例如,甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、己烷、乙烯和丙烯;一氧化碳;诸如丙酮、乙炔和甲醇之类的氧合烃类;诸如甲苯、苯和萘之类的芳香烃及其上述物质的混合物;例如,一氧化碳和甲烷。乙炔的使用促进多壁碳纳米管的形成,然而CO和甲烷是形成单壁碳纳米管的优选原料气体。含碳气体可选择性地与诸如氦气、氩气或氢气之类的稀释气体混合。

在所要求方法的特别优选的实施方案中,催化剂粒子的配方是Co-Mo/二氧化硅催化剂/载体,Co:Mo的摩尔比率为约1:2-1:4。单一金属的Co催化剂或较高Co:Mo比率的催化剂使得选择性降低,生成大量有缺陷的多壁纳米管和石墨。在研究的温度范围内,在没有Co的条件下,Mo对纳米管的生成基本上是无活性的。例如,将催化剂粒子于约500℃在氢气中预热。没有该预热步骤或者是在更高的温度下预还原(即没有足够还原或还原过度),催化剂是无效的,并生成更少的SWNT。诸如氧化铝之类的其它载体具有更差的Co-Mo相互作用,导致选择性和产率的损失。

优选较高的空速(大于约30,000 h^{-1})来最小化 CO_2 的浓度, CO_2 为一种反应副产物,其抑制转化成纳米管。优选较高的CO(或其它反应气体)浓度来最小化无定形碳沉积物的形成,其出现于较低的CO(反应气体)浓度。优选的温度范围的特征在于低于约650℃时生成SWNT的选

择性低；高于约 850℃，因反应的可逆性(放热的)和催化剂的失活而使得转化率降低。因此，最适宜的温度是在约 700℃至约 800℃之间，更优选在约 725℃至约 775℃之间，最优选约 750℃左右。

按照该方式设计在此所考虑的制备方法，即能够使得优选的催化剂配方在约 750℃左右与高浓度的 CO(或其它的反应气体)流接触。利用该方法生成的 SWNT 的质量可通过包括拉曼光谱、程序升温氧化(TPO)和电子显微术(TEM)在内的特性表征技术的组合来确定。

因此，优选的方法包括将 CO 气体流(或其它高浓度的反应气体)在约 750℃、在较高的空速(大于约 30,000/h)、在高压下(大于约 70psi)与催化剂粒子接触 1 小时。

如果能够达到上述条件，可以获得高产率的 SWNT(约 20-25 克 SWNT/100 克装载到反应器内的初始催化剂)和高选择性(>90%)。

操作

实施本方法的装置的优选实施方案表示于图 2 和 3 中。装置是用参考数字 10 标识的反应器。反应器 10 由三个同心腔室构成，即内腔室 12、具有内空间 15(在此也称作腔)的中腔室 14 和外腔室 16。内腔室 12 细分成许多进气室(接收气体)，其包括预加热的气体进气室 20a、还原气体进气室 20b、再加热的气体进气室 20c、反应气体进气室 20d、反应后气体进气室 20e、冷却气体进气室 20f 和燃烧气体进气室 20g。所有的气体进气室 20a-20g 至少分别具有一个相应的气体入口 22a-22g，并且至少分别具有一个相应的气体出口 24a-24g。内腔室 12 进一步包括封闭上端 26 和封闭下端 28。

中腔室 14 具有上端 30(在此也称作输入端)和下端 34(在此也称作输出端)，上端 30 带有能将催化剂粒子进料到中腔室 14 内的输入管 32，下端 34 带有能从反应器 10 中除去反应后的催化剂粒子的输出管 36。中腔室 14 还由至少部分多孔的材料(例如，包括开孔金属或筛网)构成，用于形成中腔室 14 的多孔(或开孔的)器壁部分 38。多孔材料可以是能透过引入到反应器 10 中的气体的任何材料，但该多孔材料不能透过引入到内空间 15(包含于中腔室 14)中的催化剂粒子，并且该多孔材料能够承受反应器 10 的操作条件。该材料对于本领域的普通技术人员是公

知的。整个反应器 10 必须由能承受所处的工艺条件的材料构成，这一点是本领域的普通技术人员能够理解的。

5 外腔室 16 由许多出气室(输出腔)构成，其包括预加热的气体出气室 40a、还原气体出气室 40b、再加热的气体出气室 40c、反应气体出气室 40d、反应后气体出气室 40e、冷却气体出气室 40f 和燃烧气体出气室 40g。所有的气体出气室 40a-40g 都分别具有接收气体进入每一个气体出气室 40a-40g 的多孔器壁部分 42a-42g，并且都分别至少具有一个相应的气体出口 44a-44g，气体通过该出口分别从每一个相应的出气室 40a-40g 排出。

10 所有的气体出气室 40a-40g 都穿过所有的气体进气室 20a-20g，以便使得离开气体进气室 20a-20g 的气体在高压下分别经过多孔器壁部分 42a-42g 并分别进入所有的气体出气室 40a-40g。

在使用中，将定量的催化剂粒子 48 通过输入管 32 连续进料到反应器 10 中，然后进入中腔室 14 的内空间 15。将惰性预加热的气体 50a 15 在高压下通过气体入口 22a 引入到预加热的气体进气室 20a 并经过气体出口 24a，因此，惰性预加热的气体 50a 将与预加热的气体进气室 20a 相邻的催化剂粒子 48 加热至所需的预定温度。然后惰性预加热的气体 50a 穿过多孔部分 42a 进入预加热的气体出气室 40a，并通过气体出口 44a 从预加热的气体出气室 40a 排出。在优选的实施方案中，预 20 热温度约为 700℃，但在另外的实施方案中预热温度为约 500℃至约 1200℃。

将催化剂粒子 48 加热后，将其移入与还原气体进气室 20b 相邻的位置，然后通过加热的还原气体 50b(例如 H₂)还原催化剂粒子，该还原 25 气体在高压下通过气体入口 22b 引入到还原气体进气室 20b 并由此经过气体出口 24b，其中加热的还原气体 50b 穿过催化剂粒子 48，通过多孔器壁部分 42b 进入还原气体出气室 40b，然后通过气体出口 44b 从还原气体出气室 40b 排出。在优选的实施方案中，加热的还原气体 50b 的温度约为 500℃，但是在另外的实施方案中，加热的还原气体 50b 的温度是约 400℃至约 800℃。优选地，加热的还原气体 50b 是 H₂，但 30 在其它的实施方案中可以是 NH₃ 或 CH₄ 或这些气体和其它气体的混合物。

加热的还原气体 50b 将催化剂粒子 48 还原后, 将其移入与再加热的
的气体进气室 20c 相邻的位置, 然后在惰性再加热的气体 50c(例如 He)
的还原过程中在冷却后重新加热, 该惰性再加热的气体在高压下通过
气体入口 22c 引入再加热的气体进气室 20c 并由此经过气体出口 24c,
5 其中再加热的气体 50c 穿过催化剂粒子 48, 通过多孔器壁部分 42c 进
入再加热的气体出气室 40c, 然后通过气体出口 44c 从再加热的气体出
气室 40c 排出。在优选的实施方案中, 再加热的气体 50c 的温度约为
750°C, 但在另外的实施方案中, 再加热的气体 50c 的温度是约 600°C
至约 1200°C。优选再加热的气体 50c 是 He, 但在其它实施方案中可以
10 是 Ar 或 N₂ 或其它惰性气体或其混合物。

催化剂粒子 48 通过再加热的气体 50c 进行重新加热后, 将其移入
与反应气体进气室 20d 相邻的位置, 然后将其暴露于加热的含碳反应
气体 50d(例如 CO), 该含碳反应气体在高压下通过气体入口 22d 引入
反应气体进气室 20d 并由此经过气体出口 24d, 其中加热的含碳反应气
15 体 50 穿过催化剂粒子 48, 通过多孔器壁部分 42d 进入反应气体出气室
40d, 然后通过气体出口 44d 从反应气体出气室 40d 排出。本方法的该
阶段详细地表示于图 3 中。在优选的实施方案中, 加热的含碳反应气
体 50d 的温度约为 750°C, 但在另外的实施方案中, 加热的含碳反应气
体 50d 的温度是约 500°C 至约 1200°C。优选加热的含碳反应气体 50d
20 是 CO, 但在其它实施方案中可以是 CH₄、C₂H₄ 或 C₂H₂ 或其混合物,
但可以是能起到本发明的作用的任何含碳气体。

催化剂粒子 48 与加热的含碳反应气体 50d 发生反应后, 将其移入
与反应后气体进气室 20e 相邻的位置, 然后用加热的含碳反应气体 50d
进行冲洗, 同时在反应温度通过加热的反应后气体 50e(例如 He)冲洗,
25 该加热的反应后气体在高压下通过气体入口 22e 引入反应后气体进气
室 20e 并由此经过气体出口 24e, 其中加热的反应后气体 50e 穿过催化
剂粒子 48, 通过多孔器壁部分 42e 进入反应后气体出气室 40e, 然后
通过气体出口 44e 从反应后气体出气室 40e 排出。在优选的实施方案
中, 加热的反应后气体 50e 的温度约为 750°C, 即与加热的反应气体
30 50d 的温度相同, 但在另外的实施方案中, 加热的反应后气体 50e 的温
度是约 300°C 至约 800°C。优选反应后气体 50e 是 He, 但在其它实施方

案中可以是 N_2 或 Ar 或任何其它惰性气体或能起到本发明的作用的混合物。

5 催化剂粒子 48 通过加热的反应后气体 50e 清除了热含碳反应气 50d 后, 将其移入与冷却气体进气室 20f 相邻的位置, 然后通过冷却气体 50f(例如 He)将其冷却, 为无定形碳的燃烧作准备, 该冷却气体在高压下通过气体入口 22f 引入冷却气体进气室 20f 并由此经过气体出口 24f, 其中 He 冷却气体 50f 穿过催化剂粒子 48, 通过多孔器壁部分 42f 进入冷却气体出气室 40f, 然后通过气体出口 44f 从冷却气体出气室 40f 排出。在优选的实施方案中, 冷却气体 50f 的温度远低于反应后的气体 10 50d 的温度, 例如约 22°C , 但在另外的实施方案中, 冷却气体 50f 的温度是约 0°C 至约 300°C 。理想地, 冷却气体 50f 的温度是足以将催化剂粒子 48 冷却到小于或约等于进行如下步骤的适中温度。优选冷却气体 50f 是 He, 但在其它实施方案中可以是 N_2 或 Ar 或其它惰性气体或其混合物。

15 催化剂粒子 48 通过冷却气体 50f 冷却后, 将其移入与燃烧气体进气室 20g 相邻的位置, 其中将在反应步骤过程中生成的无定形碳残余物通过含 O_2 (例如, 2%至 5%)的加热的燃烧气体 50g 在燃烧(氧化)步骤(没有影响纳米管)烧掉, 该燃烧气体在高压下通过气体入口 22g 进入燃烧气体进气室 20g 并由此经过气体出口 24g, 其中加热的燃烧气体 50g 20 穿过催化剂粒子 48, 通过多孔器壁部分 42g 进入燃烧气体出气室 40g, 然后通过气体出口 44g 从燃烧气体出气室 40g 排出。在优选的实施方案中, 加热的燃烧气体 50g 的温度约为 300°C , 但在另外的实施方案中, 加热的燃烧气体 50g 的温度是约 280°C 至约 320°C 。优选加热的燃烧气体 50g 是在气体混合物中含有 2-5%的 O_2 , 但在其它实施方案中可以是 25 空气或与 He 的空气混合物, 或者可以是能起到本发明的作用的任何其它气体, 从而引起无定形碳在催化剂粒子 48 上的氧化。

将催化剂粒子 48 进行氧化过程而除去无定形碳后, 将其移入反应器 10 的中腔室 14 的下端 34, 然后通过输出管 36 从反应器 10 经过, 按照在此说明的方式进一步纯化和加工处理。

30 虽然没有表示输入、推进以及输出催化剂粒子进入、通过并输出反应器 10 的装置, 但是该机理在本领域是公知的, 该装置可包括诸如

滑动阀、旋转阀、平板加料器、螺旋加料器、螺旋输送机、锥形阀和 L 型阀之类的设备，上述设备用于控制并推进催化剂粒子 48 流入并流出反应器 10。对催化剂粒子 48 的流速进行的控制与反应器 10 内的气流量无关，在一种实施方案中，每种气体 50a-50g 的流速不能相互独立地进行控制，或者是在另外的实施方案中可以独立地进行控制，因此，能够在个体基础上调整工艺条件和参数。

本发明考虑到了反应器 10(按照在此的表示和描述)的构造，从而能够将气体(例如气体 50a-50g)供应到反应器 10，并从反应器 10 输出以后进行再循环。例如，从气体出口 44a 收集惰性预加热的气体 50a(例如，He)，进行纯化(如果需要)，与另外的惰性预加热的气体 50a 混合而代替损失的气体，重新加热并加压，然后于气体入口 22a 再次引入。同样地，从气体出口 44b 收集加热的还原气体 50b(例如，H₂)，进行纯化(如果需要)，与另外的加热的还原气体 50b 混合，重新加热并加压，然后于气体入口 22b 再次引入。按照类似的方式，从气体出口 44c 收集再加热的气体 50c(例如，He)，进行纯化(如果需要)，与另外的再加热的气体 50c 混合，重新加热并加压，然后于气体入口 22c 再次引入。而且，从气体出口 44d 收集热含碳反应气体 50d(例如，CO)，进行纯化(如果需要)，与另外的加热的含碳反应气体混合，重新加热并加压，然后于气体出口 22d 再次引入。同样地，从气体出口 44e 收集加热的反应后气体 50e(例如，He)，进行纯化(如果需要)，与另外的加热的反应后气体 50e 混合，重新加热并加压，然后气体入口 22e 再次引入。从气体出口 44f 收集冷却气体 50f(例如，He)，进行纯化(如果需要)，与另外的冷却气体 50f 混合，冷却，加压，然后于气体入口 22f 再次引入。最后，从气体出口 44g 收集加热的燃烧气体 50g(例如，O₂)，进行纯化来除去诸如 CO₂ 之类的燃烧产物，与另外的加热的燃烧气体 50g 混合，重新加热并加压，然后于气体入口 22g 再次引入。混合气体、纯化气体以及再热和加压的方法对于本领域的普通技术人员来说是公知的，因此，没有必要在此进一步讨论上述方法。

按照此处的描述，图 2 和 3 所示的装置和本说明书相关的部分仅仅描述了一类能用于实施本方法的装置。还可使用的其它装置表示于图 4 和 5 中，下面进一步描述。

图4表示的装置58包括用作连续流化床过程的一个组件的反应器60。将催化剂粒子82通过输入管62进料到还原室64，然后以类似于前面讨论的方式进行还原。将诸如H₂之类的还原气体通过气体入口68引入并通过气体出口70除去。还原步骤后，将催化剂粒子82用任何适当的机理通过输出通道66进料到再热室72，其中将催化剂粒子82通过惰性加热气体(例如He)加热至适当反应温度，该惰性加热气体通过气体入口76引入再热室72，并通过气体出口78除去。加热后的催化剂粒子82通过输出通道74进入反应器60，其中经气体入口80输入前述的含碳气体(例如，CO)使其达到反应条件，其导致催化剂粒子82维持在“流化床”83，其中发生碳纳米管的形成过程。轻的催化剂粒子85可能从流化床83上升，并与废气一起通过排气管84进入轻颗粒捕集器88，该捕集器将轻催化剂粒子85从废气中过滤出来，并通过排气口90将废气排出。因此，能够回收轻的催化剂粒子85，并将其经过捕集器输出通过轻颗粒导管94进入催化剂粒子处理单元96，从而进一步处理并再循环轻催化剂粒子85。同时，在反应器60内适当达到反应条件后，将包含流化床83的催化剂粒子82通过颗粒出口86从反应器60中除去，然后进入冷却室98，其中将惰性冷却气体(例如，He)在更低的温度下通过气体入口102引入，由此冷却反应的催化剂粒子82。通过气体出口104去除冷却气体。然后催化剂粒子82通过输出管100离开冷却室98，然后进入氧化室105。在氧化室105内，催化剂粒子82与通过气体入口106进入的氧化气体(例如，O₂)接触，其中除去催化剂粒子82上的无定形碳残余物。通过气体出口107将气体从氧化室105除去，催化剂粒子82通过输出管108离开，然后经过颗粒导管110进入催化剂粒子处理单元96。在催化剂粒子处理单元96内，将催化剂与催化剂粒子82和85的载体成分分离，通过前面讨论的方法将碳纳米管与催化剂相分离。通过产物出口112将碳纳米管输出，进行另外的纯化。催化剂和载体成分通过分离输出管114传递到催化剂和载体回收单元116，其中通过沉淀析出回收催化剂，并通过沉淀析出回收载体，将催化剂和载体以前面描述的方法相结合来形成该方法可再使用的催化剂粒子82。将所述回收的催化剂粒子82通过进料管118传递回到还原室64而再使用，其可与通过新鲜催化剂粒子输入口120输入的

新鲜催化剂粒子 82 混合。按照前面的解释，将图 4 中的装置 58 所用的气体优选进行回收并在装置 58 内再循环使用。

图 5 表示的装置 128 包括用作半连续间歇式和流化床过程的一个组件的反应器 130。装置 128 的部分取决于间歇式过程，然而部分取决于流化床类过程，按照下面的解释。将催化剂粒子 144 通过输入管 132 进料到还原/加热室 134，其中催化剂粒子 144 以类似于前面讨论的方式进行还原，但是间歇式过程，而不是连续过程。然后在发生还原的同一还原/加热室 134 中将还原后的催化剂粒子 144 重新加热。还原并加热所用的气体通过气体入口 138 引入，并通过气体出口 140 除去。

因此，还原过程与再热过程相互交替。预热后，催化剂粒子 144 通过输出管 136 流出还原/加热室 134，然后经过反应器输入口 142 进入反应器 130，在该反应器内催化剂粒子暴露于通过气体入口 149 进入的含碳气体，由此形成进入流化床 150 的催化剂粒子 144，按照前面对图 4 的装置 58 进行的描述，其中开始出现碳纳米管的形成过程。按照上面对流化床过程的描述，轻的催化剂粒子 145 可从流化床 150 上上升，并与废气一起经过排气管 146 进入轻颗粒捕集器 151，该捕集器将轻的催化剂粒子 145 从废气中过滤出来，并通过废气口 152 将废气排出。因此，能够回收轻的催化剂粒子 145，并将其经过捕集器输出口 154 通过轻颗粒导管 156 进入催化剂粒子处理单元 158，从而进一步加工处理并再循环轻的催化剂粒子 145。同时，在反应器 130 内适当达到反应条件后，将包含流化床 150 的催化剂粒子 144 通过颗粒输出口 148 从反应器 130 中除去，然后进入冷却/氧化室 160，其中将惰性冷却气体(例如 He)在更低的温度下通过气体入口 166 引入，由此冷却反应的催化剂粒子 144。通过气体出口 168 去除冷却气体。冷却后的催化剂粒子 144 与通过气体入口 166 进入的氧化气体(例如，O₂)接触，其中除去催化剂粒子 144 上的无定形碳残余物。气体通过通过气体出口 168 从冷却/氧化室 160 排出，氧化的催化剂粒子 144 通过输出管 162 离开，然后经过颗粒导管 164 进入催化剂粒子处理单元 158。在催化剂粒子处理单元 158 内，将催化剂与催化剂粒子 144 和 145 的载体成分分离，通过前面讨论的方法将碳纳米管与催化剂相分离。碳纳米管通过产物输出口 170 输出，进行另外的纯化。催化剂和载体成分通过分离输出管 172 传递

到催化剂和载体回收单元 174，其中通过沉淀析出回收催化剂，并通过沉淀析出回收载体，将催化剂和载体以前面描述的方法相结合来形成该方法可再使用的催化剂粒子 144。将所述回收的催化剂粒子 144 通过进料管 176 传递回到还原/加热室 134 而重新利用，其可与通过新鲜催化剂粒子输入口 178 输入的新鲜催化剂粒子 144 混合。按照前面的解释，将图 5 的装置 128 所用的气体优选回收并在装置 128 内再循环使用。

可以对在此所述的各种成分、元素和组件的构成和操作、或者是在此所述方法的步骤或步骤顺序作出改变而没有偏离如下权利要求所定义的本发明的精神和实质。

所有在该申请(包括实施例和权利要求)中提出的数字和数量的测定值都是近似的。

在此说明性地公开或要求的本发明可适合在缺乏没有具体公开或要求的任何元素下实施。因此，本发明可包含或基本上由在此所公开的或所要求的元素组成。

如下权利要求具有与该申请一致的最宽的可能范围。权利要求不必限于优选的实施方案或实施例中表示的实施方案。

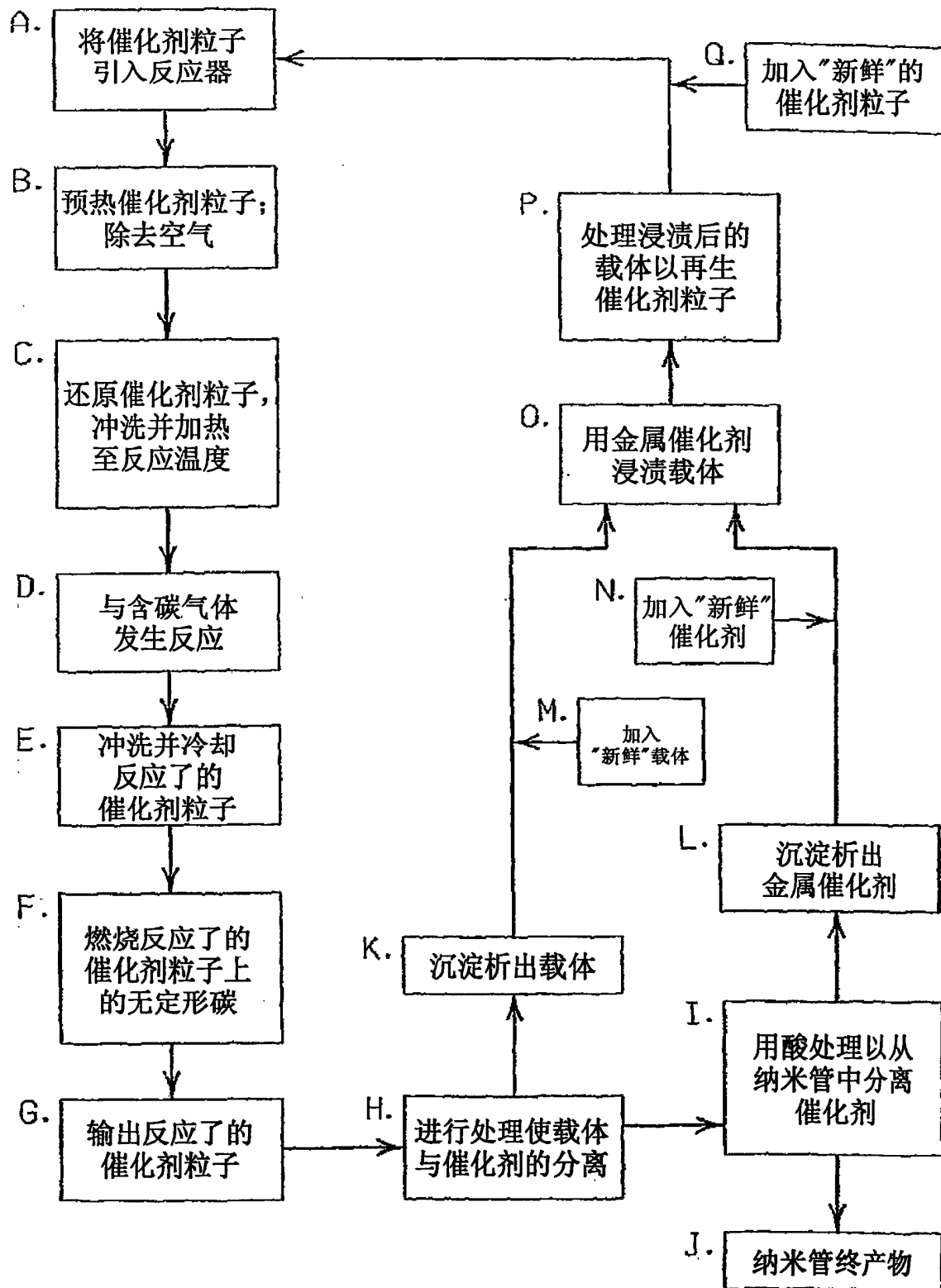


图1

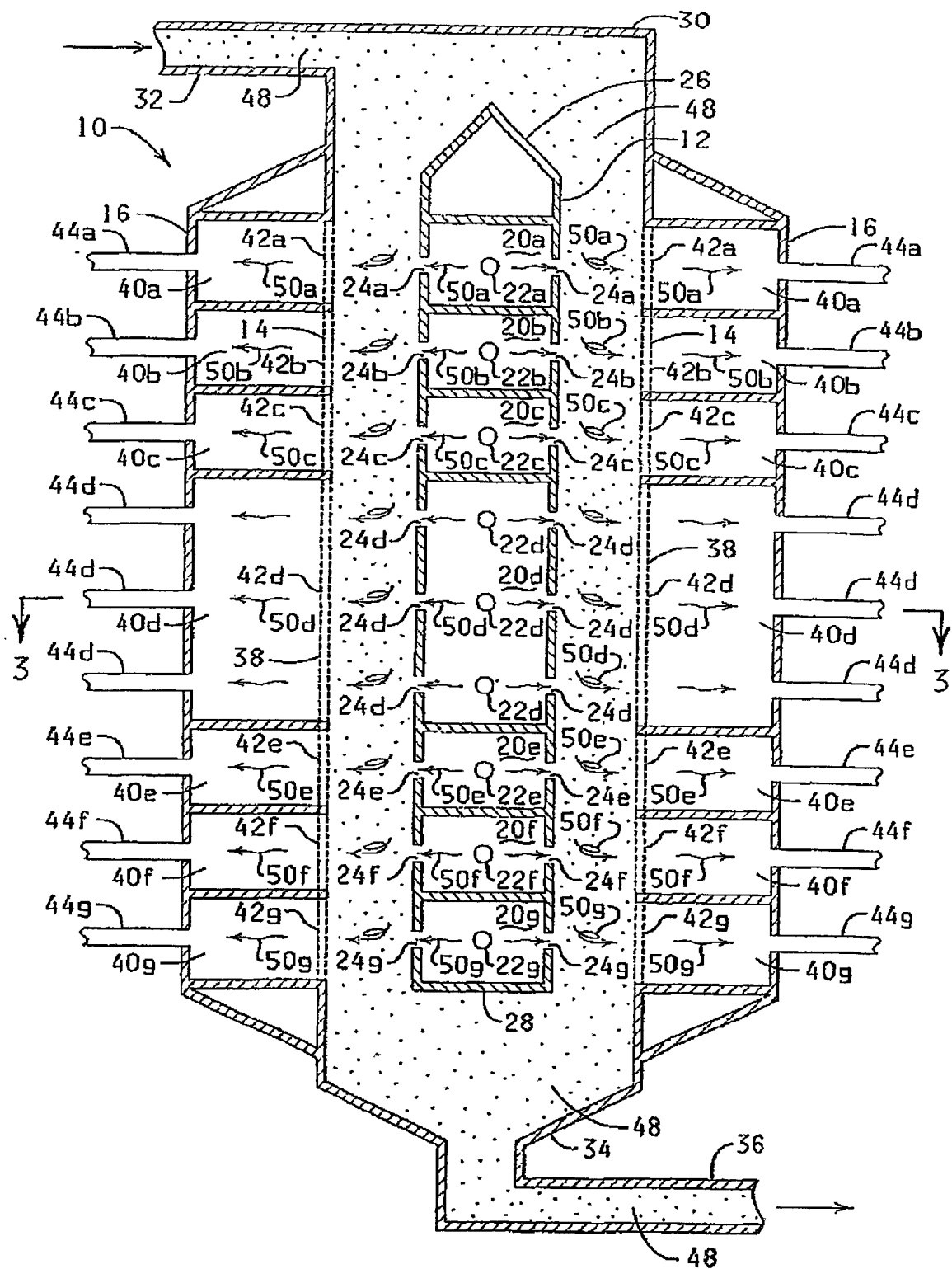


图2

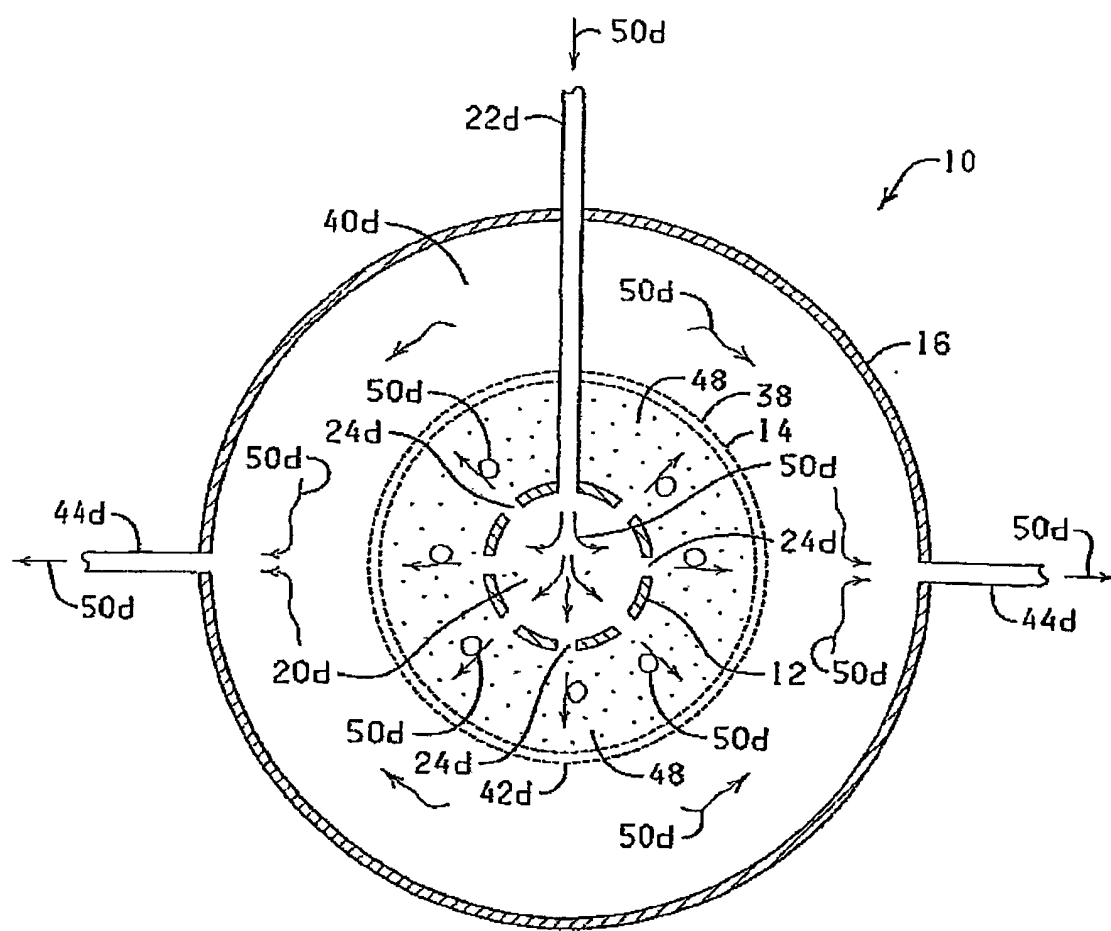


图3

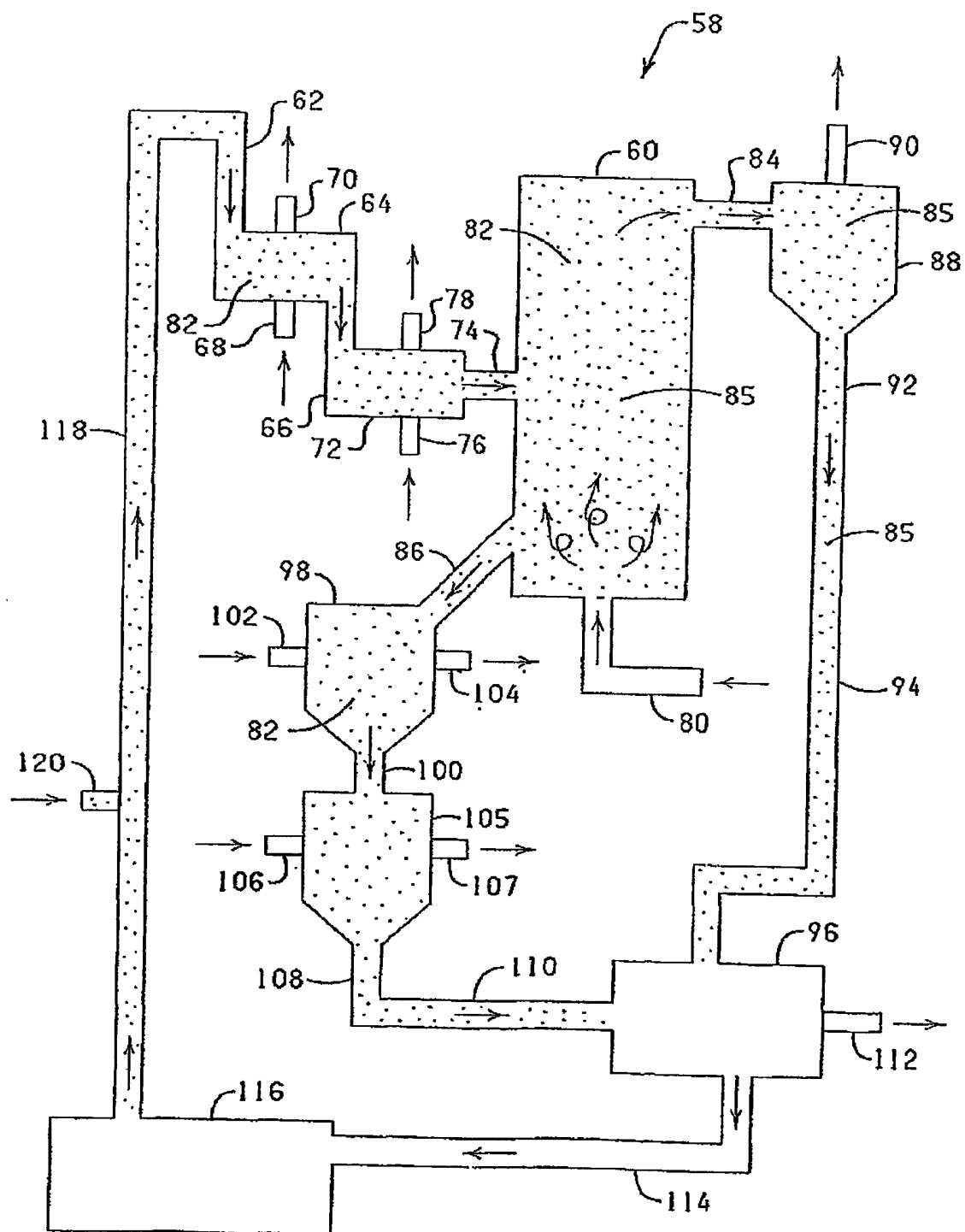


图4

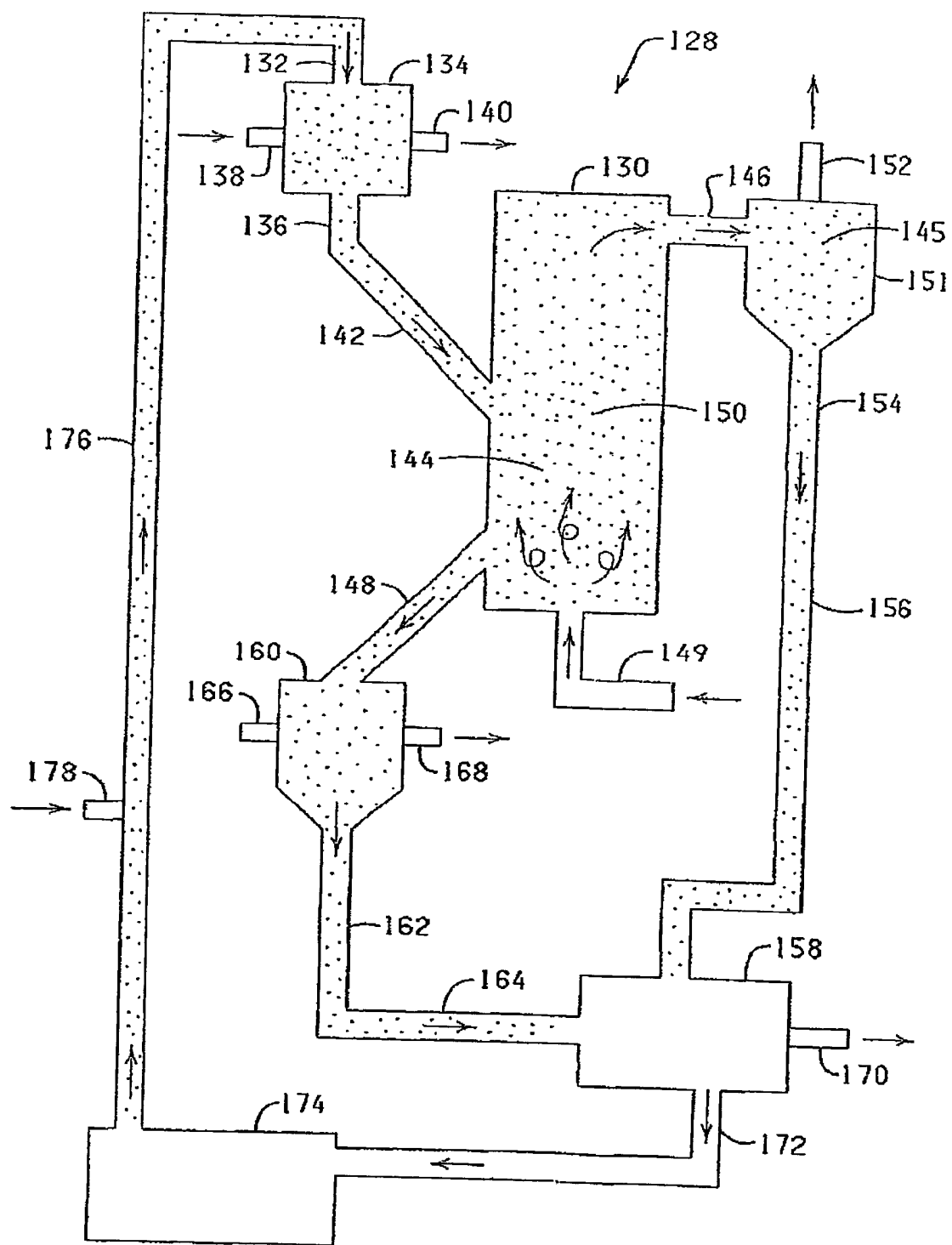


图5