



## 300 kg/a 规模流化床制碳纳米管中试研究

张尚强<sup>1</sup>, 南 军<sup>1</sup>, 张景成<sup>1</sup>, 谢建榕<sup>2</sup>, 陈秉辉<sup>2</sup>, 朱金剑<sup>1</sup>, 宋国良<sup>1</sup>, 彭雪峰<sup>1</sup>

(1. 中海油天津化工研究设计院有限公司, 天津 300131; 2. 厦门大学化学化工学院)

**摘 要:** 采用 Ni-Mg-O 复合氧化物催化剂进行了流化床甲烷催化裂解法制碳纳米管的中试实验, 研究了主要操作变量对甲烷转化率、催化剂产碳率、产品团聚率及催化剂损失率的影响, 得到了适宜的操作条件为: 甲烷进气流速 16~19 cm/s、催化剂粒径 150~220  $\mu\text{m}$ 、催化剂加入量 50~60 g、反应温度 650~700  $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间 120~140 min。多批次重复性实验表明, 在选定的操作条件下, 甲烷转化率约为 30%, 催化剂产碳率约为 10 gCNTs/gCAT。对纯化后的产品进行 SEM 及 TEM 形貌表征显示, 制得的碳纳米管管径均匀, 中空结构明显, 碳纳米管的外径为 10~30 nm, 内径为 2~5 nm。

**关键词:** 流化床; 甲烷; 碳纳米管

中图分类号: TQ127.1 文献标识码: A 文章编号: 1006-4990(2019)11-0069-04

### Research on preparation of carbon nanotubes in 300 kg/a pilot scale fluidized bed reactor

Zhang Shangqiang<sup>1</sup>, Nan Jun<sup>1</sup>, Zhang Jingcheng<sup>1</sup>, Xie Jianrong<sup>2</sup>, Chen Binghui<sup>2</sup>,  
Zhu Jinjian<sup>1</sup>, Song Guoliang<sup>1</sup>, Peng Xuefeng<sup>1</sup>

(1. CenerTech Tianjin Chemical Research and Design Institute Co., Ltd., Tianjin 300131, China;  
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University)

**Abstract:** The Ni-Mg-O compound oxide catalyst and pilot scale fluidized bed reactor were used to prepare carbon nanotubes by catalytic pyrolysis of methane. Effect of main operation variables were studied, which could change the conversion rate of methane, carbon product rate of catalyst, rate of reunited product and loss rate of catalyst. Appropriate conditions were determined as follows: inlet velocity of methane was 16~19 cm/s, particle size of catalyst was 150~220  $\mu\text{m}$ , dosage of catalyst was 50~60 g, reaction temperature was 650~700  $^{\circ}\text{C}$  and reaction time was 120~140 min. Multiple batches of repeated experiments results showed that the conversion rate of methane was about 30% and the carbon product rate of catalyst was about 10 gCNTs/g CAT under the selected conditions. SEM and TEM morphological characterization of the purified products showed that the prepared carbon nanotubes had uniform diameter and obvious hollow structure, with outer diameter of 10~30 nm and inner diameter of 2~5 nm.

**Key words:** fluidized bed reactor; methane; carbon nanotubes

碳纳米管(CNTs)作为新型碳材料的一员,自 20 世纪 90 年代被发现以来,凭借其良好的导电性能、优异的储氢能力及特殊的孔道结构,作为复合材料的一种理想添加相,已经被广泛应用于特种涂层<sup>[1]</sup>、电池材料<sup>[2]</sup>、催化剂载体<sup>[3]</sup>等领域的研究中。

目前报道的制备碳纳米管的方法包括电弧法、烷烃催化裂解法、聚合物热解法、激光法等,其中烷烃催化裂解法相比其他方法具有投资低、产量大、产品性能稳定的优点,是制备碳纳米管的主要方法。该法的主要原理:将一定流量的烷烃通入一定温度的反应器中,反应器内装有催化剂,主要组成一般为 Ni、Co、Cu、Mg 等金属组分,烷烃分子在催化剂表面裂解生成氢气与碳纳米管<sup>[4]</sup>。

厦门大学是国内研究以甲烷为碳源, Ni-Mg-O 复合氧化物为催化剂,经催化裂解法制多壁碳纳米管较早的单位<sup>[5-6]</sup>。周金梅等<sup>[7]</sup>发现,甲烷在流态化催化剂上裂解时多壁碳纳米管的收率更高,纯化后的 CNTs 产品中石墨碳质量分数大于 90%;汤培平等<sup>[8]</sup>对甲烷裂解制多壁碳纳米管的中试反应器的设计做了优化,使得操作周期大大降低;朱丽等<sup>[9]</sup>做了半连续法制备碳纳米管的中试计算模拟,为中试参数确定提供了理论计算依据。2018 年 6 月,中海油天津化工研究设计院有限公司与厦门大学合作开发的 300 kg/a 规模流化床催化裂解法制碳纳米管中试装置建成并成功运行。在前期实验室研究与模拟计算的基础上,为了完善中试制碳纳米管的技术方案,

**基金项目:** 中国海洋石油总公司科技项目(CNOOC-KJ 125 FZDXM 00 TJY 001-2014)。

**收稿日期:** 2019-05-25

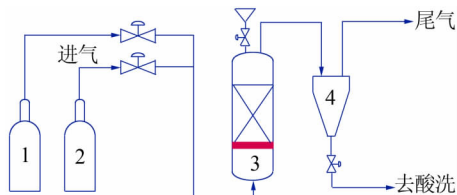
**作者简介:** 张尚强(1986—),男,工程师,硕士,主要从事石油化工催化剂的开发与应用研究,已发表论文 6 篇;E-mail: zhangshangqiang@yeah.net。

本文以该中试反应器为实验装置,对流化床甲烷催化裂解法制碳纳米管的工艺做了研究,为碳纳米管的中试制备提供了可靠操作参数。

## 1 实验过程

### 1.1 碳纳米管制备方法

本中试装置采用流化床甲烷催化裂解法制碳纳米管。反应器首先在氮气氛围下升温至 500~800 ℃,随后停止进气,经反应器上部将催化剂(由厦门大学制备,粒径为 80~385 μm)送至反应器底部。反应器的底部安排了一个筛板隔离,以防止催化剂落入进气管路中。再次经过氮气置换后,可切换甲烷进料,甲烷在流化状态的催化剂表面发生裂解,生成碳纳米管和氢气。反应结束后,通入氮气快速将粗碳纳米管产品从反应器吹至旋风分离器进行气固分离,将分离所得的粗产品用质量分数为 15% 的稀硝酸溶液洗涤、烘干后,可得碳纳米管成品。其工艺流程图见图 1。



1—氮气;2—甲烷;3—反应器;4—旋风分离器

图 1 流化床催化裂解法制碳纳米管流程示意图

### 1.2 计算方法

#### 1) 甲烷转化率 $[\alpha(\text{CH}_4)]$ :

$$\alpha(\text{CH}_4) = \varphi(\text{H}_2) / [\varphi(\text{H}_2) + 2\varphi(\text{CH}_4)] \times 100\%$$

式中, $\varphi(\text{H}_2)$ 、 $\varphi(\text{CH}_4)$ 分别为尾气中氢气、甲烷的体积分数(%),该体积分数通过对尾气进行气相色谱分析得到。

2) 催化剂产碳率:纯碳纳米管的质量与制备该碳纳米管所用的催化剂质量比, $\text{g}_{\text{CNTs}}/\text{g}_{\text{催化剂}}$ 。

3) 产品团聚率:实验所得粗碳纳米管产品中粒径大于 3 mm 的颗粒的质量占总产品质量分数。

4) 催化剂损失率:初始加入反应器内的催化剂的质量与反应后粗产品中催化剂的质量的差,占初始所加催化剂的质量分数。

### 1.3 分析方法

采用 Agilent 7890B 型气相色谱仪分析甲烷裂解尾气组成,采用 S-4800 型扫描电子显微镜及 JEM-2100F 型进口场发射透射电子显微镜分析碳纳米管的形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 原料进气流速对 CNTs 制备的影响

为保证催化剂颗粒的绝对流态化,减少产品的团聚与催化剂的损失,在进行中试装置生产碳纳米管时需确定甲烷的进气流速,从而确定进气流量。朱丽等<sup>[9]</sup>进行的碳纳米管中试模拟计算表明,15 cm/s 为较为合理的进气流速。本中试实验中,选用 160~192.5 μm 粒径的催化剂,保持加热温度为 650 ℃,反应时间为 2 h,对比了进气流速与甲烷转化率、催化剂产碳率、产品团聚率及催化剂损失率之间的关系,结果见图 2。由图 2 可见,当甲烷进气流速较低时,由于催化剂无法完全呈流态化,气固相无法充分接触,导致原料转化率与催化剂的产碳率也较低,加快进气流速,使得催化剂颗粒流化度提高,甲烷转化率得到有效提升。当进气流速为 16~19 cm/s 时,可获得相对较高的甲烷转化率和催化剂产碳率;当进气流速大于 20 cm/s 时,随着流速的增大甲烷转化率及催化剂产碳率均降低。这是因为流速过大,一方面原料的停留时间变短,使得反应不充分,另一方面气流加剧了催化剂床层的湍动,大的催化剂及产品颗粒之间的摩擦加剧,产生更小的颗粒粉末被带出了反应器,造成原料转化率和催化剂产碳率的下降。与之相对,催化剂损失率则急剧增大。

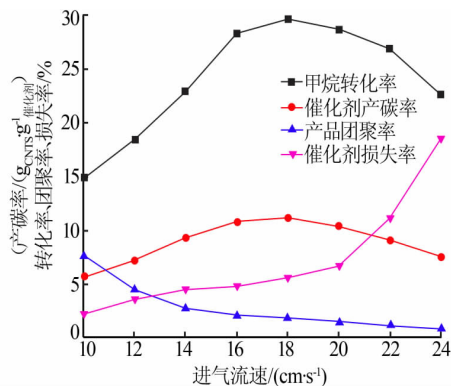


图 2 进气流速与甲烷转化率、催化剂产碳率、产品团聚率及催化剂损失率的关系

### 2.2 催化剂粒径及加入量对 CNTs 制备的影响

初投催化剂的粒径与加入量的大小,关系到碳纳米管的产率大小和生产成本的高低,是进行中试实验考量的一个重要参数。在中试实验中,保持加热温度为 650 ℃、甲烷进气流速为 16 cm/s,采用相同质量不同粒径范围的催化剂反应 2 h,甲烷转化率、催化剂产碳率、产品团聚率及催化剂损失率的变化如图 3 所示。由图 3 可见,在相同条件下,随着初投

催化剂粒径的增大,原料气的转化率呈现先上升再下降的趋势,这是因为不同粒径的催化剂颗粒密度不同,导致在同样气速下的颗粒流化状态不一,反应效果不同。小颗粒的催化剂起流速度更小,在固定的气体流速下,小颗粒粉末更容易被气流带出反应器,且小颗粒在流化状态下更容易发生颗粒之间的摩擦,从而使更多的催化剂流失。当初投催化剂的粒径为150~220  $\mu\text{m}$ 时,可获得相对较高的甲烷转化率,而当催化剂的粒径增大到一定程度,虽然催化剂损失率降低,但大颗粒与反应物分子的接触不够充分,造成原料的转化率降低。催化剂的产碳率随催化剂粒径的增大缓慢下降,产品的团聚率随催化剂粒径的增大略有上升,但在所选粒径范围内均变化不大,且产品结团部分大都呈薄片状,挤压易碎。

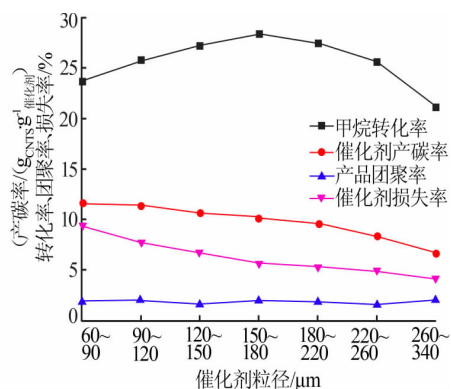


图3 粒径对原料气转化率、催化剂产碳率、产品团聚率及催化剂损失率的影响

选用粒径为150~220  $\mu\text{m}$ 的催化剂,通过保持加热温度为650  $^{\circ}\text{C}$ 、甲烷表观气速为16  $\text{cm/s}$ 、反应时间为2 h,对比了不同催化剂加入量对碳纳米管制备效率的影响,结果见图4。从图4可以看出,增加催化剂的用量,产品的团聚率变化不大,而原料气在催化剂上的裂解更充分,原料气的转化率增大,但随着催化剂装填量的增加,原料的体积空速相对减小,

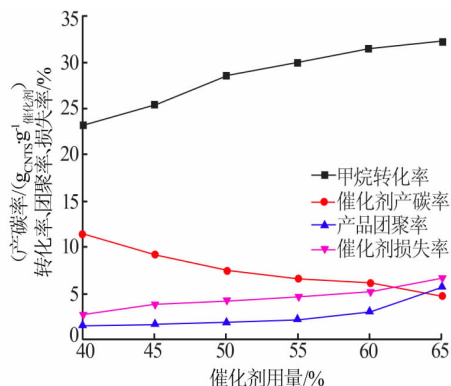


图4 催化剂用量对原料气转化率、催化剂产碳率、产品团聚率及催化剂损失率的影响

单位催化剂的产碳量变小;同时,催化剂的加入量过大,一方面颗粒之间的摩擦碰撞加剧,造成催化剂损失率增大,另一方面会增加后续对CNTs粗产品酸处理的工作量。因此,在上述进气条件下,催化剂的加入量选择50~60 g较为适宜。

### 2.3 反应温度和反应时间对CNTs制备的影响

甲烷裂解为吸热反应,由于甲烷分子中碳氢键的键能约为440  $\text{kJ/mol}$ ,单纯的甲烷热裂解必须在1200  $^{\circ}\text{C}$ 以上才能发生<sup>[10]</sup>,而在催化剂作用下可以将该裂解温度大大降低。对于镍基催化剂,文献普遍认为其催化裂解温度为500~800  $^{\circ}\text{C}$ <sup>[11-12]</sup>。表1为中试流化床制碳纳米管采用的Ni-Mg-O催化剂,在不同反应温度时实验室小试和流化床中试得到的甲烷转化率结果对比。由表1可见,二者规律基本一致,且在650~700  $^{\circ}\text{C}$ 下反应120 min,甲烷转化率约为30%。

表1 不同反应温度下的甲烷转化率

反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	甲烷转化率/%		反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	甲烷转化率/%	
	实验室小试结果	中试流化床结果		实验室小试结果	中试流化床结果
550	14.1	10.5	700	28.7	31.2
600	20.6	22.8	750	25.4	27.1
650	26.8	27.3			

图5为催化剂在650  $^{\circ}\text{C}$ 时,不同的时间点所对应的甲烷瞬时转化率的大小。由图5可见,反应初始,催化剂活性位点较多,甲烷转化率也较高,随着CNTs在催化剂表面的生长,催化剂的活性位被逐渐覆盖,活性降低,但覆有CNTs的催化剂粒子仍具有一定的催化裂解活性。当反应时间超过150 min时,甲烷瞬时转化率低于25%,被大量CNTs覆盖的催化剂粒子逐渐失去了催化裂解能力,活性出现大幅降低。因此在中试操作时,反应进行120~140 min后即可停止反应。

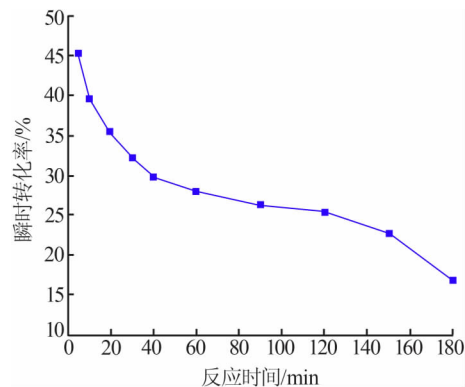


图5 甲烷瞬时转化率随反应时间的变化

### 2.4 多批次重复对比实验

取甲烷进气流速为18  $\text{cm/s}$ ,加入粒径为150~



180  $\mu\text{m}$  的催化剂 50 g, 在 700  $^{\circ}\text{C}$  反应温度下每批次反应 120 min, 经多批次重复实验, 所得实验结果如表 2 所示。由表 2 可见, 在选定的实验条件下进行多批次重复性实验, 甲烷转化率及催化剂产碳率较为稳定, 而由于操作人员及操作方式的差异导致产品团聚率及催化剂损失率时而出现一定的偏差。对该条件下所制得的 CNTs 粗产品先充分粉碎至小于 154  $\mu\text{m}$ , 再以质量分数为 15% 的稀硝酸溶液为酸洗剂, 每次加入量为 CNTs 粗产品质量的 3 倍, 在 100  $^{\circ}\text{C}$  下加热回流 2 h, 洗涤 3 次, 酸洗后再用蒸馏水搅拌洗涤 3 次, 将所得湿物料于 120  $^{\circ}\text{C}$  下干燥 4 h, 可得 CNTs 纯品。

表 2 多批次重复性实验结果

批次	甲烷转化率/%	催化剂产碳率/ ( $\text{g}_{\text{CNTs}} \cdot \text{g}_{\text{催化剂}}^{-1}$ )	产品团聚率/%	催化剂损失率/%
1	28.6	10.7	1.7	4.2
2	29.4	11.2	1.9	4.7
3	28.1	9.6	1.4	5.9
4	30.5	10.5	2.3	3.6
5	27.7	9.8	1.6	5.4

图 6 为中试 CNTs 产品的 SEM 及 TEM 照片。由图 6a、6b 可见, CNTs 产品大部分呈不规则分布的柱状, 且管径较为均匀; 由图 6c、6d 可见, CNTs 产品呈具有中空结构的管状, 碳纳米管的外径为 10~30 nm, 内径为 2~5 nm。

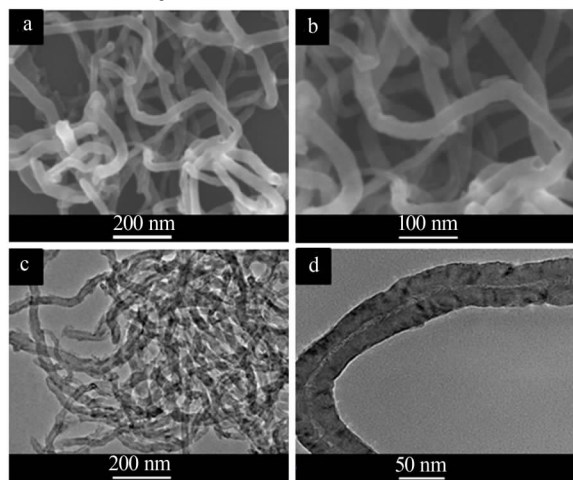


图 6 中试 CNTs 产品的 SEM 照片(a,b)及 TEM 照片(c,d)

### 3 结论

1) 在流化床中试装置上, 以 Ni-Mg-O 复合氧化

物为催化剂, 进行了甲烷催化裂解法制 CNTs 的实验, 确定了适宜的工艺操作参数: 甲烷进气流速为 16~19 cm/s、催化剂粒径为 150~220  $\mu\text{m}$ 、催化剂用量为 50~60 g、反应温度为 650~700  $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间为 120~140 min。2) 在同一条件下进行了甲烷催化裂解制 CNTs 多批次中试实验, 结果表明: 在该条件下实验重复效果较好。3) 对纯化后的产品做 SEM 及 TEM 形貌表征, 结果表明制得的碳纳米管管径均匀, 中空结构明显, 碳纳米管的外径为 10~30 nm, 内径为 2~5 nm。

### 参考文献:

- [1] 卿玉长, 周万城, 罗发, 等. 多壁碳纳米管/环氧有机硅树脂吸波涂层的介电和吸波性能研究[J]. 无机材料学报, 2010, 15(2): 181-185.
- [2] 刘晓红, 龚良玉, 姚文红, 等.  $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{MWCNTs}$  复合物的室温固相合成及其电容性能[J]. 无机盐工业, 2013, 45(2): 56-59.
- [3] 秦亚伟, 王宁, 牛慧, 等. 纳米黏土和多壁碳纳米管的载体化成型及其负载 Ziegler-Natta 催化剂的研究[J]. 石油化工, 2013, 42(12): 1341-1350.
- [4] Lua A C, Wang H Y. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over Ni-Cu-Co alloy particles[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 156/157: 84-93.
- [5] 张鸿斌, 林国栋, 蔡启瑞. 碳纳米管的催化合成、结构表征及应用研究[J]. 厦门大学学报: 自然版, 2001, 40(2): 387-397.
- [6] 陈萍, 张鸿斌, 林国栋, 等. 甲烷催化裂解烷烃法制备碳纳米管[J]. 厦门大学学报: 自然科学版, 1996, 35(1): 61-66.
- [7] 周金梅, 王毅, 汤培平, 等. 甲烷在流态化催化剂床裂解生长多壁碳纳米管[J]. 应用化学, 2005, 22(2): 117-122.
- [8] 汤培平, 朱丽, 刘宏宇, 等. 催化裂解法制备碳纳米管中试反应器优化研究[J]. 现代化工, 2010, 30(6): 78-80.
- [9] 朱丽, 汤培平, 刘宏宇, 等. 半连续碳纳米管反应器中试开发及流态化模拟[J]. 化工进展, 2012, 31(2): 287-291.
- [10] Amin A M, Croiset E, Epling W. Review of methane catalytic cracking for hydrogen production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(4): 2904-2935.
- [11] Chesnokov V V, Chichkan A S. Production of hydrogen by methane catalytic decomposition over Ni-Cu-Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(7): 2979-2985.
- [12] Saraswat S K, Pant K K. Synthesis of carbon nanotubes by thermo catalytic decomposition of methane over Cu and Zn promoted Ni/MCM-22 catalyst [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013, 1(4): 746-754.