

## 研究论文

## 甲烷在流态化催化剂床裂解生长多壁碳纳米管

周金梅 王毅 汤培平 武小满 林国栋 张鸿斌\*

(厦门大学化学化工学院固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

**摘要** 在常压、823~873 K、流化床反应条件下,用自行研制的  $Ni_0.5Mg_{0.5}O$  催化剂,催化甲烷分解生长碳纳米管(CNTs),考察催化剂床层由固定床过渡到流化床状态的条件及其对制管过程的影响。结果表明,在  $\Phi$  32 mm管式反应器及相应供热工况条件下,其流化床操作条件以管壁温度控制在约 853 K、原料气  $CH_4$  线速  $v$  为 18~22 cm/s、空速 GHSV 为  $3 \times 10^4 \sim 6 \times 10^4$  mL(STP)- $CH_4/(h \cdot g)$  为宜;反应 1.0 h,最高产率达 10 g-CNTs/g,这相当于固定床将制管反应时间延长至 4~5 h 的产率水平。所得 CNTs 产物经 TEM、SEM、TH、XRD 和 LRS 等测试技术表征。结果表明,其为多壁碳纳米管(MWCNTs),外管径在 10~50 nm 范围;纯化后的 CNTs 产物含碳量  $\geq 99.5\%$ ,石墨状碳含量  $\geq 90\%$ 。

**关键词** 多壁碳纳米管,  $Ni_0.5Mg_{0.5}O$  催化剂,甲烷,流化床,催化化学蒸汽沉积法

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2005)02-0117-06

化学催化生长法(也称催化化学蒸汽沉积(CVD)法)是目前制备碳纳米管较成熟的方法之一<sup>[1,2]</sup>。本法中有多种操作方式,如浮游法或流动法,喷淋法,基体法,但最常见的是传统的多相催化反应方式。将具有一定粒度的催化剂前驱物装填于反应器内,经还原活化,随后自下而上导入原料气  $CH_4$  (或  $C_2H_4$ 、 $C_2H_2$ 、 $C_6H_6$ 、CO 等),让其通过催化剂层、在催化剂金属颗粒上分解并生长碳纳米管。催化剂床状态依原料气的流速大小而异,有固定床、流化床、气流床等之分。

我们曾报道了一种可用于 873~973 K 温度下催化  $CH_4$  或 CO 分解并生长碳纳米管的  $Ni_0.5Mg_{0.5}O$  催化剂及用于制备管径小而均匀碳纳米管的方法<sup>[3,4]</sup>。刘宝春等<sup>[5]</sup>曾利用沸腾床反应器制备碳纳米管,考察温度、时间、原料气配比等反应条件的影响并报道所制碳纳米管的形貌。文献有关催化剂床层工况研究的报道较鲜见。本文拟考察催化剂床由固定床过渡到流化床工作状态的条件及其对制管过程的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

硝酸镍  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、硝酸镁  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、柠檬酸  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ,均为市售 AR 级;  $HNO_3$ , 65%~68%,为市售 CP 级;  $N_2$  气, 99.999%、 $H_2$  气, 99.999%、 $CH_4$ , 99.9% 均为林德气体(厦门)公司出品。

GC-950 型气相色谱仪(上海海欣色谱仪器公司); ÜGU 708P 型程序控温仪(厦门宇光电子技术有限公司); Tristar 3000 型吸附分析仪(美国 Micromeritics 公司); Rigaku Rotaflex D/M ax-C 型 X 射线粉末衍射仪(日本); Renishaw UV-V is Ram an System 1000R 型 Ram an 光谱仪(英国)。

### 1.2 催化剂的制备与表征

$Ni_0.5Mg_{0.5}O$  纳米催化剂按文献[3,4]方法制备。配制含计算量等摩尔比的  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  和  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  的混合溶液,加入适量柠檬酸,通过溶剂蒸发将该混合溶液转化为凝胶,使之成多孔性干胶,于 973 K 温度下焙烧 6 h,得疏松灰色片状物,筛取所需粒度,或经压片、破碎再筛取所需粒度,备用。该物料倾倒堆密度 0.13 g/mL,紧密堆积密度 0.14 g/mL,颗粒密度约 1.7 g/mL;  $N_2$ -BET 比表面积  $34 m^2/g$ ,孔容 0.15 mL/g,平均孔径 16 nm。

2004-02-27 收稿, 2004-07-28 修回

国家自然科学基金(50072021)和福建省自然科学基金(2001H017)资助项目

通讯联系人: 张鸿斌,男,1940年生,教授,博士生导师; E-mail: hbzhang@xmu.edu.cn 研究方向: 催化与纳米材料

### 1.3 化学催化生长法制碳纳米管反应装置

反应器由  $\Phi 32 \times 2$  mm 不锈钢管制成, 长 800 mm, 扩大部分外径 150 mm, 长 200 mm。将其垂直置于炉膛内径为 60 mm、长 760 mm 的管式电阻炉中, 控制电阻炉中点反应器外壁温度, 并由反应器顶部插入一根 K 型热电偶测量床层温度。制管反应前, 先从反应器底部导入高纯  $N_2$  气, 并以 6.5 K/min 速率升温, 温度达到 573 K 后导入高纯  $H_2$  气, 配成  $V(H_2):V(N_2) = 1:9$  的混合气, 催化剂在 873~723 K、混合气流速为 400 mL/min 条件下还原 1 h, 然后关闭  $H_2$  气, 将反应器温度调至制管反应所需温度, 导入原料气  $CH_4$  进行制管反应。反应尾气由气相色谱仪 TCD 作现场分析, 并由此计算  $CH_4$  裂解反应速率。反应结束, 在  $N_2$  气气流中冷却至室温, 收集粗产物, 称重, 扣除催化剂量即为所制得碳纳米管粗产物的产量。

### 1.4 碳管产物的表征

就本文所用  $Ni_5Mg_{15}O_x$  催化剂而言, 用硝酸纯化足以将遗留在碳管产物中的非碳素组分溶解除去, 但可能有少数金属 Ni 颗粒被类石墨碳完全包覆, 以致接触不到酸液, 无法溶去而残留于碳管产物中。将计量碳管产物经高温燃烧, 用容量化学分析法可测得灰分中金属元素的含量, 扣除这些非碳素杂质, 即可得碳管产物的总碳含量。

碳管产物中石墨状碳含量由程序升温氢化 (TPH) 法<sup>[6]</sup>测定, 每次实验试样用量为 20 mg, 测试前先令碳管试样在 Ar 气流 (流速为 30 mL/min) 中按一定程序升温至 973 K, 进行热吹扫处理以净化其表面, 后降至室温, 导入高纯  $H_2$  气, 流速为 30 mL/min 待色谱仪基线平稳, 以 10 K/min 的升温速率进行程序升温加氢测试, 以在线气相色谱仪的 TCD 跟踪记录热导信号的变化, 加氢产物绝大部分为甲烷。

碳管产物的物相分析在转靶 X 射线粉末衍射仪上进行, 以  $CuK\alpha$  为辐射源, 工作电流 30 mA, 电压 40 kV, 石墨单色器, 测角仪采用连续扫描方式, 扫描速度为  $6^\circ/\text{min}$ 。激光 Raman 光谱观测在 Raman 光谱仪上进行, 以 Kimmon K3201 R-F He-Cd 激光器产生的 325 nm 线作为激发源, 狭缝设置对应于  $4\text{ cm}^{-1}$  的分辨率, 用 50 倍物镜进行观测, 光斑直径约  $1\ \mu\text{m}$ 。

### 1.5 催化剂颗粒流态化的冷模试验

冷模试验管由玻璃管吹制而成, 外径 32 mm, 长 1200 mm, 底部焊有一多孔隔板, 其上装填待测催化剂试样, 床层侧面引出一测压管线连接水柱差压计,  $N_2$  气由下而上通过冷模试验管, 测量气流速度、床层高度、压力差并观察床层状态, 由此估计催化剂颗粒起流速度范围。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂颗粒的流化特性及冷模试验

根据文献<sup>[7]</sup>, 流化床的起流速度  $U_{mf}$  可按下式作近似计算

$$U_{mf} = (\mu/d_p P_g) [(1.134 + 0.0408 Ga')^{1/2} - 33.7]$$

式中,  $\mu$  为气体粘度 (厘泊, 即  $0.001\text{ kg/m}\cdot\text{s}$ ),  $P_g$  为气体密度 ( $\text{kg/m}^3$ ),  $d_p$  为催化剂颗粒平均粒径 (mm);  $Ga'$  为伽利略数, 其定义式为:  $Ga' = g d_p^3 (P_s - P_g) P_g \mu^{-2}$ , 式中,  $g$  为重力加速度,  $P_s$  为催化剂颗粒密度 ( $\text{kg/m}^3$ )。由上式计算出 873 K 温度下  $CH_4$  的流化起动线速度  $U_{mf}$  为  $11.4\text{ cm/s}$ 。但若按季亚英等<sup>[8]</sup>引用的 Baeyen 公式计算, 则  $CH_4$  的  $U_{mf}$  为  $26\text{ cm/s}$ 。由二式计算的带出线速度  $U_i$  均为  $460\text{ cm/s}$  相应的  $U_i/U_{mf}$  分别为 40.4 和 17.7。类似计算式还有许多, 但误差较大, 只能当作粗估值。

通过冷模试验测得在  $N_2$  气流中所选用催化剂的流化床起流速度约为  $15\text{ cm/s}$ 。考虑到反应生成的碳纳米管管端粘附着催化剂金属颗粒, 催化剂床层高度和颗粒粒度不断变化, 反应 1 h 后, 颗粒粒度已由反应开始时的  $0.42\sim 0.25\text{ mm}$  变为  $2.00\sim 0.094\text{ mm}$ , 虽然堆积密度仍约为  $0.2\text{ g/mL}$ , 但床层高径比 ( $H/d$ ) 则由约 1 增至约 20, 遂进一步用制管反应所得粗产物进行冷模试验。结果显示, 在  $20\sim 25\text{ cm/s}$  的气体线速下, 出现多种非常态流化现象, 如层流、沟流等, 或床层上部呈流态化状态、下部呈膨胀床状态。据此, 取原料气  $CH_4$  线速在  $10\sim 26\text{ cm/s}$  范围, 考察其对该催化剂上制管反应性能的影响。

### 2.2 床层温度分布

表 1 示出当炉壁中点温度控制在  $(853 \pm 0.1)\text{ K}$ 、催化剂用量  $6.4\text{ g}$ 、甲烷空速  $2.0 \times 10^4\text{ mL}/(\text{h}\cdot\text{g})$ 、

相应线速为 20 cm/s 的反应条件下, 不同反应时段催化剂床层轴向的温度分布。鉴于 760 mm 长的管式电阻炉仅在中点有一温度测控点, 无反应时床层平均温度为 871 K, 11 个测温点的标准偏差达 11 K。制管反应 30 min 后床层温度偏差约为 19 K, 由此可粗略估计由于 CH<sub>4</sub> 裂解反应吸热使床层温度分布不均匀性扩大 8 K。预计在相同供热条件下, 提高原料气线速有利于缩小床层温度分布的不均匀性; 反之, 当原料气线速降低时, 床层轴向温差则扩大 (实验显示: 当线速降为 13 cm/s 时, 床层轴向温差 ≥ 40 K)。

表 1 不同反应时段催化剂床层轴向的温度分布\*

Table 1 Temperature distribution in the axial direction of catalyst bed at different time-intervals of reaction\*

Height in the axial direction of catalyst bed/cm	Temperature distribution in flowing N <sub>2</sub> /K	Temperature distribution in flowing CH <sub>4</sub> /K		
		15~30th min of reaction	30~45th min of reaction	45~60th min of reaction
0	874	859	815	823
2	877	869	831	824
4	879	873	854	833
6	882	869	862	842
8	880	873	868	851
10	880	876	870	863
12	878	877	873	871
14	867	872	871	871
16	862	872	869	874
18	853	859	867	866
20	853	847	850	857
<i>T</i> /K	871	868	857	852
<i>σ</i> /K	11	9	19	19

\* Amount of loaded catalyst is 6.4 g. GHSV of feed-gas is  $2.0 \times 10^4$  mL-CH<sub>4</sub>(STP)/(h·g) at the corresponding linear velocity of 20 cm/s (at 0.1 MPa and 853 K). *T* represents the average of 10 readings of temperature taken at the different heights of catalyst bed. *σ* represents standard deviation (K).

### 2.3 原料气线速度和原料气空速的影响

表 2 示出在电炉中点控制在 (853 ± 0.1) K, 原料气空速 GHSV =  $3.0 \times 10^4$  mL (STP)-CH<sub>4</sub> / (h·g) 的条件下, 原料气线速度 *v* (所示数据均为常压、873 K 温度下的折合值, 下同) 变化对 CH<sub>4</sub> 催化裂解生长碳纳米管的影响。

表 2 原料气线速度 (*v*) 对甲烷催化裂解生长碳纳米管的影响\*

Table 2 Effect of linear velocity of feed-gas on the catalytic pyrolysis of CH<sub>4</sub> to the growth of CNTs\*

<i>T</i> /K	<i>v</i> / (cm·s <sup>-1</sup> )	Catalyst			<i>X</i> (CH <sub>4</sub> ) /%	Reactivity & Yield		
		<i>m</i> /g	<i>H</i> /cm	Height/diameter ( <i>H</i> / <i>d</i> )		Single pass output/g	Yield/(g-CNTs/g-catal)	<i>σ</i> /%
880~886	10	2.0	2.1	0.8	36.4	10	5.0	1.9
871~877	12	2.4	2.5	1.0	41.6	11	4.8	3.4
870~875	14	2.8	2.9	1.1	46.0	22	7.9	4.3
870~875	16	3.2	3.5	1.3	46.3	24	7.4	5.2
853~891	18	3.6	3.8	1.5	46.0	26	7.4	4.7
856~900	20	4.2	4.5	1.7	35.2	21	5.3	5.4
853~893	22	4.7	5.3	2.0	34.0	22	5.0	4.0
852~901	24	5.1	6.0	2.3	32.9	23	4.6	4.7

\* *T* shows the lowest and highest temperatures in catalyst-bed during 1 h of reaction. GHSV of feed-gas CH<sub>4</sub> is all at  $3.0 \times 10^4$  mL-CH<sub>4</sub> (STP)/(h·g). *v* represents the linear velocity of feed-gas CH<sub>4</sub> at 0.1 MPa and 873 K. *X* (CH<sub>4</sub>) was the average of 4 readings of CH<sub>4</sub> conversion taken in even-time-interval during 1 h of reaction. *σ* represents standard deviation (%).

上述实验中原料气线速度 (*v*) 的增加, 是通过在固定管径的反应管中, 增加催化剂装填量、同时保持原料气空速不变, 从而增大原料气流量来实现。随催化剂装填量增加, *H*/*d* 相应增大, 引起床层流态化状态发生较大变化。实验表明, 在较低气体线速下, 如当催化剂装填量为 2.0 g CH<sub>4</sub>-GHSV 为  $3.0 \times 10^4$  mL (STP)/(h·g)、相应线速 *v* = 10 cm/s 时, 床层状态较稳定, 反应 1.0 h 测得 4 个甲烷转化率平均值 *X* (CH<sub>4</sub>) = 36.4%, 标准偏差仅为 1.9%; 而当催化剂装填量增至 5.1 g 保持 CH<sub>4</sub>-GHSV 不变以使相应原料气线速增至 24 cm/s 时, 床层流态化状态变化幅度明显加大, *X* (CH<sub>4</sub>) 降为 32.9%, 标准偏差扩至

4.7%。从表 2 中甲烷转化率、碳纳米管产物产量和产率随原料气线速的变化趋势可见,对  $\Phi 32 \times 2 \text{ mm}$  反应管,当原料气甲烷空速保持在  $\text{GHSV} = 3.0 \times 10^4 \text{ mL (STP) / (h} \cdot \text{g)}$  的反应条件下,以气体线速  $v$  约  $18 \text{ cm / s}$ (相应催化剂装填量约为  $3.6 \text{ g}$ ) 为宜。但若从粗产物的形貌看,适当提高原料气线速,则所得碳纳米管产物较疏松,颗粒度较均匀;反之,粗产物易缠结成团,较坚实、难破碎。

为选择较佳的原料气空速条件,遂考察原料气线速( $v$ )分别为  $18, 20, 22$  和  $26 \text{ cm / s}$  时,原料气空速变化对甲烷催化裂解生长碳纳米管反应的影响,结果(见表 3)表明,在较适宜的线速(如  $v$  为  $18$  或  $20, 22 \text{ cm / s}$ ) 条件下,随着原料气空速由  $2.0 \times 10^4$  逐步增至  $6 \times 10^4 \text{ mL (STP)-CH}_4 / (\text{h} \cdot \text{g})$ ,单位质量催化剂上 CNTs 的产量相应逐步增加(虽然单程产量变化不大);反应历时  $1.0 \text{ h}$  最高可达  $10 \text{ g/g}$  这相当于在固定床将制管反应时间延长至  $4 \sim 5 \text{ h}$ (相应  $\text{CH}_4$  转化率已降至  $5\%$  以下)的产率水平。可见,适当提高原料气空速有利于获得较高的 CNTs 产率。然而,实验也同时表明,采用高空速操作须与适宜的原料气线速相配合;当原料气线速为  $26 \text{ cm / s}$  相应空速为  $6 \times 10^4 \text{ mL (STP)-CH}_4 / (\text{h} \cdot \text{g})$  时,制管反应  $1 \text{ h}$   $\text{CH}_4$  转化率已由开始时的约  $35\%$  降至结束时的约  $1\%$ ,此时单程产量只有  $14 \text{ g}$  单位质量催化剂上 CNTs 的产率只为  $5 \text{ g/g}$

表 3 原料气空速对甲烷催化裂解生长碳纳米管的影响\*

Table 3 Effect of GHSV of feed-gas on the catalytic pyrolysis of  $\text{CH}_4$  to the growth of CNTs

$v /$ ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ )	T/K	GHSV		Catalyst			Reactivity & Yield		
		[ $\text{mL (STP)-CH}_4 /$ ( $\text{h} \cdot \text{g-catal}$ )]	$m / \text{g}$	$H / \text{cm}$	Height/diameter ( $H / d$ )	$X(\text{CH}_4) /$ %	Single pass output/g	Yield( $\text{g-CNTs} /$ $\text{g-catal}$ )	$\sigma / \%$
18	870~889	$2.0 \times 10^4$	5.8	9.0	3.5	41.3	24.8	4.3	2.9
	853~891	$3.0 \times 10^4$	3.6	3.8	1.5	46.0	26.0	7.4	4.7
20	854~878	$2.0 \times 10^4$	6.4	10.0	3.9	39.1	22.4	3.5	2.8
	856~902	$3.0 \times 10^4$	4.0	4.5	1.7	35.2	21.0	5.3	6.5
	861~879	$4.0 \times 10^4$	3.2	4.0	1.5	36.8	22.3	7.3	3.6
	871~875	$6.0 \times 10^4$	2.1	2.8	1.1	37.0	23.0	10.8	4.2
22	854~878	$2.0 \times 10^4$	7.1	10.4	4.0	36.6	23.3	3.3	0.5
	856~902	$3.0 \times 10^4$	4.7	6.8	2.6	37.1	25.9	5.5	2.7
	861~879	$4.0 \times 10^4$	3.5	4.5	1.7	30.5	24.4	7.0	9.1
	871~875	$6.0 \times 10^4$	2.4	2.8	1.1	34.0	23.6	10.0	10.7
26	869~901	$5.0 \times 10^4$	3.3	4.0	1.5	35~3.2	15.8	4.8	-
	861~896	$6.0 \times 10^4$	2.8	3.2	1.2	35~1.0	14.0	5.0	-

\*  $v$  represents the linear velocity of feed-gas  $\text{CH}_4$  at  $0.1 \text{ MPa}$  and  $873 \text{ K}$ .  $T$  shows the lowest and highest temperatures in catalyst-bed during  $1 \text{ h}$  of reaction.  $X(\text{CH}_4)$  is the average of 4 readings of  $\text{CH}_4$  conversion taken in even-time-interval during  $1 \text{ h}$  of reaction.

## 2.4 碳纳米管产物的表征

图 1a 示出所制备碳纳米管产物(未纯化)的 SEM 图。由图可见,产物中无定形碳甚少,纳米管末端粘附着粒径与其管径一般大小的催化剂金属颗粒<sup>[1,4]</sup>。图 1b 为纯化过碳纳米管产物的 TEM 图,原粘附

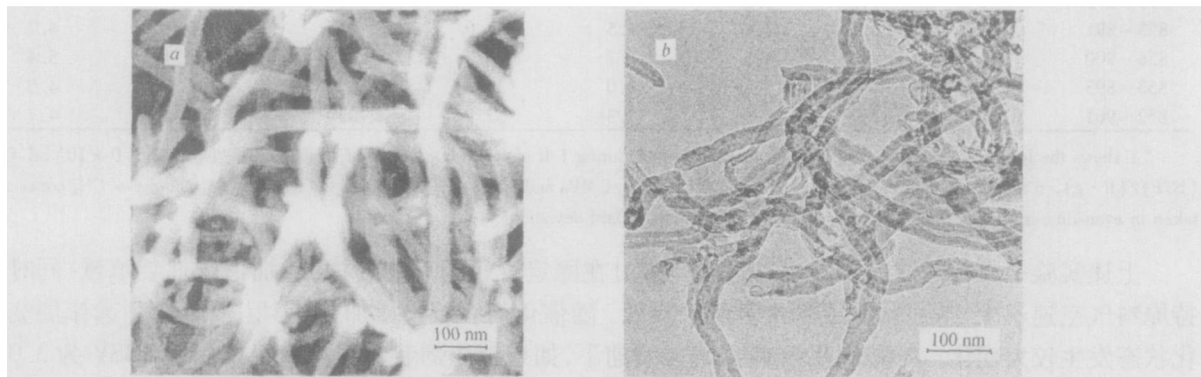


图 1  $\text{CH}_4$  在 NiMgO 催化剂上分解长成的碳纳米管的 SEM (a) 和 TEM (b) 图

Fig 1 (a) SEM and (b) TEM images of CNTs grown by catalytic pyrolysis of  $\text{CH}_4$

于管端的催化剂金属颗粒绝大部分已被除去, 管端口已被打开。这类碳纳米管属多壁碳纳米管 (MW CNTs), 外管径在 10~50 nm 范围, 管的中空结构清晰可见, HRTEM 观测结果表明其内管径约 3 nm<sup>[9]</sup>。经高温燃烧成灰、对灰分进行容量化学分析, 可知纯化处理后的碳纳米管产物非碳素杂质含量 ≤ 0.5% (质量分数, 下同), 含碳量 ≥ 99.5%。

程序升温加氢 (TPH) 法为估算碳纳米管产物中石墨状碳含量提供依据。图 2 示出经纯化碳纳米管产物的 TPH 谱。随着温度程序地上升, 先在约 623 K 低温区出现 1 扁平峰包, 系源于无定形碳以及碳管表面可能存在的碳氧化物基团的加氢反应; 接着在约 953 K 高温区出现 TPH 主峰, 该峰源于碳纳米管管壁石墨状碳的加氢反应; 通过计算拟合, 算得 2 个 TPH 峰的面积强度比为  $S_{953}:S_{623} = 1:0.1$ , 由此估算出石墨状碳在总碳中的相对含量 ≥ 90%。

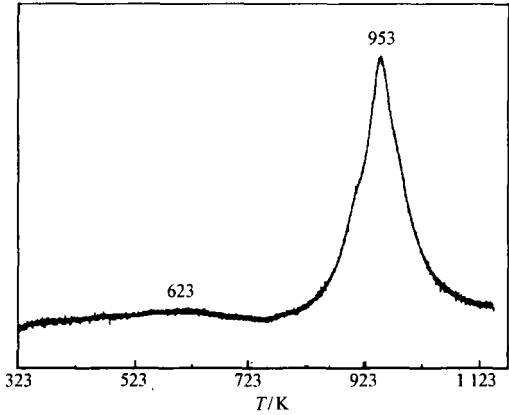


图 2 纯化碳纳米管产物的 TPH 谱

Fig 2 TPH profile of purified MW CNT-product

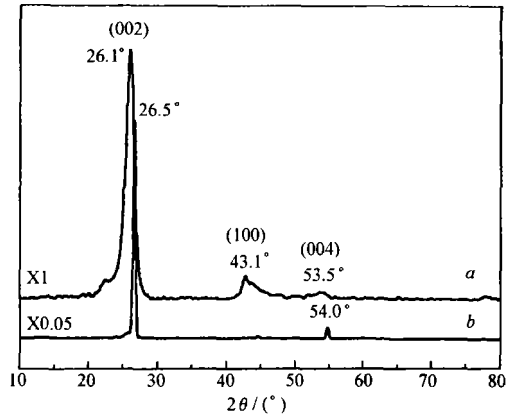


图 3 碳纳米管产物 (a) 和石墨 (b) 的 XRD 衍射谱

Fig 3 XRD patterns of (a) MW CNT product and (b) graphite

图 3 XRD 分析结果显示, 碳纳米管产物的 XRD 谱与石墨的十分相似。它们的特征主峰位置 (碳纳米管:  $2\theta = 26.1^\circ$ ; 石墨:  $2\theta = 26.5^\circ$ ) 相近, 暗示碳纳米管的管壁体相结构与石墨相类似, 具有  $\text{sp}^2\text{-C}$  的层状结构, 但其层间距 (0.341 nm) 比石墨的 (0.336 nm) 略宽<sup>[9]</sup>。与石墨相比, 碳纳米管的 XRD 峰的峰形较宽, 强度较低, 表明碳纳米管结构的长程有序度较石墨的低。

图 4 示出碳纳米管产物的 Raman 光谱 (谱图分 2 段示出, 2 000~5 000  $\text{cm}^{-1}$  频段纵坐标作了适当放大, 以利于一些弱峰的分辨; 2 331  $\text{cm}^{-1}$  系源于光路上空气中分子氮的 N-N 伸缩模, 它可方便地作为仪器波数尺度的内标)。该谱与先前报道由固定床制备的多壁碳纳米管试样的 Raman 光谱<sup>[9]</sup> 相一致。参照文献<sup>[9, 10]</sup>, 在 1 580  $\text{cm}^{-1}$  的最强峰可指认为类高序石墨的 Raman 光效基频模  $E_{2g}$ , 在 1 416  $\text{cm}^{-1}$  的次强峰可归属于缺陷诱生的“D-带”, 后者暗示该类 MW CNTs 的表面层存在着一些缺陷结构; 2 832

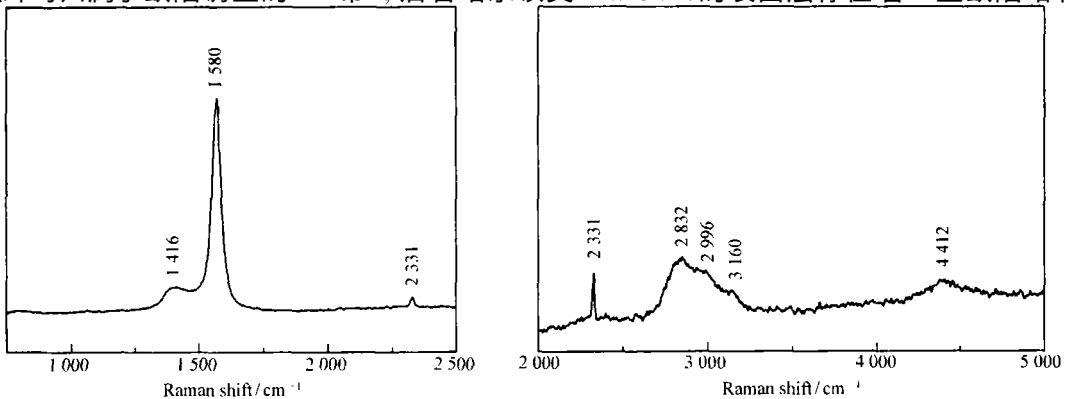


图 4 碳纳米管产物 (已纯化并经 973 K 高温氢脱附处理) 的 Raman 光谱

Fig 4 Raman spectra of MW CNT product purified and treated by hydrogen-desorption at 973 K

3 160 和 2 996  $\text{cm}^{-1}$  处的弱峰很可能分别为  $D$  和  $E_{2g}$  的二倍频  $2D$  和  $2E_{2g}$ , 以及它们的二阶组合频  $D + E_{2g}$  所贡献; 4 412  $\text{cm}^{-1}$  峰则可合理地指认为  $2D + E_{2g}$  三阶组合频。

### 参 考 文 献

- 1 Rodriguez N M. *J Mater Res* [ J ], 1993, **8**: 3 233
- 2 De Jong K P, Geus J W. *Catal Rev-Sci Eng* [ J ], 2000, **42**: 481
- 3 CHEN Ping(陈萍), LIN Guo-Dong(林国栋), ZHANG Hong-Bin(张鸿斌), *et al Chem J Chin Univ*(高等学校化学学报) [ J ], 1995, **16**: 1 783
- 4 Chen P, Zhang H B, Lin G D, *et al Carbon* [ J ], 1997, **35**: 1 495
- 5 LIU Bao-Chun(刘宝春), TANG Shu-Hua(唐水花), GAO Li-Zhen(高利珍), *et al Chin J Catal*(催化学报) [ J ], 2001, **22**: 151
- 6 Audier M, Coulon M, Bonnetain L. *Carbon* [ J ], 1979, **17**: 391
- 7 LI Shao-Fen(李绍芬)(编著). *Chemistry and Engineering of Catalytic Reactions*(化学与催化反应工程) [ M ]. Beijing (北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1986
- 8 JI Ya-Ying(季亚英), LI Wen-Zhao(李文钊), XU Heng-Yong(徐恒泳), *et al Chin J Catal*(催化学报) [ J ], 2000, **21**: 603
- 9 Zhang H B, Lin G D, Zhou Z H, *et al Carbon* [ J ], 2002, **40**: 2 429
- 10 Ekland P C, Holden J M, Jishi R A. *Carbon* [ J ], 1995, **33**: 959

## Grow th of Multi-walled Carbon Nanotubes by Catalytic Pyrolysis of $\text{CH}_4$ in Fluidized-bed Reactor

ZHOU Jin-Mei, WANG Yi, TANG Pei-Ping, WU Xiao-Man, LIN Guo-Dong, ZHANG Hong-Bin\*  
(*Institute of Chemistry & Chemical Engineering, State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005*)

**Abstract** With homemade  $\text{Ni}_5\text{Mg}_5\text{O}$  as the catalyst, carbon nanotubes (CNTs) were synthesized from the catalytic pyrolysis of methane in a  $\Phi$  32 mm fluidized-bed reactor. The operation conditions for the transition of fixed catalyst-bed and fluidized catalyst-bed and their influence on the growth of CNTs were investigated. The optimized conditions in the  $\Phi$  32 mm fluidized-bed reactor are as follows: i.e., the temperature of reactor is ca. 853 K, the linear velocity of feed-gas  $\text{CH}_4$  18~22 cm/s and the GHSV of  $\text{CH}_4$   $3 \times 10^4 \sim 6 \times 10^4$  mL (STP)/(h·g)-catal. The maximum yield of reaction for 1 h is 10 g-CNTs/g-catal. The obtained CNT products were confirmed by means of TEM, SEM, TPR, XRD and LRS to be multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) with an outer diameter of 10~50 nm, and the contents of carbon and graphite-carbon in the purified CNT products were found to be  $\geq 99.5\%$  and  $\geq 90\%$ , respectively.

**Keywords** multi-walled carbon nanotubes,  $\text{NiMgO}$  catalyst, methane, fluidized bed, catalytic chemical vapor deposition method