



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101903289 B

(45) 授权公告日 2013.06.26

(21) 申请号 200880121590.6

(22) 申请日 2008.12.09

(30) 优先权数据

102007062421.4 2007.12.20 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.06.18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/010419 2008.12.09

(87) PCT申请的公布数据

W02009/080204 DE 2009.07.02

(73) 专利权人 拜尔技术服务有限责任公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 A·沃尔夫 V·米切尔

L·姆莱齐科 J·阿斯曼

S·布克霍尔兹

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 石克虎 李连涛

(51) Int. Cl.

C01B 31/02 (2006.01)

B01J 23/889 (2006.01)

B01J 37/03 (2006.01)

B01J 8/18 (2006.01)

B01J 8/24 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1994875 A, 2007.07.11, 说明书第3-5页
具体实施方式.

DE 102006007147 A1, 2007.08.23, 说明书第
6-8页具体实施例.

CN 101066758 A, 2007.11.07, 说明书第3页
实施例1.

S.H.Lim et al. Electronic and optical
properties of nitrogen-doped multiwalled
carbon nanotubes. 《Physical Review B》. 2006,
第73卷 045402.

Anastasia E. Shalagina et al. Synthesis
of nitrogen-containing carbon nanofibers by
catalytic decomposition of ethylene/ammonia
mixture. 《Carbon》. 2007, 第45卷 1808-1820.

审查员 蒋涛

权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

生产氮掺杂的碳纳米管的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种在流化床中生产氮掺杂的碳
纳米管 (NCNT) 的方法。

1. 用于生产氮掺杂的碳纳米管 (NCNT) 的方法, 特征在于其至少包括下面的步骤:
 - a. 在溶剂 (L) 中沉淀包含金属 (M) 钴 (Co) 和锰 (Mn) 的两种金属盐 (MS) 连同包含镁 (Mg) 和铝 (Al) 的其它组分 (I), 来得到包含固体 (F) 的悬浮液 (S),
 - b. 从该悬浮液 (S) 中分离固体 (F), 并且任选地对其进行后处理, 来得到形式 $M_1 : M_2 : I_1O : I_2O$ 的混合物和 / 或合金的多相金属催化剂 (K), 其中 M_1 是 Mn, 并且其以 2-65% 的质量比例存在, M_2 是 Co, 并且其以 2-80% 的质量比例存在, I_1O 是 Al_2O_3 , 并且其以 5-75% 的质量比例存在, 和 I_2O 是 MgO , 并且其以 5-70% 的质量比例存在,
 - c. 将该多相金属催化剂 (K) 引入到流化床中,
 - d. 在该流化床中, 在该多相金属催化剂 (K) 上使至少一种包含含氮有机化合物的气态起始材料 (E) 在 300°C - 1600°C 的温度反应, 来得到氮掺杂的碳纳米管 (NCNT),
 - e. 从该流化床中卸料出所述氮掺杂的碳纳米管 (NCNT)。
2. 根据权利要求 1 的方法, 特征在于根据步骤 b) 的分离是以过滤的形式来进行的, 其随后是对所述固体 (F) 进行至少一次清洗。
3. 根据权利要求 1 的方法, 特征在于提供了对于所述固体 (F) 的后处理。
4. 根据权利要求 3 的方法, 特征在于步骤 b) 中的后处理包括至少一次干燥所述固体 (F) 和 / 或煅烧所述固体 (F)。
5. 根据权利要求 1 的方法, 特征在于该多相金属催化剂 (K) 包含具有下面外径的颗粒:
 $20\ \mu\text{m}$ - $1500\ \mu\text{m}$ 。
6. 根据权利要求 1 的方法, 特征在于该多相金属催化剂 (K) 包含具有下面外径的颗粒:
 $30\ \mu\text{m}$ - $600\ \mu\text{m}$ 。
7. 根据权利要求 1 的方法, 特征在于该多相金属催化剂 (K) 包含具有下面外径的颗粒:
 $30\ \mu\text{m}$ - $100\ \mu\text{m}$ 。
8. 根据权利要求 1 的方法, 特征在于根据步骤 d) 的反应是下面的温度进行的:
 500°C - 1000°C 。
9. 根据权利要求 1 的方法, 特征在于根据步骤 d) 的反应是下面的温度进行的:
 600°C - 850°C 。
10. 根据权利要求 1 的方法, 特征在于步骤 d) 中的流化床是这样运行的: 使得至少在反应区中, 将气体速度设定为是该流化床中存在的全部颗粒的最小流化速度的 1.1-60 倍。
11. 根据权利要求 1-10 任一项的方法所生产的氮掺杂的碳纳米管 (NCNT) 在聚合物、陶瓷或者金属中作为复合材料的成分用于改善导电性和 / 或导热性和 / 或机械性能的用途。
12. 根据权利要求 1-10 中任一项的方法所生产的氮掺杂的碳纳米管 (NCNT) 用于生产电路和 / 或导电结构的用途。

生产氮掺杂的碳纳米管的方法

[0001] 本发明涉及一种在流化床中生产氮掺杂的碳纳米管 (NCNT) 的方法。

[0002] 碳纳米管至少在它们由 Iijima 在 1991 年进行了描述 (S. Iijima, Nature 354, 56-58, 1991) 已经变成本领域技术人员公知的。从那以后, 术语“碳纳米管”指的是一种含碳圆柱体, 并且其直径为 3-80nm, 长度是该直径的许多倍, 至少是 10 倍。这些碳纳米管另外的特性是有序的碳原子层, 并且碳纳米管通常具有不同形态的核。碳纳米管的同义词是例如“碳原纤”或者“中空碳纤维”或者“碳竹 (carbon bamboo)”或者 (在卷绕结构的情况中) “纳米卷轴 (Nanoscroll)”或者“纳米卷 (Nanoroll)”。

[0003] 由于它们的尺寸和它们的特别性能, 这些碳纳米管在工业上对于复合材料生产来说是重要的。另外的重要可能性在于电子和能量应用中, 因为它们通常具有比石墨碳例如导电炭黑更高的比电导率 (spezifisch Leitfähigkeit)。当这些碳纳米管在上述性能 (直径, 长度等等) 方面尽可能均匀时, 使用碳纳米管是特别有利的。

[0004] 同样已知的是在生产碳纳米管的制造方法中, 可以用杂原子例如第五主族的原子 (例如氮) 来掺杂这些碳纳米管, 目的是获得碱性催化剂。

[0005] 通常已知的生产氮掺杂的碳纳米管的方法是基于常规的用于传统碳纳米管的生产方法, 例如电弧, 激光烧蚀和催化方法。

[0006] 电弧法和激光烧蚀方法尤其特征在于, 在这些生产方法中形成了作为副产物的炭黑, 无定形碳和大直径纤维等等, 因此所形成的碳纳米管通常必须进行复杂的后处理步骤, 这使得获自这些方法的产品和因此这些方法在经济上是不吸引人的。

[0007] 相反, 催化方法提供了经济的生产碳纳米管的优点, 因为通过这些方法能够以良好的产率来生产高质量的产品。在催化方法的情况中, 通常划分为使用经负载系统的方法和人们所说的“浮式催化剂 (FloatingCatalyst)”方法。

[0008] 前者通常使用位于载体基质 (其本身尤其是催化活性的) 上的催化剂, 而后者通常指的是这样的方法, 在其中催化剂是在用于生产碳纳米管的反应条件下, 由前体化合物 (Precursor) 来形成的。

[0009] Maldonado 等人 (Carbon 2006, 44 (8), 1429-1437) 公开了现有技术的“浮式催化剂”方法的一种典型的实施方案。生产氮掺杂的碳纳米管的方法的特征在于在 NH_3 和二甲苯或者吡啶存在下, 催化成分 (二茂铁) 的原位分解。这样的方法的共同缺点是不可避免的使用了昂贵的有机金属化学品来进行这样的方法。此外, 大部分有机金属化学品化合物对健康是高度有害的或者至少被怀疑是有致癌作用的。

[0010] WO2005/035841A2 公开了一种方法, 其包括生产电极, 该电极包含导电核和沉积到其上的一层氮掺杂的碳纳米管。该方法是符合上述定义的“浮式催化剂”方法, 并且具有相关的缺点。

[0011] Van Dommele 等人和 Matter 等人 (S. van Dommele 等人, 和 Stud. Surf. Sci. and Cat., 2006, 162, 29-36, ed.: E. M. Gaigneaux 等人; P. H. Matter 等人, J. Mol. Cat. A: Chemical 264 (2007), 73-81) 每个公开了现有技术的负载方法的典型的实施方案, 在经负载的催化剂 (该催化剂包含在 SiO_2 或者 MgO 基质上的钴、铁或者镍) 上使用氮掺杂的碳纳

米管,目的是将乙腈或者吡啶作为碳和氮源沉积在碳纳米管上。这些生产方法特征尤其在于它们是在试验室中的固定床反应器上进行的等等。

[0012] 这些方法的替代方法公开在 US2007/0157348 中,在其中氮掺杂的碳纳米管是在固定床中,进一步使用 H_2O 等离子体催化来生产的。该方法尤其包括在基材表面上生产催化金属层,在其上随后形成碳纳米管等等。该方法因此是用于生产碳纳米管的负载方法变体的一种特别实施方案。

[0013] 刚刚描述的方法(负载和“浮式催化剂”方法)通常也是本领域技术人员在通用的术语催化、化学气相沉积(催化化学气相沉积;CCVD)下已知的。所有 CCVD 方法的特征是:所使用的、被称作催化剂的金属成分在合成加工过程中被消耗。这种消耗通常归因于该金属成分的失活,例如由于碳在总颗粒上的沉积,这导致了该颗粒的完全覆盖(这被本领域技术人员称作“包覆(Encapping)”)。

[0014] 再活化通常是不可能的或者不是经济可行的。由于所述的催化剂的消耗,基于所用的催化剂的高产率的碳纳米管对催化剂和方法提出了显著要求。对于碳纳米管的工业生产来说,在全部的工业方法中追求的是高时空产率,同时保持碳纳米管的具体性能以及使得所使用的能量和运行材料最小。

[0015] 方法例如诸如 Van Dommele 等人和 Matter 等人以及 US2007/0157348 所公开的现有技术的方法在这样的目标方面并不是有利的,因为它们是在固定床反应器中进行的,并且因此任何失活的催化剂的交换和替代只能是非常困难的。这样的负载实施方案同样的缺点在于用于使起始材料形成氮掺杂的碳纳米管反应的催化金属中心仅仅存在于颗粒或者基材的表面上。这进而会导致这些实施方案在基于每个颗粒或者基材量的可达到的氮掺杂的碳纳米管的产率方面固有的限制。此外,所用类型的反应器不适于长期连续运行,因为在碳纳米管形成过程中固定床的体积发生了大的变化。按比例放大的这些类型的反应器因此不可能是经济的。

[0016] 不受此限制的方法特别是流化床方法。DE 102006017695A1 公开了一种方法,其包括在流化床中生产碳纳米管,其中尤其公开了一种有利的流化床运行方式,依靠该运行方式能够连续地生产碳纳米管,同时引入新的催化剂和卸出产物。它同样公开了所使用的起始材料可以包含杂原子。没有公开使用能够导致碳纳米管掺杂氮的起始材料。

[0017] DE102006007147 公开了一种可选择的方案,用于实现基于所用催化剂的高产率和用于实现碳纳米管的有利的产物性能。这里,公开了这样一种催化剂,其包含高比例的催化活性金属成分,并因此产生了所期望的高产率。它同样公开了所使用的起始材料可以包含杂原子。没有公开使用能够导致碳纳米管掺杂氮的起始材料。

[0018] 因此本发明的目标是提供一种方法,其能够生产氮掺杂的碳纳米管和能够按比例放大,而不损失现有技术的未掺杂的碳纳米管的有利性能,例如外径是 3-150nm 和长径比 $L : D > 10$ (直径与侧面尺寸的比例)。该方法应当优选能够连续运行。

[0019] 已经令人惊讶地发现该目标可以通过生产氮掺杂的碳纳米管 (NCNT) 的方法来实现,特征在于其至少包括下面的步骤:

[0020] a). 从至少一种金属 (M) 的金属盐 (MS) 在溶剂 (L) 中的溶液中沉淀所述至少一种金属 (M),来得到包含固体 (F) 的悬浮液 (S),

[0021] b). 从悬浮液 (S) 中分离固体 (F),并且任选地对其进行后处理,来得到多相金属

催化剂 (K),

[0022] c). 将该多相金属催化剂 (K) 引入到流化床中,

[0023] d). 在该流化床中, 在多相金属催化剂 (K) 上使至少一种包含碳和氮的起始材料 (E) 反应或者使至少两种起始材料 (E) 反应, 来得到氮掺杂的碳纳米管 (NCNT), 所述的至少两种起始材料 (E) 中的至少一种包含碳和至少一种包含氮,

[0024] e). 从该流化床中卸料出氮掺杂的碳纳米管 (NCNT)。

[0025] 本发明方法的步骤 a) 所用的至少一种金属 (M) 通常包含过渡金属。优选的金属 (M) 是选自下面的金属 (M): Fe, Ni, Cu, W, V, Cr, Sn, Co, Mn 和 Mo。特别优选的金属 (M) 是 Co, Mn, Fe 和 Mo。

[0026] 本发明方法的步骤 a) 通常所用的至少一种金属 (M) 的金属盐 (MS) 通常包含可溶于溶剂 (L) 中的所述至少一种金属 (M) 的金属盐 (MS) (例如乙酸盐, 硝酸盐, 碳酸盐和氯化物)。优选地, 至少一种金属 (M) 的金属盐 (MS) 是硝酸盐, 碳酸盐和氯化物。

[0027] 本发明方法的步骤 a) 中通常所用的溶剂 (L) 包括短链 (C_1-C_6) 醇, 例如甲醇, 乙醇, 正丙醇, 异丙醇或者丁醇, 或者水及其混合物。特别优选的是水。

[0028] 本发明方法的步骤 a) 中的沉淀可以例如依靠温度、浓度 (包括通过蒸发溶剂) 的变化, 依靠 pH 的变化和 / 或通过加入沉淀剂或者其组合来发生。

[0029] 优选的是本发明方法的步骤 a) 的沉淀是通过加入沉淀剂或者依靠至少使用沉淀剂的上述实施方案的组合来进行。合适的沉淀剂是碳酸铵, 氢氧化铵, 尿素, 碱金属或者碱土金属碳酸盐和碱金属或者碱土金属氢氧化物在上述溶剂中的溶液。优选的是碱金属或者碱土金属氢氧化物的溶液。

[0030] 该沉淀可以不连续或者连续地进行。优选的是连续沉淀。特别优选的是依靠在高混合强度的混合装置中的传输设备, 将至少一种金属 (M) 的金属盐溶液 (MS) 与任选的沉淀剂相混合。非常特别优选的是静态混合器, Y 型混合器, 多层混合器, 阀门混合器, 微型混合器, (双流体 (Zweistoff)) 喷嘴混合器。同样可以使用类似于这些设备并且是本领域技术人员已知的另外的混合器来用于此目的。

[0031] 在本发明步骤 a) 的一种优选的另外的扩展方案中, 加入表面活性物质 (例如离子或在非离子表面活性剂或者羧酸) 来提高沉淀行为和改性所产生的固体的表面。

[0032] 在本发明步骤 a) 的一种同样优选的另外的扩展方案中, 加入至少一种另外的成分 (I), 其与所述至少一种金属 (M) 一起形成了催化活性的混合化合物 (Mischverbindung)。

[0033] 可能的另外的成分 (I) 包括例如 Mg, Al, Si, Zr, Ti 以及本领域技术人员已知的另外的元素, 并且形成了混合的金属氧化物和它们的盐和氧化物。优选的另外的成分 (I) 是物质 Mg, Al 和 Si 以及它们的盐和氧化物。

[0034] 本发明方法的步骤 a) 特别优选是这样来进行的: 不同的金属 (M) (其根据上面的说明书是特别优选的) 的至少两种金属盐 (MS) 是与另外的成分 (I) 在大于 7 的 pH 时, 通过加入作为沉淀剂的碳酸铵, 氢氧化铵, 尿素, 碱金属碳酸盐和氢氧化物而一起沉淀的。

[0035] 根据本发明方法的步骤 a) 而形成的悬浮液 (S) 因此包括本发明的在溶剂 (L) 中的固体 (F), 并且固体 (F) 优选包含所用的金属盐 (MS) 的金属 (M) 的氢氧化物和 / 或碳酸盐和 / 或氧化物和 / 或另外的成分 (I) 或者上述成分的混合物。

[0036] 本发明方法的步骤 b) 的分离通常是依靠本领域技术人员已知的常规固 - 液分离

方法,将固体 (F) 从悬浮液 (S) 中分离出来而进行的。作为这样的方法的非穷举的例子,可以提到的是过滤,溶剂蒸发,离心分离等等。

[0037] 本发明方法的步骤 b) 的分离可以连续的或者不连续进行。优选的是连续运行方式的步骤 b)。

[0038] 在本发明方法步骤 b) 的分离的一种优选的另外的扩展方案中,该分离是以过滤,随后对固体 (F) 进行至少一次清洗的形式来进行的。该清洗可以通过本领域技术人员已知的方法例如膜方法来进行。优选的是通过下面形式的另外的扩展方案来进行所包含的分离:过滤,压干,制浆,清洗和压干。特别优选的是在过滤和压干形式的分离之后,将制浆,清洗和压干这样的方法步骤进行许多次。

[0039] 在本发明的上下文中,制浆是指将固体 (F) 悬浮于溶剂 (L) 中。

[0040] 在本发明的上下文中,压干是指将固体 (F) 的悬浮液中的液体最大程度地压出,直到达到在所形成的固体饼中的液体的比例对应于在颗粒之间的毛细管水的比例。它因此不同于本发明方法的步骤 b) 中的上下文中后处理意义上的干燥。

[0041] 根据本发明方法步骤 b) 的该优选的另外的扩展方案的分离可以连续的或者不连续地进行。特别优选的是连续进行。非常特别优选的是使用用于清洗的膜方法来连续地进行。

[0042] 该另外的扩展方案是特别有利的,因为可以在本发明方法的步骤 b) 中将来自本发明方法步骤 a) 的沉淀的任何的盐或者其它材料从固体 (F) 中除去,因此能够提高多相金属催化剂 (K) 的纯度以及因此提高其活性。

[0043] 本发明方法的步骤 b) 可以在固体 (F) 与悬浮液分离之后,带有或者不带有固体 (F) 的后处理来进行。优选的是提供对于固体 (F) 的后处理,目的是提高随后的多相金属催化剂 (K) 的品质。

[0044] 在本发明方法步骤 b) 上下文中的后处理通常包括至少一次干燥所述固体 (F) 和 / 或煅烧所述固体 (F)。只有在根据步骤 a) 的沉淀和固体 (F) 在根据步骤 b) 的分离之后,固体 (F) 不是处于含有任意比例的金属 (M)、另外的成分 (I) 和任选的氧的混合相和 / 或合金的形式,煅烧才是必需的。

[0045] 如果提供了煅烧形式的后处理,则其优选是在干燥之后进行的。

[0046] 如果在步骤 a) 的沉淀和在步骤 b) 的分离之后,固体 (F) 包含了含有任意比例的金属 (M)、任选的另外的成分 (I) 和任选的氧的混合相和 / 或合金,则这已经是本发明的多相金属催化剂 (K) 了,其任选地仅仅必须进行干燥和任选的分级形式的后处理,如下所述。

[0047] 在后处理上下文中的干燥优选是在 150°C -250°C 的温度范围和大气压 (1013hPa) 下在空气中进行。特别优选的是在大约 180°C 的温度和大气压 (1013hPa) 下在空气中进行干燥。

[0048] 如果本发明方法的步骤 b) 是不连续进行的,则优选干燥是使用接触干燥器 (例如桨叶式干燥器) 来进行的。

[0049] 如果本发明方法的步骤 b) 是连续进行的,则优选使用喷雾干燥来进行干燥。

[0050] 在不连续干燥后处理中,固体 (F) 在干燥步骤中通常的驻留时间是 4-18 小时。优选的驻留时间是大约 12 小时。

[0051] 在连续进行后处理中,固体 (F) 在干燥步骤中通常的驻留时间是 0.1-60 秒,优选

1-10 秒。

[0052] 固体 (F) 的煅烧通常是在大约 250℃ -650℃ 的温度,优选在大约 300℃ -600℃ 的温度进行的。如同干燥的情况那样,煅烧优选是在大气压 (1013hPa) 下在空气中进行的。

[0053] 固体 (F) 在煅烧步骤中的驻留时间通常是 2-12 小时,优选大约 4 小时。

[0054] 如果煅烧是连续进行的,则它可以例如在与本发明方法的步骤 c) 相比不同的流化床中或者在旋转管式炉,隧道炉,移动床反应器或者本领域技术人员已知的类似设置中进行。本领域技术人员通常知道在每种单独的情况中如何配置这样的设备。

[0055] 所形成的多相金属催化剂 (K) 优选包含形式 $M_1 : M_2 : I_1O : I_2O$ 的混合物和 / 或合金,并且成分 M_1, M_2 包含了本发明的金属 (M),成分 I_1O 和 I_2O 包含至少一部分优选的另外的成分 (I) 的氧化物。同时,上面的表述指的是所形成的多相金属催化剂 (K) 的成分的质量比例,其加合为 100%。特别优选地, M_1 是 Mn,并且上面表述的质量比例 2-65%。同样特别优选地, M_2 是 Co,并且质量比例是 2-80%。同样优选地, I_1O 是 Al_2O_3 ,并且质量比例是 5-75%。同样优选地, I_2O 是 MgO,并且质量比例是 5-70%。

[0056] 非常特别优选的是具有类似质量比例的 Mn 和 Co 的多相金属催化剂 (K)。在这种情况下,优选的是 Mn/Co 比例是 2 : 1-1 : 2,特别优选 1.5 : 1-1 : 1.5。

[0057] 所形成的多相金属催化剂 (K) 同样优选包含外径为 20 μm -1500 μm 的颗粒,特别优选颗粒的外径是 30 μm -600 μm ,非常特别优选是 30 μm -100 μm 。在这种情况下粒度分布可以依靠例如激光散射法或者通过筛分来测量。

[0058] 本领域技术人员知道控制沉淀中的粒度的方法。这可以例如依靠在沉淀浴中足够长的驻留时间来实现。

[0059] 该多相金属催化剂 (K) 应当具有大于期望范围的一部分粒度分布,在本发明方法的本发明步骤 b) 的一种优选另外的扩展方案中,后处理另外包括分级。可能的分级方法是本领域技术人员已知的,例如筛分或者分拣。

[0060] 在本发明方法的本发明步骤 b) 的一种特别优选另外的扩展方案中,将分级后获得的过大颗粒部分进行粉碎,并且再次分级。

[0061] 根据该优选的另外的扩展方案,所述的分级,特别是带有进一步的分级的粉碎是有利的,因为以此方式,可以就方法技术原因能够理想的使用的粒度而言优化多相金属催化剂的比催化表面积。相对小的颗粒倾向于聚集或者形成灰尘,这从方法技术的观点来说是不利的,而相对大的颗粒具有更低的比表面积,并因此在本发明方法的期望的时空产率方面是不利的。

[0062] 本发明的方法和它优选的实施方案和一直到步骤 b) 的另外的扩展方案是特别有利的,因为可以对所用的任何另外的成分 (I) 和至少一种金属 (M) 的共沉淀以及后处理进行控制,以使得将所形成的多相金属催化剂 (K) 的孔隙率和在该多相金属催化剂 (K) 表面上的至少一种金属 (M) 的催化活性中心的形态设定成为这样,即,可以获得高产率的氮掺杂的碳纳米管,并且其具有围绕期望的尺寸小的尺寸分布。

[0063] 该多相金属催化剂 (K) 因此具有多孔结构,它的表面具有至少一种金属 (M) 的催化活性中心。因此使用本发明的多相金属催化剂 (K) 能够实现基于每单位用量的多相金属催化剂 (K) 更高的氮掺杂的碳纳米管的产率,这是因为该多孔的多相金属催化剂 (K) 的内部也是起始材料能够接近的。

[0064] 作为在多相催化剂的情况中已知的那样,多相金属催化剂(K)的调理(Konditionieren)可以有利的作为另外的后处理。该调理包括例如用反应性气氛的处理,或者例如是用目的是提高催化性能的水蒸气的处理。该调理可以在成形和/或分级之前或者之后进行。在具体的情况中,用反应性气体例如氢气、烃、CO或者所述气体的混合物对多相催化剂(K)的调理会有利的,目的是获得特别反应性多相金属催化剂(K)。这样的调理能够改变存在于多相金属催化剂(K)中的金属化合物的氧化态,还可以影响所形成的催化剂结构的形态。优选的是直接使用催化剂,还原性调理或者下面形式的调理:将存在于多相金属催化剂(K)中的金属化合物完全或者部分地转化成为相应的碳化物。

[0065] 在本发明方法的步骤c)中,将多相金属催化剂(K)引入到流化床中可以连续或者分批次地(absatzweise)进行。将多相金属催化剂(K)连续地引入到流化床中是优选的。在引入之前,该多相金属催化剂(K)可以如所述的那样,以金属(M)的氧化物形式或者甚至加入沉淀的氢氧化物或者碳酸盐形式加入,来进行还原。

[0066] 本发明方法的步骤c)-e)中所用的流化床可以包括含有泡沫形成流化床,湍流流化床或者穿流流化床的反应空间,其中能够使用内循环或者外循环流化床。同样可以将多相金属催化剂(K)引入到已经填充有颗粒的流化床中。这些颗粒可以是惰性颗粒和/或完全或者部分地由另外的多相金属催化剂(K)组成。这些颗粒也可以是碳纳米管或者氮掺杂的碳纳米管的聚集体。

[0067] 用于进行所述方法的流化床方法可以包含合适的高耐热钢或者在催化作用方面是惰性的材料,例如石墨或者石英玻璃。之所以使用这些材料的原因是因为本发明的含有反应区的流化床中的条件对于该材料的具体需要。

[0068] 本发明方法的步骤d)中的反应通常是使用至少一种包含碳和氮的起始材料(E)或者是使用至少两种起始材料(E)来进行的,该两种起始材料(E)中的至少一种包含碳,至少一种包含氮。该反应优选是使用至少一种包含碳和氮的起始材料(E)来进行的。该反应特别优选是使用至少一种包含着含氮有机化合物的起始材料(E)来进行的,该含氮有机化合物在下述反应区条件下是以气态形式存在的。该反应非常特别优选是使用至少一种选自下面的起始材料(E)来进行的:乙腈,二甲基甲酰胺,丙烯腈,丙腈,丁腈,吡啶,吡咯,吡唑,吡咯烷和哌啶。

[0069] 除了使用至少一种含有碳和氮的起始材料(E)之外,同样优选的是使用不含任何氮的另外的起始材料(E)。优选的是选自下面的另外的起始材料(E):甲烷,乙烷,丙烷,丁烷和高级脂肪族化合物(该化合物在下面所述的反应区条件下是以气态存在的)以及乙烯,丙烯,丁烯,丁二烯和高级烯烃(该烯烃在下面所述的反应区条件下是以气态存在的),乙炔或者在下面所述的反应区条件下是以气态存在的芳烃。

[0070] 在本发明的流化床中,存在着用于进行本发明方法的步骤d)的的反应的反应区,该反应区的特征在于本发明的反应温度,本发明的反应压力和所引入的气体的本发明的气体速度。

[0071] 所引入的气体可以包含根据本发明的处于气相的至少一种起始材料(E)以及另外的气体。该另外的气体优选包括氢气和/或惰性气体。惰性气体优选包括稀有气体或者氮。

[0072] 引入到反应区中的气体混合物的组成通常由下列组成:0-90体积%的氢气,0-90

体积%的惰性气体例如氮气或氩气和 5-100 体积%的至少一种气态起始材料 (E), 优选由下列组成: 0-50 体积%的氢气, 0-80 体积%的惰性气体例如氮气或氩气和 10-100 体积%的至少一种气态起始材料 (E), 特别优选由下列组成: 0-40 体积%的氢气, 0-50 体积%的惰性气体例如氮气或氩气和 20-100 体积%的至少一种气态起始材料 (E)。

[0073] 为了以气态形式存在于反应区中, 该至少一种起始材料 (E) 可以在引入到本发明的流化床之前, 依靠本领域技术人员公知的设备例如热交换器进行蒸发, 或者以另外的物态供给到流化床中, 并且在进入反应区之前在该流化床中进行蒸发。

[0074] 该含有至少一种起始材料 (E) 的气流可以直接引入, 或者根据本发明方法的步骤 d) 的一种优选的另外的扩展方案, 以预热的形式引入到流化床和 / 或该流化床的反应区中。该含有至少一种起始材料 (E) 的气流优选在进入流化床和 / 或该流化床的反应区之前被预热到 25°C - 300°C, 特别优选 200°C - 300°C。用于此目的设备是本领域技术人员公知的。

[0075] 根据本发明, 本发明方法的步骤 d) 的反应在其中进行的反应区的温度通常是 300°C - 1600°C, 优选 500°C - 1000°C, 特别优选 600°C - 850°C。

[0076] 过低的温度通常导致反应速率降低, 因此有时候不能实现作为本发明目标的高时空产率。过高的温度通常导致气态的至少一种起始材料 (E) 的自发高温分解, 因此有时不再能够在多相金属催化剂 (K) 上转化成为产物, 即, 氮掺杂的碳纳米管。

[0077] 根据本发明, 本发明方法的步骤 d) 的反应在其中进行的反应区的压力通常是 0.05bar-200bar, 优选 0.1bar-100bar, 特别优选 0.2bar-10bar。

[0078] 本发明的压力和优选的压力以及与之一起的上述本发明的温度和优选的温度在反应区中产生了这样的条件, 该条件通常使得全部的和特别是优选的起始材料 (E) 以气相而存在。如上所述, 如果所述至少一种起始材料 (E) 将不以气相引入到流化床中, 必需的是, 在反应区上游要么在流化床中提供具有这些条件的蒸发区或者在例如这些条件下, 运行上述用于蒸发所述至少一种起始材料 (E) 的设备。

[0079] 本发明方法的流化床通常在步骤 d) 中是这样运行的: 使得至少在反应区中, 将气体速度设定为它是流化床中存在的全部颗粒的最小流化速度的 1.1-60 倍。优选是该最小流化速度的 2-30 倍, 特别优选是 5-20 倍。此外, 优选将该气体速度设定为小于每个单个颗粒在流化床中的沉降速度。

[0080] 过高的气体速度导致相对细微的聚集体颗粒的卸出, 特别地导致发生了根本没有反应掉或者仅仅少量反应掉的催化剂的卸出。过低的气体速度导致相对大的聚集体的去流态化 (Defluidisierung) 和因此反应器内容物不期望的结团。

[0081] 最小流化速度是本领域技术人员已知的与流化床运行有关的一个术语, 并且详尽地描述在文献中 (Daizo Kunii, Octave Levenspiel, "Fluidization Engineering", 第二版, Butterworth-Heinemann 波士顿, 伦敦, 新加坡, 悉尼, 多伦多, 惠灵顿 1991)。确定该最小流化速度的方法同样也是本领域技术人员已知的。该最小流化速度不同于单个颗粒的沉降速度。本领域技术人员知道这种区别的理论背景。但是, 为了更好地理解, 可以这样表述, 即, 单个颗粒的沉降速度大于这些单个颗粒的堆料 (Schüttung) 的最小流化速度。

[0082] 测量这些速度中的每一个是可能的, 因为多相金属催化剂 (K) 的粒度是根据本发明的方法或者它的优选变型方案之一来设定的。

[0083] 流化床或者至少流化床的反应区在刚刚所述的条件或者气体速度下运行是有利

的,因为它能够避免从流化床中排出单个颗粒,同时能够强烈混合,并因此能保证将含有至少一种气态起始材料(E)的气流与固体相接触,这进而导致了在本发明的多相金属催化剂(K)上的尽可能大转化率。因为在本发明方法所用的多相金属催化剂(K)的情况中,与流化有关的颗粒性能的分布例如颗粒密度和直径是特别宽的,并且产生了高单位产率的含氮碳纳米管(基于每单位质量所加入的催化剂所生产的产物质量),因此特别有利的是根据刚刚所述的实施方案来进行该方法。

[0084] 作为遵循这样的要求(即,将气体速度设定为使它低于每个单独颗粒的沉降速度)的替换方案,可以将用于对排出的颗粒进行再循环的设备例如旋风分离器安装到流化床的下游。这种方案也可以作为上述要求的补充,目的是能够防止在操作故障的情况下的卸料。

[0085] 根据本发明的方法的步骤d)的本发明的和优选的实施方案,本发明的氮掺杂的碳纳米管(NCNT)然后是在多相金属催化剂(K)上形成的,作为其的结果,根据本发明,多相金属催化剂(K)的颗粒破裂,并且形成氮掺杂的碳纳米管(NCNT)的聚集颗粒和残留的多相金属催化剂(K)。

[0086] 本发明方法的步骤e)中的氮掺杂的碳纳米管(NCNT)的卸料通常是以这样的方式来进行的,即,将氮掺杂的碳纳米管(NCNT)的这些聚集体颗粒(其已经达到了想要的最大聚集体直径)从流化床中除去。

[0087] 本发明方法的步骤e)中的卸料可以分批次或者连续地进行。本发明方法的步骤e)的分批次实施方案可以在生长时间过去之后,依靠合适的卸料装置,通过简单的从流化床中取出而实施。这里,将包含至少一种起始材料(E)的气流引入到流化床可以已经预先停止。

[0088] 但是,本发明方法的步骤e)的卸料优选是连续进行的。特别优选的是步骤e)是连续进行的,并且流化床具有分拣的卸料装置。这样的装置是本领域技术人员公知的,例如筛网,并且同样还必须将细料再循环到流化床和流化床的反应区中。这样的装置确保了仅仅将直径高于所选择的最大直径的聚集体从反应器中卸料出来,而较小的颗粒保留在该反应器中。

[0089] 这样的装置可以安装到流化床内部或者设置在流化床的外面,并且经由传输回路连接到该流化床上。它可以例如由合适的筛网构成或者可以例如依靠Z型分级器进行风力分级。

[0090] 该进一步使用分级装置的连续的实施方案是特别有利的,因为以此方式能够保证基于氮掺杂的碳纳米管(NCNT)的产率和多相金属催化剂(K)残留物含量这样的恒定的产物品质。

[0091] 本发明的整体方法和它优选的实施方案能够以令人惊讶的有利的方式,在流化床中连续地、多相催化生产氮掺杂的碳纳米管(NCNT)。特别地,已经发现了一种令人惊讶的有利的实施方案,如下来生产多相金属催化剂(K):从金属盐溶液(MS)中连续地沉淀,结合以用于实现设计性能的进一步的方法步骤,来在流化床中进行随后的反应步骤(参见上面:设定粒度以及进行合适的处理),以形成所生产的氮掺杂的碳纳米管(NCNT)。

[0092] 此外,已经令人惊讶地发现通过本发明的方法所生产的多相金属催化剂(K)在随后的使用中表现出没有形成氮化物,并因此没有用于生产氮掺杂的碳纳米管(NCNT)的催

化活性的损失。结果,尤其能够获得基于每单位量所用的多相金属催化剂 (K) 的氮掺杂的碳纳米管 (NCNT) 的高的产率,如后面的实施例中所公开的那样。

[0093] 总而言之,此处所述的方法能够生产基于所用的催化剂质量的高产率的氮掺杂的碳纳米管 (NCNT),并且兼具非常好的品质和高比例的石墨材料,与此同时这些碳纳米管具有非常窄的几何尺寸分布。

[0094] 作为本发明方法另外一个优点,可以提到的是它的简单的按比例放大,这是因为所公开方法的方法步骤的全部实施方案可以以一种简单的方式,依靠本领域技术人员能够容易的进行按比例放大的设备,来连续的进行。

[0095] 因为低含量的多相金属催化剂 (K),因此通过本发明方法和它优选的变型方案所生产的氮掺杂的碳纳米管 (NCNT) 实质上总是可以使用,而不需要进一步的后处理。

[0096] 如果后处理仍然是期望的,则该氮掺杂的碳纳米管 (NCNT) 可以使用本领域技术人员公知的用于此目的方法(例如通过催化剂和载体残留物的化学溶解,通过所形成的非常少量的无定形碳的氧化或者通过在惰性或者反应性气体中的热后处理)进行进一步的净化。

[0097] 同样可以使所生产的碳纳米管经历化学官能化,来获得例如在基质上改进的结合性或者使得表面性能与期望的用途以有针对性的方式进行匹配。

[0098] 根据本发明所生产的氮掺杂的碳纳米管 (NCNT) 可以用作许多材料中的添加剂,用于机械增强,用于提高导电率,着色,提高阻燃性。

[0099] 优选的是将根据本发明所生产的氮掺杂的碳纳米管 (NCNT) 在聚合物,陶瓷或者金属中作为复合材料的成分,来改善导电性和 / 或导热性和 / 或机械性能。

[0100] 优选同样给出的是将根据本发明所生产的氮掺杂的碳纳米管 (NCNT) 用于生产电路 (Leiterbahn) 和导电结构。

[0101] 特别优选的是用于电池组,电容器,屏幕(例如平板屏幕)或者发光装置中以及作为场效应晶体管。

[0102] 根据本发明所生产的氮掺杂的碳纳米管 (NCNT) 的其它用途包括用作存储介质(例如用于氢气或者锂的存储介质),用于膜中(例如用于净化气体),用作催化剂或者用作载体材料(例如用于化学反应中的催化活性成分),用于燃料电池中,用于医学领域中(例如用作控制细胞组织生长的骨架),用于诊断领域中(例如作为标记物),以及用于理化分析中(例如在原子力显微镜中)。

[0103] 本发明的方法和本发明所用的催化剂在下面借助于一些实施例来说明,但是所述实施例不构成对本发明范围的限制。

实施例:

[0104] 本发明催化剂的生产

[0105] 实施例 1:

[0106] 生产四种溶液:947.3g 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在 2441.4ml 去离子水中的溶液,830.1g 的 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在 2441.4ml 去离子水中的溶液,1757.8g 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 在 1709ml 去离子水中的溶液和 1494.1g 的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在 1709ml 去离子水中的溶液。将该含 Mn^- 和 Co^- 的溶液和该含 Al^- 和 Mg^- 的溶液在每个情况进行合并,并且在室温搅拌 5 分钟。将

所获得的两种溶液随后同样合并和搅拌 5 分钟。通过逐滴加入稀 HNO_3 来溶解可能存在的混浊物。以此方式所获得的溶液在下文中称作溶液 A。在下面被称作溶液 B 的溶液是通过将 1464.8g 的 NaOH 搅拌到 4882.8ml 去离子水中来生产的。在室温时,将这两种溶液 A 和 B 依靠泵通过阀门混合器进行传输,以确保强烈和连续的混合。在搅拌下将所获得的悬浮液流收集到容器中,该容器预先加入了大约 500ml 的去离子水,同时将 pH 保持在 $\text{pH} = 10$ 。溶液 A 的体积流量是 2.8l/h。对溶液 B 的体积流量进行连续调整,以确保恒定的 pH。将以此方式获得的固体滤出,随后依靠置换清洗来清洗到不含 NaOH 。将滤饼在 180°C 在空气中干燥一整夜,随后在 400°C 在空气中煅烧 4 小时。煅烧得到了 1046.9g 的黑色固体。所用成分的理论比例是 $\text{Mn} : \text{Co} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO} = 17 : 18 : 44 : 21$ 。

[0107] 实施例 2:

[0108] 生产四种溶液:863.4g 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在 1439ml 去离子水中的溶液,736.8g 的 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在 1439ml 去离子水中的溶液,264.8g 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 在 575.6ml 去离子水中的溶液和 230.2g 的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在 431.7ml 去离子水中的溶液。将该含 Mn^- 和 Co^- 的溶液和该含 Al^- 和 Mg^- 的溶液在每个情况中进行合并,并且在室温搅拌 5 分钟。将所获得的两种溶液随后同样合并和搅拌 5 分钟。通过逐滴加入稀 HNO_3 来溶解可能存在的混浊物。以此方式所获得的溶液在下文中称作溶液 A。在下面被称作溶液 B 的溶液是通过将 544.3g 的 NaOH 搅拌到 2099.3ml 去离子水中来生产的。在室温时,将这两种溶液 A 和 B 依靠泵通过阀门混合器进行传输,以确保连续的混合。在搅拌下将所获得的悬浮液流收集到容器中,该容器初始加入了大约 500ml 的去离子水,同时将 pH 保持在 $\text{pH} = 10$ 。溶液 A 和 B 的体积流量分别是 2.8l/h 和大约 1.5l/h。对溶液 B 的体积流量进行连续地调整,以确保恒定的 pH。将以此方式获得的固体滤出,随后依靠置换清洗来清洗到不含 NaOH 。将滤饼在 180°C 在空气中干燥一整夜,随后在 400°C 在空气中煅烧 4 小时。煅烧得到了 550g 的黑色固体。所用成分的理论比例是 $\text{Mn} : \text{Co} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO} = 36 : 39 : 16 : 9$ 。

[0109] 含氮碳纳米管的生产

[0110] 下面给出 4 个通过本发明的方法来生产氮掺杂的碳纳米管的实施例。全部有关的试验参数在表 1 中示出;在这里详细描述实施例 5(具有低负载的催化剂,没有在原料气体中加入乙烯)。

[0111] 实施例 5:

[0112] 将来自实施例 1 的 24g 催化剂 1 引入到流化床反应器中,该反应器是由耐高温不锈钢制成的,并且具有 100mm 的内径,并且在其中已经存在着 350g 的含氮碳纳米管聚集体的床储料(Bettvorlage)。该催化剂颗粒的直径是 $32\mu\text{m}$ – $90\mu\text{m}$ 。将该反应器从外面电加热到 750°C 的反应温度,在该反应器已经处于惰性气氛之后,将反应混合物通过在该反应器下端的多孔板供给到该设备中,所述反应混合物的组成为 15g/min 乙腈,25 标准 l/min 氮气和 3.6 标准 l/min 的氢气。在运行条件下,在反应器下端处的气体空塔速度是 0.27m/s。该原料气体混合物是在上游的电加热固定床(直径:50mm,高度:1000mm,填充有玻璃拉西环)中产生的;依靠计量泵将乙腈以液体形式计量到其中;将氮气和氢气以气态形式计量加入到蒸发的乙腈中,以使得过热的气体混合物在大约 200°C 的温度离开固定床,并且进入流化床反应器中。氮掺杂的碳纳米管是在流化床中初始加入的催化剂上形成的,作为其结果,催化剂颗粒破碎,并且形成氮掺杂的碳纳米管聚集颗粒和催化剂残留物。将原料气体向催

化剂上供给 90 分钟的时间,直到催化剂完全失活;该催化剂的活性是经由反应器中的氢气的发展来监控的,其是依靠气相色谱法测量的。在反应器已经处于氮气的惰性气氛之后,从反应器中取出 220g 的黑色粉末,并且将另外大约 350g 的产物作为用于下一个批次的床储料而保留在该反应器中。所沉积的氮掺杂的碳纳米管的结构和形态是依靠 TEM 分析(仪器来自 FEI,型号:Tecnai20,Megaview III;使用制造商规定的方法)来确定的。所混入的氮量是依靠 ESCA 分析(来自 ThermoFisher 的仪器,ESCALab 220iXL;使用制造商规定的方法)来确定的。基于所用的催化剂的氮含量(下文中称作收率)是基于煅烧后的催化剂质量($m_{\text{催化剂},0}$)和反应后的重量增加($m_{\text{总}}-m_{\text{催化剂},0}$)来确定的:收率= $(m_{\text{总}}-m_{\text{催化剂},0})/m_{\text{催化剂},0}$ 。在此处详细测量的实施例 5 中,实现了 8.2g 的 NCNT/g 的催化剂这样的收率,并且产物的氮含量是 4.28 重量%。

[0113] 表 1 表示了另外实施例,其是以类似于上面详细描述的实施例 5 的方式另外来进行的。可以看到基于 Mn-Co-Al-Mg 化合物的催化剂得到了基于所用的催化剂量的高收率的氮掺杂的碳纳米管。基于所用的催化剂量的氮掺杂的碳纳米管的收率可以通过向原料气体中加入乙烯作为另外的碳给体来提高,但是从反应器中取出的产物的氮含量因此降低。

[0114] 表 1:用于在流化床设备中进行催化剂测试的试验汇总

[0115]

实施例	来自实施例的催化剂	催化剂组成,重量%	T/°C	原料气体中的乙腈 g/min	原料气体中的乙烯,标准 l/min	原料气体中的 H ₂ 标准 l/min	原料气体中的 N ₂ 标准 l/min	收率, g NCNT/g 催化剂	产物的氮含量, 重量 %
3	1	Mn : Co : Al ₂ O ₃ : MgO : 18 : 44 : 21	750	3.9	33	0	3.3	33.5	0.51%
4	1	Mn : Co : Al ₂ O ₃ : MgO : 18 : 44 : 21	750	15.3	33	0	3.3	17.4	0.84%
5	1	Mn : Co : Al ₂ O ₃ : MgO : 18 : 44 : 21	750	15.0	0	3.6	25	8.2	5.74%
6	2	Mn : Co : Al ₂ O ₃ : MgO : 36 : 39 : 16 : 9	750	17.2	0	3.6	25	9.3	5.42%

[0116] 图 1 表示了实施例 5 的氮掺杂的碳纳米管的透射电镜照片。

[0117] 图 2 表示了实施例 6 的氮掺杂的碳纳米管的透射电镜照片。

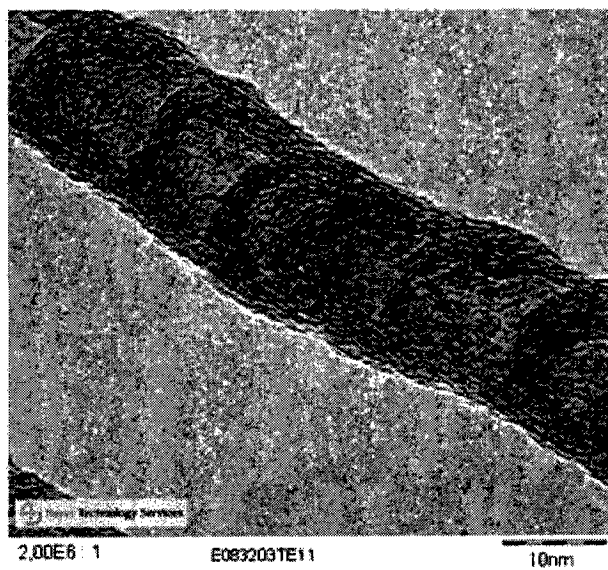


图 1 :实施例 5 的氮掺杂的碳纳米管的透射电镜照片

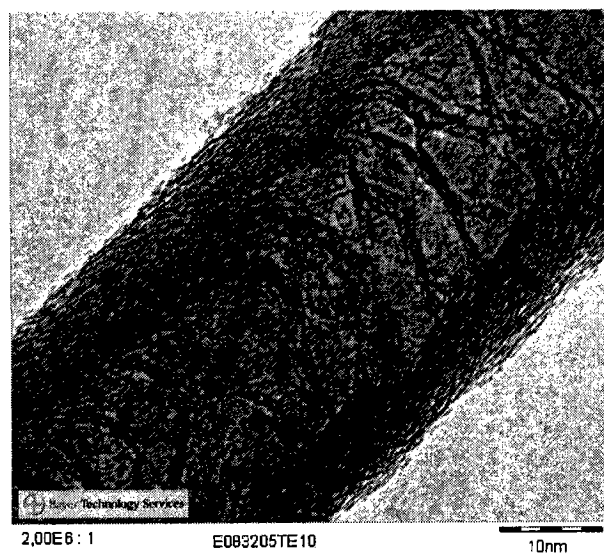


图 2 :实施例 6 的氮掺杂的碳纳米管的透射电镜照片