甲烷催化裂解多壁碳纳米管的除碳提纯

张新庄1,王姗姗1,张亮2,袁亚飞2,郭淑静2,张伟2

(1.陕西延长石油(集团)有限责任公司研究院,陕西 西安 710065;2.陕西延长石油(集团)有限责任公司 大连化物所西安洁净能源(化工)研究院,陕西 西安 710065)

摘 要:针对甲烷催化裂解法自制多壁碳纳米管(MWCNTs)中的碳杂质,研究了 3 种高温气相提纯方法的适应性和效果,并尝试"制备-提纯"一体化获取高纯 MWCNTs 产品。表征提纯前后 MWCNTs 样品的空气氧化热失重(TG)曲线,结合 GB/T 36065—2018 中处理方法,对特征组分和关键温度进行量化,并在扫描电子显微镜(SEM)下观察样品形貌变化。结果表明,500~570 ℃空气氧化无法有效清除碳杂质,且会造成较多 MWCNTs 同步损失;730 ℃ CO₂ 氧化和 660 ℃ H₂ 甲烷化均可选择性去除绝大部分碳杂质,并减少 MWCNTs 团聚和缠结;自主设计的"制备—提纯"一体化方法可获得质量分数为 95.35%的 MWCNTs 产品,且过程易于实现连续化。甲烷催化裂解 MWCNTs 存在固有缺陷,致使其无法彻底消除碳杂质,因此需要在催化剂和制备工艺上进行深入研究。

关键词:多壁碳纳米管;提纯;碳杂质;热失重

DOI: 10.14078/j.cnki.1001-3741.2022.04.011

中图分类号: O613.71; TQ420.6

文献标识码:A

文章编号:1001-3741(2022)04-59-05

Carbon impurities removal of multi-walled carbon nanotubes by catalytic pyrolysis of methane

Zhang Xin-zhuang¹, Wang Shan-shan¹, Zhang Liang², Yuan Ya-fei², Guo Shu-jing², Zhang Wei² (1. Research Institute of Shaanxi Yanchang Petroleum(Group) Co., Ltd., Shaanxi Xi'an 710065, China;

2. Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Co., Ltd. Dalian Institute of Chemical Physics Xi'an Clean Energy (Chemical) Research Institute, Shaanxi Xi'an 710065, China)

Abstract: Aiming at the carbon impurities in self-made multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) by catalytic pyrolysis of methane, the adaptability and effect of three high-temperature gas-phase purification methods were studied, and the integration of preparation-purification was tried to obtain high-purity MWCNTs products. The air oxidation thermogravimetric(TG) curves of MWC-NTs samples before and after purification were characterized, and the characteristic components and key temperatures in combination with the viewpoints and treatment methods in GB/T 36065—2018 were quantified. The morphological changes of the samples were observed under scanning electron microscopy (SEM). The results show that air oxidation at 500~570 $^{\circ}$ C can not effectively remove carbon impurities, and will cause more MWCNTs loss simultaneously. CO₂ oxidation at 730 $^{\circ}$ C and H₂ methanation at 660 $^{\circ}$ C can selectively remove most of carbon impurities and reduce MWCNTs agglomeration and entanglement. The self-designed integrated method of preparation-purification can obtain MWCNTs with a mass fraction of 95.35%, and the process is easy to realize continuity. MWCNTs prepared by catalytic pyrolysis of methane have inherent defects, which makes it impossible to completely eliminate carbon impurities. Therefore, it is necessary to conduct in-depth research on the catalyst and preparation process.

Key words: MWCNTs; purification; carbon impurities; TG

甲烷等轻烃在较高温度和催化剂作用下可高效制备 MWCNTs,但产品中或多或少会存在无定形碳、碳纳米颗粒、富勒烯等碳杂质[1]。在某些特定应用方面,比如碳纳米管改性橡胶[2-4],碳杂质与碳纳

作者简介:张新庄(1985-),男,高级工程师,博士,研究方向为天然气化工转化及炭材料应用,E-mail:zxzunm@163.com。通讯作者: 张伟,教授级高级工程师,博士,E-mail:ycsy_zw@163.com。

收稿日期:2021-10-14

修回日期:2022-05-03

米管均可起到增强作用,故对 MWCNTs 的纯度无强制要求。但在大多数应用领域^[5],如固相萃取吸附剂^[6]、修饰电极^[7]、气体传感器^[8]、储氢材料^[9]、催化剂^[10]等,碳杂质会显著影响产品性能,所以必须去除。

目前,针对含碳杂质的 MWCNTs,主要有化学 液相强氧化、高温气相氧化和高温 H₂ 甲烷化等提 纯方法[II-I3]。其中,液相法需用化学试剂,实验研究 尚可,若规模化生产,则会产生大量废弃物,造成环 境污染或净化成本增加;气相法的处理温度普遍较

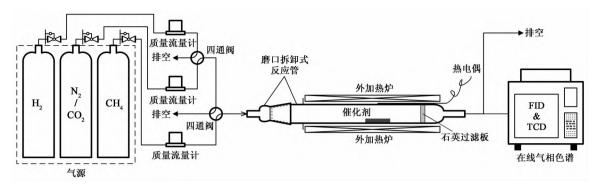


图 1 自制 MWCNTs 合成装置简图

Fig.1 Schematic diagram of self-made MWCNTs synthesis device

高,如 O₂氧化提纯^[14],对供能和反应器材质都提出了较高要求。若能原位匹配 MWCNTs 合成过程,则可提高生产连续性和操作便利性,进而降低运行成本,是优化气相提纯工艺的重要方向。

本文以自制甲烷催化裂解法 MWCNTs 为提纯对象,分别采用高温下空气氧化、CO₂氧化和 H₂甲烷化 3 种方法去除碳杂质,并尝试"原位合成-CO₂氧化提纯"一体化方法直接获取 MWCNTs 产品。同时,结合提纯前后样品的 TG 数据和微观形貌,对高温气相提纯方法进行适应性和效果分析。

1 实验

1.1 MWCNTs 样品制备

在自制合成装置(图 1)中,以纯甲烷(φ (CH₄)>99.99%)为原料气,自制 Fe/ γ -Al₂O₃ 为催化剂,采用甲烷催化裂解方法,于 730 ℃下合成 MWCNTs,产品与催化剂未分离。

将含有催化剂的 MWCNTs 置于玻璃烧杯中,加入一定量盐酸溶液(w(HCl)=20.0%~21.2%),同时滴入适量分散液 SDS(十二烷基硫酸钠),密封后于常温下磁力搅拌 2 h,过滤后用去离子水洗涤 3 次,而后置于烘箱中 120 ℃干燥 4 h,移至玻璃干燥器内降至室温后得到 MWCNTs 样品(0*)。

1.2 高温气相除碳杂质

用电子天平称取适量 $0^{#}$ 样品,置于图 1 中反应管恒温区内,在氮气(φ (N_2) \geq 99.99%)下以 10 $^{\circ}$ C·min $^{-1}$ 升温至设定温度,分别切换气氛为压缩空气、二氧化碳(φ (CO_2) \geq 99.5%)和氢气(φ (H_2) \geq 99.99%),恒温处理 2h 后停止加热,在氮气下自然降至室温。

1.3 MWCNTs 合成-除碳杂质一体化

如图 $2^{[15]}$ 所示,利用矿物溶胶将粉状 Fe/γ - Al_2O_3 催化剂固定于催化剂承载器皿上。取定型催化模块置于图 1 中反应管恒温区内,在置换气流 H_2 下以 10 $^{\circ}$ C·min $^{-1}$ 升温至 730 $^{\circ}$ C,切换原料气流 CH_4 ,恒温反应 2 h 后切换纯化气流 CO_2 ,恒温处理 2 h 后停

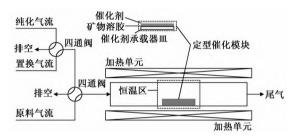


图 2 MWCNTs 合成-提纯一体化示意图[15]

Fig.2 Schematic diagram of integration of synthesis and purification of MWCNTs

止加热,在氮气下自然降至室温。

1.4 MWCNTs 样品的表征及计算

- (1)微观形貌分析:采用日本 Hitachi SU-8000型扫描电子显微镜(SEM)进行样品微观表面形貌表征,并选取 50 000 倍下的图像进行对比分析。
- (2)热失重(TG)分析:采用美国 TA Instruments 公司的 TA Q600 型同步热分析仪表征样品的 TG 行为。样品质量 $3\sim5$ mg,空气流量 50 mL·min⁻¹,升温速率 10 °C·min⁻¹,终点温度 950 °C,N₂ 保护气流量 10 mL·min⁻¹。
- (3)样品组分量化:在热失重分析数据基础上,按照 GB/T 36065—2018 (纳米技术 碳纳米管无定形碳、灰分和挥发物的分析 热重法),选取曲线中对应数据或进行处理,按照式(1)~(4)计算得到样品中挥发物(volatiles, Vs)、碳杂质(carbon impurities, CIs)、MWCNTs 和催化剂残留/灰分(Ash)的质量分数。

$$w_{\rm Vs} = 100\% - w_{300} \tag{1}$$

$$w_{\text{CIs}} = w_{300} - w^* \tag{2}$$

$$w_{\text{MWCNIs}} = w^* - w_{900} \tag{3}$$

$$w_{\rm Ash} = w_{900} \tag{4}$$

式中, w_{Vs} 为 TG 测试样品中挥发物的质量分数,%; w_{300} 为 TG 曲线中 300 $^{\circ}$ 对应的质量分数,%; w_{Cls} 为 TG 测试样品中碳杂质的质量分数,%; w^* 为 TG 测试样品中碳杂质氧化结束温度对应的质量分数,%; w_{MWCNTs} 为 TG 测试样品中 MWCNTs 的

质量分数,%; w_{900} 为 TG 曲线中 900 $^{\circ}$ C对应的质量分数,%; w_{Ash} 为 TG 测试样品中灰分的质量分数,%。

2 结果与讨论

2.1 碳杂质空气氧化效果

基于 GB/T 36065—2018 中碳杂质先于 MWC-NTs 被空气氧化的观点,首先对 0# 样品进行 TG 测试,并按照式(3)进行样品组分量化,结果见表 1。

由表 1 可知, TG 法推定的碳杂质完全氧化温度为 550 $^{\circ}$ 0。按照 1.2 中方法,依次使用 500,530,550,570 $^{\circ}$ 0空气氧化除碳杂质,获得 $1^{\#}$ 、 $2^{\#}$ 、 $3^{\#}$ 和 $4^{\#}$ 样品,并对其进行 TG 分析和组分量化,结果见表 2。

由表 2 可知,随处理温度增加,碳杂质逐渐被空气氧化,至 570 ℃时被完全清除;MWCNTs 和碳杂质被空气同步氧化,不存在"碳杂质先于 MWCNTs 被空气氧化"的现象;结合表 1 推测,500 ℃下主要消耗碳杂质,但随温度升高,MWCNTs 的消耗

表 1 0# 样品的 TG 组成及关键温度

Table 1 TG composition and key temperature of 0# sample

样品编号	$w_{ m Vs}$ /%	$w_{ m Ash}/\%$	$w_{ m CIs}$ /%	$w_{ m MWCNTs}/\%$	$t_{\rm ox}$ /°C $^{\scriptsize \textcircled{\tiny 1}}$	$t \mathcal{N}^{2}$
O#	0.33	1.85	21.50	76.32	605.70	550.00

① t_{cx} 为主要氧化温度,即样品 TG 曲线中最大失重速率点对应的温度;② t_e 为外推起始温度,即样品中无定形碳氧化结束温度或 MWCNTs 氧化起始温度,是失重前基线的延长线与最大失重速率点处切线的交点所对应的温度。

表 2 MWCNTs 空气氧化提纯样的 TG 组成 %
Table 2 TG composition of MWCNTs samples purified by air oxidation %

样品编号	$w_{ m Vs}$	$w_{ m Ash}$	$w_{ m CIs}$	$w_{ m MWCNTs}$	$w_{ ext{(CIs+MWCNTs)}}$
1#	0.73	3.67	18.60	77.00	95.60
2#	0.59	5.88	20.57	72.96	93.53
3#	0.47	7.35	25.20	66.98	92.18
4#	0.52	99.48	0.00	0.00	0.00

表 3 MWCNTs CO₂ 氧化提纯样的 TG 组成 %

Table 3 TG composition of MWCNTs samples purified by CO₂ oxidation %

样品编号	$w_{ m Vs}$	$w_{ m Ash}$	$w_{ m CIs}$	$w_{ m MWCNTs}$	$w_{ ext{(CIs+MWCNTs)}}$
5#	0.66	2.72	16.84	79.78	96.62
6#	0.84	4.97	9.06	85.13	94.19
7#	1.11	7.83	14.32	76.74	91.06
8#	1.05	98.95	0.00	0.00	0.00

将逐渐占据主导。

以上分析结果表明,500~550 ℃下的空气氧化提纯方法,不能有效清除甲烷催化裂解法 MWCNTs 中的碳杂质,且会造成较多 MWCNTs 损失。推测,MWCNTs 与碳杂质接触/结合紧密,或 MWCNTs 自身存在较多缺陷,导致二者抵抗空气氧化的能力相近。

2.2 碳杂质 CO2 氧化效果

受强吸热反应 $CO_2 + C \rightarrow 2CO$ 启发,分别在 660,730,780,800 ℃下采用 CO_2 氧化除碳杂质,获得 5^* 、 6^* 、 7^* 和 8^* 样品,并对其进行 TG 分析和组分量化、结果见表 3。

由表 3 可知,高温 CO_2 能够氧化去除样品中的碳物质,780~800 $^{\circ}$ C时碳杂质和 MWCNTs 快速消失;在 660~780 $^{\circ}$ C时, CO_2 可以选择性地氧化碳杂质,与表 1 相比,5*~7*的 w_{CLS} 分别下降 21.67%、57.86%和 33.40%,对应的 w_{MWCNTS} 均有不同程度增加;730 $^{\circ}$ C时的除杂提纯效果最好,660~730 $^{\circ}$ C时主要消耗碳杂质,730~780 $^{\circ}$ C时 MWCNTs 开始被显著氧化。

以上分析结果表明,660~780 ℃下的 CO_2 氧化提纯方法,无法彻底清除甲烷催化裂解法 MWCNTs中的碳杂质,结合 2.1 的分析结果推测,部分碳杂质与 MWCNTs 结合紧密,在 MWCNTs上形成缺陷位,导致 CO_2 在氧化这部分碳杂质的同时也消耗 MWCNTs。另外,730 ℃下的较佳提纯效果也提示,可考虑在 MWCNTs 合成阶段结束后切换 CO_2 气氛,实现连续化的同温、原位除碳杂质提纯。

2.3 碳杂质 H₂ 甲烷化效果

受高温甲烷化反应 $2H_2 + C \rightarrow CH_4$ 启示^[16],分别在 660,730,800 ℃下使用 H_2 甲烷化除碳杂质,获得 9^* 、 10^* 和 11^* 样品,并对其进行 TG 分析和组分量 化,结果见表 4。

由表 4 可知,660 ℃ H₂ 能较好地去除 MWCNTs

表 4 MWCNTs H₂ 甲烷化提纯样的 TG 组成 %
Table 4 TG composition of MWCNTs samples purified by H₂
methanation %

样品编号	$w_{ m Vs}$	$w_{ m Ash}$	$w_{ m CIs}$	$w_{ m MWCNTs}$	$w_{ ext{(CIs+MWCNTs)}}$
9#	0.97	3.85	7.88	87.30	95.18
10#	1.08	6.70	12.94	79.28	92.22
11#	0.71	99.29	0.00	0.00	0.00

表 5 12[#] MWCNTs 样品的 TG 组成 %
Table 5 TG composition of 12[#] MWCNTs sample %

样品编号	$w_{ m Vs}$	$w_{ m Ash}$	$w_{ m CIs}$	$w_{ m MWCNTs}$	$w_{\scriptscriptstyle ext{(CIs+MWCNTs)}}$
12#	0.52	0.00	4.13	95.35	99.48

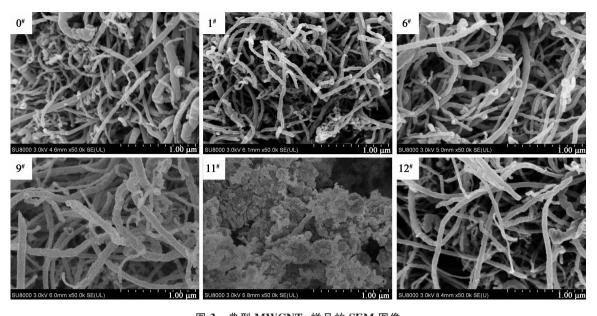


图 3 典型 MWCNTs 样品的 SEM 图像 Fig.3 SEM images of typical MWCNTs samples

样品中的碳杂质以显著提升 w_{MWCNIs} , 其提纯效果优于 730 °C下 CO₂ 氧化去杂效果;随温度升高, MWC-NTs 逐渐被甲烷化消耗, 如 $10^{\text{#}}$ 样品, w_{MWCNIs} 减小并间接抬升 w_{CIs} 和 w_{Ash} ; 800 °C H₂ 处理后的样品中已无黑色炭物质, 仅剩余红色催化剂。

以上分析结果表明,在一定高温环境下,H₂可选择性清除甲烷催化裂解法 MWCNTs 中绝大部分碳杂质,但仍有少量碳杂质无法被甲烷化,继续升温则会同步消耗 MWCNTs 产品。同 2.1 和 2.2 的分析结果,推测存在碳杂质与 MWCNTs 共生结合的现象。另外,相较 CO₂ 氧化提纯方法,H₂甲烷化可实现较低温度下的有效提纯,有利于降低能耗。

2.4 MWCNTs 合成-除碳杂质一体化效果

按照 1.3 中方法进行 MWCNTs 制备和同温、原位除碳杂质提纯,从定型催化模块上刮取获得 12#样品,并对其进行 TG 分析和组分量化,结果见表 5。

2.5 MWCNTs 提纯效果微观分析

0*、1*、6*、9*、11* 和 12*MWCNTs 样品的微观表面形貌如图 3 所示。可以看出,0*样品中含有较多

的碳杂质,其附着于 MWCNTs 外表面、端口和结点等处,而 MWCNTs 也存在一定程度的团聚和/或缠结;经 500 ℃空气氧化(1*)、730 ℃ CO₂ 氧化(6*)和660 ℃ H₂ 甲烷化(9*)后,MWCNTs 样品中的碳杂质含量减少,尤其是 6*和9*样品,视域内已无明显碳杂质,且部分团聚体解聚而使样品变得疏松,但MWCNTs 的结构未被破坏;11*样品基本为催化剂残留,仅可见个别断裂状 MWCNTs,其埋没于催化剂中,需仔细观察才能被发现;12*样品中 MWCNTs 疏松、形态完整且表面光洁、缠结少,无明显可见碳杂质,进一步验证了 MWCNTs 合成—除碳杂质一体化方法的有效性。

甲烷催化裂解法制备的 MWCNTs 均一性较差,其管径、长度和外表面形态差异明显,且部分管体存在穿孔、断裂、缠结等缺陷,推测其是导致 MWC-NTs 抵抗高温氧化/甲烷化能力下降进而质量损失的主要原因。少量碳杂质与 MWCNTs 端口紧密结合或被 MWCNTs 紧密包裹,推测其是高温 CO₂ 和 H₂ 无法彻底清除碳杂质的主要原因。以上微观现象均验证了 2.1、2.2、2.3 和 2.4 中的 TG 组分量化结果和分析结论。

3 结论

针对甲烷催化裂解法 MWCNTs 中存在的碳杂质,本文分别采用 500~570 ℃空气氧化、660~800 ℃ CO_2 氧化和 660~800 ℃ H_2 甲烷化进行除杂提纯,并在固定催化剂基础上进行 MWCNTs 制备和原位、同温 CO_2 除碳杂质尝试,得到以下结论:

(1)高温空气氧化除碳杂质的效果较差,且会

造成较多 MWCNTs 质量损失,不存在严格意义上的碳杂质空气氧化结束温度或 MWCNTs 空气氧化起始温度。

- (2)730 $^{\circ}$ CO₂ 氧化和 660 $^{\circ}$ H₂ 甲烷化均可较好地清除碳杂质,并显著提高 MWCNTs 纯度,其中前者利于实现同温连续化操作,而后者有助于节能降耗。
- (3)在"制备-提纯"一体化思路下设计的"催化剂固定+CO₂氧化提纯"方法较好地解决了连续化杂质分离问题,由此获得了纯度较高的 MWCNTs 产品。
- (4)甲烷催化裂解法制备的 MWCNTs 存在固有 缺陷,且部分碳杂质与之结合紧密,因此高温气相 氧化/甲烷化无法彻底地选择性清除碳杂质。

参考文献:

- [1] 刘畅,成会明,等.碳纳米管[M].北京:化学工业出版社,2018.17-21,94-97,119.
- [2] 许军, 李双鑫, 李钰, 等. 天然橡胶/炭黑/多壁碳纳米管复合材料的结构与性能研究 [J]. 材料导报 B, 2016, 30(7): 92-97.
- [3] 李昭, 卢咏来, 宋洋, 等. 碳纳米管补强橡胶复合材料及 其在高性能轮胎中的应用 [C]//第 19 届中国轮胎技术研 讨会, 2016: 307-311.
- [4] 郭继光, 耿昊, 於玉华. 碳纳米管改性的高性能氯丁橡胶及其制备方法[P]. CN, 201611209858.4. 2018.
- [5] 周庆祥, 肖军平, 汪卫东, 等. 碳纳米管应用研究进展[J]. 化工进展, 2006, 25(7): 750-754.
- [6] 蔡强,程亚玲,艾思宇,等.碳纳米管对重金属的吸附技

- 术进展研究[J]. 应用化工, 2020, 49(8): 2096-2100.
- [7] 李娟娟, 李将渊, 年作权. 掺杂多壁碳纳米管改性聚溴 甲酚绿膜修饰电极的制备、表征与应用研究[J]. 分析测试学报, 2013, 32(3): 351-356.
- [8] Liu B H, Liu X Y, Yuan Z, et al. A flexible NO₂ gas sensor based on polypyrrole/nitrogen-doped multiwall carbon nanotube operating at room temperature [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 295: 86–92.
- [9] 杨阳,朱云峰,卫灵君,等.多壁碳纳米管载镍对镁基合金储氢性能影响[J].稀有金属材料与工程,2013,42(7): 1459-1463.
- [10] Wu R, Liu X X, Chen J S. Porous Fe/N-doped carbon layers wrapped CNTs electrocatalysts for superior oxygen reduction reaction [J]. Journal of University of Electronic Science and Technology of China, 2019, 48(5): 682–689.
- [11] 瞿美臻, 林浩强, 于作龙. LiCl-KCl 熔盐中纯氧氧化提纯单壁碳纳米管[J]. 化学学报, 2010, 68(5): 413-417.
- [12] 冯猛, 张羊换, 董小平, 等. 提纯工艺对纳米碳管结构稳定性的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2005, 15 (2): 180-183.
- [13] 彭峰, 王红娟, 余皓, 等. 用程序升温氧化技术研究碳纳 米管氧化动力学 [J]. 石油化工, 2005, 34 (11): 1064-1067
- [14] 苏勋文, 姜芳. 基于氧气氧化法的碳纳米管提纯研究[J]. 化学工程, 2016, 44(3): 22-25.
- [15] 张新庄, 张伟, 王姗姗, 等. 一种高度纯化多壁碳纳米管的制备方法[P]. CN, 202110652078.1. 2021.
- [16] Yan P, Zhang Z G, Li D P, et al. Development of a CH₄ dehydroaromatization –catalyst regeneration fluidized bed system [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2018, 26(9): 1928–1936.

一种节能型车底式焙烧炉

本专利公开了一种节能型车底炉的工艺技术工作原理及设备(专利号:ZL 2019 2 1358284.6)。 节能型车底炉与国外引进型炉相比有以下特点:

1)节能型炉建一台炉就可单独生产,它可自成体系:不用建单独的焚烧炉、不用单独建复杂的装出炉用钢筒系统、采用轻型结构炉体,保温好,造价比引进炉低 20%左右。

2)节能型炉炉内挥发分热量可全部用于焙烧制品,烟气循环提高热效率,回收利用废热,排烟温度低,吨耗比引进型炉降低 30%~40%。

3)节能型炉装炉量大,装炉量 120-150 吨/炉。

4)可进行多品种、多规格制品焙烧生产(方或圆型特炭、电极、负极材料)。

本公司单独承包承建节能型车底炉(国内已建多台)。

联系人:高德扬

电话:13364447010

13522759565

邮 箱:gaodeyanggaodeyang@126.com

吉林市德扬炭素炉窑有限公司