



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109304195 B

(45) 授权公告日 2022.04.08

(21) 申请号 201810842416.6

(22) 申请日 2018.07.27

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109304195 A

(43) 申请公布日 2019.02.05

(66) 本国优先权数据
201710627278.5 2017.07.28 CN

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号
专利权人 中国石油化工股份有限公司石油
化工科学研究院

(72) 发明人 荣峻峰 谢婧新 吴耿煌 于鹏
宗明生 纪洪波 林伟国

(74) 专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司
72003
代理人 张福根 冯志云

(51) Int.Cl.

B01J 27/22 (2006.01)

B01J 23/755 (2006.01)

B01J 23/75 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

B01D 53/44 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 104134504 A, 2014.11.05

肖正辉. 炭气凝胶及其改性材料对重金属离子吸附的研究.《中国博士学位论文全文数据库工程科技I辑》.2015, (第07期),

Bo Tang et al..MOF-derived Ni-based nanocomposites as robust catalysts for chemoselective hydrogenation of functionalized nitro compounds.《RSC Adv.》.2017, 第7卷第1531-1539页.

审查员 杨磊

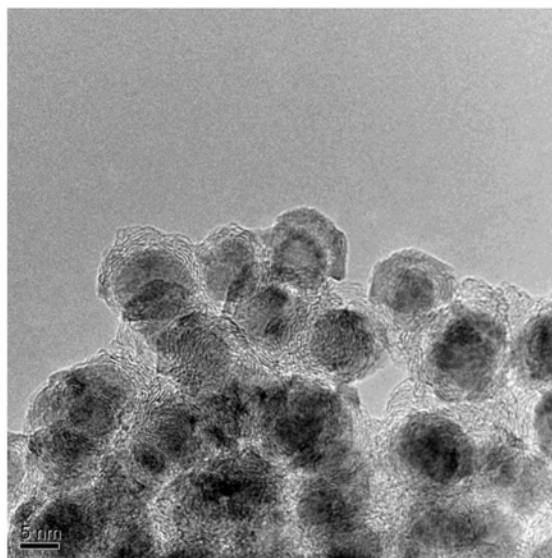
权利要求书2页 说明书12页 附图12页

(54) 发明名称

一种碳包覆过渡金属的纳米复合材料及应用

(57) 摘要

本发明提供了一种碳包覆过渡金属的纳米复合材料及其应用,所述纳米复合材料含具有壳层和内核的核壳结构,所述壳层为掺杂氧的石墨化碳层,所述内核为过渡金属纳米颗粒,其中所述纳米复合材料为具有至少一个介孔分布峰的介孔材料。本发明的复合材料具有丰富的介孔结构,是一种性能优良的催化材料。该复合材料可作为催化氧化催化剂,用于处理工业废气中的挥发性有机化合物,具有良好的工业应用前景。



1. 一种碳包覆过渡金属的纳米复合材料作为催化剂在处理挥发性有机化合物中的应用,包括:

使所述挥发性有机化合物与所述纳米复合材料接触,以进行催化氧化反应,所述纳米复合材料含具有壳层和内核的核壳结构,所述壳层为掺杂氧的石墨化碳层,所述内核为过渡金属纳米颗粒,其中所述纳米复合材料为具有至少一个介孔分布峰的介孔材料,所述纳米复合材料呈球形或类球形;其中以质量百分比计,所述纳米复合材料中,碳含量为10.0%-60.0%,过渡金属含量为30.0%-85.0%,该纳米复合材料的酸洗损失率 \leq 40%。

2. 根据权利要求1所述的应用,其中所述纳米复合材料为具有两个以上介孔分布峰的介孔材料。

3. 根据权利要求1所述的应用,其中所述介孔材料中介孔体积占总孔体积的比例大于50%。

4. 根据权利要求2所述的应用,其中所述介孔材料中介孔体积占总孔体积的比例大于50%。

5. 根据权利要求1所述的应用,其中所述介孔材料中介孔体积占总孔体积的比例大于80%。

6. 根据权利要求2所述的应用,其中所述介孔材料中介孔体积占总孔体积的比例大于80%。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的应用,其中所述纳米复合材料的介孔体积为0.05-1.25cm³/g。

8. 根据权利要求1所述的应用,其中以质量百分比计,所述纳米复合材料中,碳含量为15.0%-40.0%,过渡金属含量为50.0%-80.0%。

9. 根据权利要求1所述的应用,其中以质量百分比计,所述纳米复合材料中,氧含量小于15.0%。

10. 根据权利要求1所述的应用,其中以质量百分比计,所述纳米复合材料中,氧含量为0.2%-5.0%。

11. 根据权利要求1所述的应用,其中所述石墨化碳层的厚度为0.3~6nm。

12. 根据权利要求1所述的应用,其中所述石墨化碳层的厚度为0.3~3nm。

13. 根据权利要求1所述的应用,其中所述核壳结构的粒径为1~200nm。

14. 根据权利要求1所述的应用,其中所述核壳结构的粒径为3~100nm。

15. 根据权利要求1所述的应用,其中所述核壳结构的粒径为4~50nm。

16. 根据权利要求1所述的应用,其中所述过渡金属为镍。

17. 根据权利要求1所述的应用,其中所述挥发性有机化合物为工业废气中所含有的挥发性有机化合物。

18. 根据权利要求17所述的应用,其中所述挥发性有机化合物包括丁烷,且该丁烷在上述工业废气中的体积百分含量为0.01%~2%。

19. 根据权利要求18所述的应用,其中所述催化氧化反应在200-500℃的温度下进行。

20. 根据权利要求18所述的应用,其中所述催化氧化反应在300-400℃的温度下进行。

21. 根据权利要求19所述的应用,其中所述催化氧化反应的反应空速为2000-5000毫升工业废气/(小时·克所述催化剂)。

22. 根据权利要求17所述的应用,其中所述工业废气为正丁烷氧化制备顺酐产生的工业废气。

一种碳包覆过渡金属的纳米复合材料及应用

技术领域

[0001] 本发明属于碳包覆金属复合材料领域,具体涉及一种碳包覆过渡金属的纳米复合材料及应用。

背景技术

[0002] 有研究表明,以碳纤维、纳米金刚石、碳纳米管、(氧化)石墨烯等为代表的纳米碳催化剂,对烃类的催化直接脱氢、氧化脱氢、卤化、羟基化、烷基化以及醛酮的液相氧化、缩合反应等一系列反应都有催化活性。纳米碳催化剂的活性位点主要为碳材料自身的结构缺陷、杂原子官能团,因此为了提高纳米碳材料的催化活性,需要增加结构缺陷以及杂原子官能团的数量,但这样做又会导致材料自身稳定性的下降。

[0003] 过渡金属纳米材料因具有优异的光学、电学、磁学及催化性能而受到广泛关注,但由于过渡金属纳米颗粒的活性较高,极易发生团聚或被氧化,甚至在空气中自燃,大大影响了这类材料的性能及应用。过渡金属纳米材料的催化活性较高但稳定性差,而纳米碳材料有较好的化学稳定性但需要进一步提高催化活性,若以恰当的方式将二者结合,则可能产生新的协同效应,使其展现出新的独特性能。

[0004] 目前已有通过碳材料包覆过渡金属的相关文献报道,但现有的此类材料在实际应用中仍存在各种问题,例如制造条件苛刻、工艺复杂、包覆率低、包覆不严密,引入含氧基团时需用硝酸处理,容易破坏碳包覆层,对金属内核造成不利影响等,无法适用于工业化生产和应用。比如以金属-有机骨架化合物(MOF)为前驱体热解的方法,该方法需要在高温、高压下于溶剂中制得具有周期性结构的晶态固体材料(即MOF),通常制备MOFs的条件比较严格,所需配体价格昂贵,并且很难进行大量生产;此外,该方法制备的复合材料中对金属粒子的包覆不严密。又如CN 105032424A一种用于芳香硝基化合物选择性氢化的催化剂,该文献包覆金属粒子的方法是pechini法(溶胶凝胶法),与MOF法类似,该方法也需要于溶剂中制得固体的配位聚合物,且该方法制备的复合材料中对金属粒子的包覆也不严密。

[0005] 介孔材料一般具有大的比表面积和比较规则的孔道结构,使其能够在高分子的分离、吸附、催化反应中发挥更好的作用,并且可能成为限域催化的微反应器。由于水热稳定性高、疏水性强、亲有机物等特点,使介孔碳材料在加氢、氧化、分解等反应中表现出独特的优势。如能在上述碳包覆过渡金属材料中制造出介孔结构,则可明显改善其传质效率,提高其使用性能。目前,介孔碳材料的制备方法主要是催化活化法、有机凝胶碳化法和模板法,但这些方法的制备过程仍过于复杂。

[0006] 需注意的是,前述背景技术部分公开的信息仅用于加强对本发明的背景理解,因此它可以包括不构成对本领域普通技术人员已知的现有技术的信息。

发明内容

[0007] 本发明提供了一种碳包覆过渡金属的纳米复合材料,该纳米复合材料以具有掺杂氧的石墨化碳层包覆过渡金属纳米颗粒形成核壳结构,并具有丰富的介孔结构。进一步地,

本发明的纳米复合材料还可以具有多级介孔结构。本发明还提供前述材料在处理挥发性有机化合物(VOCs)中的应用。

[0008] 为了实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0009] 本发明提供一种碳包覆过渡金属的纳米复合材料,所述纳米复合材料含具有壳层和内核的核壳结构,所述壳层为掺杂氧的石墨化碳层,所述内核为过渡金属纳米颗粒,其中所述纳米复合材料为具有至少一个介孔分布峰的介孔材料。

[0010] 根据本发明的一个实施方式,所述纳米复合材料中不掺杂氮元素。

[0011] 根据本发明的一个实施方式,所述纳米复合材料为具有两个或两个以上介孔分布峰的介孔材料。

[0012] 根据本发明的一个实施方式,所述纳米复合材料在2~7nm的孔径范围和8~20nm的孔径范围分别具有一个介孔分布峰。

[0013] 根据本发明的一个实施方式,所述介孔材料中介孔体积占总孔体积的比例大于50%,优选大于80%。

[0014] 根据本发明的一个实施方式,所述纳米复合材料的介孔体积为0.05-1.25cm³/g,介孔体积也可以为0.30-0.50cm³/g。

[0015] 根据本发明的一个实施方式,所述纳米复合材料的酸洗损失率≤40%,酸洗损失率也可以≤30%。

[0016] 根据本发明的一个实施方式,其中以质量百分比计,该纳米复合材料中,碳含量为10.0%-60.0%,过渡金属含量为30.0%-85.0%;优选地,碳含量为15.0%-40.0%,过渡金属含量为50.0%-80.0%。

[0017] 根据本发明的一个实施方式,其中以质量百分比计,该纳米复合材料中,氧含量小于15.0%,优选为0.2%-5.0%。

[0018] 根据本发明,所述纳米复合材料中,各组分的含量之和为100%。

[0019] 根据本发明的一个实施方式,所述石墨化碳层的厚度为0.3nm~6.0nm,优选为0.3~3nm。

[0020] 根据本发明的一个实施方式,其中所述核壳结构的粒径为1~200nm,优选为3~100nm,更优选为4~50nm。

[0021] 根据本发明的一个实施方式,所述过渡金属选自铁、钴、镍、铜和锌中的一种或多种,优选为铁、钴、镍和铜中的一种或多种。

[0022] 本发明还提供上述纳米复合材料作为催化剂在处理挥发性有机化合物中的应用,包括:

[0023] 使所述挥发性有机化合物与所述复合材料接触,进行催化氧化反应。

[0024] 根据本发明的一个实施方式,所述挥发性有机化合物为工业废气中含有的挥发性有机化合物。

[0025] 根据本发明的一个实施方式,所述挥发性有机化合物包括丁烷,所述丁烷占所述工业废气的体积百分含量为0.01%~2%。

[0026] 根据本发明的一个实施方式,所述催化氧化反应的温度在200~500℃的温度下进行,优选地,在300~400℃的温度下进行。

[0027] 根据本发明的一个实施方式,所述催化氧化反应的反应空速为2000-5000毫升工

业废气/(小时·克所述催化剂)。

[0028] 根据本发明的一个实施方式,所述工业废气为正丁烷氧化制备顺酐产生的工业废气。

[0029] 本发明的有益效果在于:

[0030] 本发明通过以氧掺杂的石墨化碳层作为壳层,以过渡金属为内核构建具有丰富介孔的纳米复合材料,由于本发明的碳包覆过渡金属纳米复合材料中,碳材料本身就具有催化活性,与过渡金属协同发挥作用,使纳米复合材料的传质效率更高,特别是本发明的纳米复合材料还可以具有多级介孔结构,有利于在更多应用,特别是催化领域的应用中,更好地发挥作用。

[0031] 该纳米复合材料的过渡金属纳米颗粒的碳包覆率和碳包覆严密程度高,且掺杂氧的含量可调,不需要采取硝酸处理等手段引入氧元素,可以调节石墨化碳层的电子特性,使其适用于催化不同的反应。

[0032] 本发明的碳包覆过渡金属的纳米复合材料,含有被石墨化碳层包覆的强磁性金属内核和丰富的孔结构,使其将磁分离功能与吸附功能更好的结合起来,使其特别适合于吸附分离领域。本发明的碳包覆过渡金属纳米复合材料可用作各类有机反应的催化剂,有利于提高催化反应的效率,尤其是对催化加氢反应具有优异的催化效果和选择性,具有良好的工业应用前景。在本发明例举的一个应用中,本发明的复合材料用作催化氧化催化剂时,表现出了良好的低温活性,这对于通过催化燃烧彻底去除工业废气中的挥发性有机化合物具有重要意义。

[0033] 本发明的碳包覆过渡金属复合材料,在空气中不自燃,可以如普通商品在空气中长时间储存,不影响其在催化氧化、催化加氢等反应中的使用性能。

附图说明

[0034] 图1是实施例1所制备的固体前驱体的XRD图;

[0035] 图2示出了实施例1所制备的氧掺杂碳包覆镍纳米复合材料具有磁性的照片示意图;

[0036] 图3是实施例1所制备的氧掺杂碳包覆镍纳米复合材料的TEM图;

[0037] 图4是实施例1所制备的氧掺杂碳包覆镍纳米复合材料的XRD图;

[0038] 图5是实施例1所制备的氧掺杂碳包覆镍纳米复合材料的 N_2 吸附-脱附等温线;

[0039] 图6是实施例1所制备的氧掺杂碳包覆镍纳米复合材料的BJH孔径分布曲线;

[0040] 图7是实施例1所制备的氧碳包覆镍纳米复合材料的XPS图;

[0041] 图8是实施例1所制备的氧碳包覆镍纳米复合材料的XPS中的Ni 2p谱图;

[0042] 图9是实施例1所制备的氧碳包覆镍纳米复合材料的XPS中的O 1s分峰结果;

[0043] 图10是实施例2所制备的氧掺杂碳包覆镍纳米复合材料的TEM图;

[0044] 图11是实施例2所制备的氧掺杂碳包覆镍纳米复合材料的XRD图;

[0045] 图12是实施例2所制备的氧掺杂碳包覆镍纳米复合材料的BJH孔径分布曲线;

[0046] 图13是实施例3所制备的固体前驱体的XRD图;

[0047] 图14是实施例3所制备的氧掺杂碳包覆镍纳米复合材料的TEM图;

[0048] 图15是实施例3所制备的氧掺杂碳包覆镍纳米复合材料的XRD图;

- [0049] 图16是实施例3所制备的氧掺杂碳包覆镍纳米复合材料的BJH孔径分布曲线。
- [0050] 图17是实施例4所制备的氧掺杂碳包覆钴纳米复合材料的TEM图；
- [0051] 图18是实施例4所制备的氧掺杂碳包覆钴纳米复合材料的XRD图；
- [0052] 图19是实施例4所制备的氧掺杂碳包覆钴纳米复合材料的BJH孔径分布曲线。
- [0053] 图20是实施例5所制备的氧掺杂碳包覆镍钴纳米复合材料的TEM图；
- [0054] 图21是实施例5所制备的氧掺杂碳包覆镍钴纳米复合材料的XRD图；
- [0055] 图22是实施例5所制备的氧掺杂碳包覆镍钴纳米复合材料的BJH孔径分布曲线；
- [0056] 图23是对比例1所制备的材料的XRD图。

具体实施方式

[0057] 下面根据具体实施例对本发明的技术方案做进一步说明。本发明的保护范围不限于以下实施例，列举这些实例仅出于示例性目的而不以任何方式限制本发明。

[0058] 本发明的数值范围包括定义该范围的数字。短语“包含”在此用作开放端术语，基本上等效于词语“包括，但不限于”，并且短语“包含了”具有对应含义。如在此使用的，除非上下文另外明确指出，否则单数形式的“一”、“一个”以及“该”包括复数指示物。因此，例如提及“一个事物”包括多于一个这样的事物，包括基本上如在此之前所述的所有实施方案以及变体并且参考实例和附图。

[0059] 在此未直接定义的任何术语应当被理解为具有与它们在本发明技术领域通常所理解的相关联的含义。如贯穿本说明书使用的下面术语除非另外说明，应当理解为具有下面含义。

[0060] 术语

[0061] 术语“石墨化碳层”是指在高分辨透射电镜下可明显观察到层状结构的碳结构，而非无定型结构，且层间距约为0.34nm。该石墨化碳层包覆过渡金属纳米颗粒后形成的复合材料呈球形或类球形。

[0062] 术语“介孔”定义为孔径在2~50nm范围的孔。孔径小于2nm的孔定义为微孔，大于50nm的孔定义为大孔。

[0063] 术语“介孔材料”定义为包含介孔孔道结构的多孔材料。

[0064] 术语“碳包覆率”反映过渡金属被石墨化碳层有效包覆的比例，可通过高分辨透射电镜(HRTEM)的分析结果和催化氧化反应的实验结果表征。

[0065] 术语“碳包覆严密程度”反映过渡金属被石墨化碳层与外部环境隔绝的比例，可通过高分辨透射电镜(HRTEM)的分析结果、过渡金属含量分析结果和酸洗实验结果表征。

[0066] 术语“掺杂氧的石墨化碳层”中的“氧”是指氧元素，其中所述纳米复合材料的“氧含量”是指氧元素的含量，具体是指，在碳包覆纳米复合材料制备过程中，形成石墨化碳层中含有以各种形式存在的氧元素，所述“氧含量”为所有形式的氧元素的总含量。

[0067] 术语“介孔分布峰”是指根据Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法对脱附曲线进行计算得到的孔分布曲线上的介孔分布峰。

[0068] 术语“酸洗损失率”是指制备完成的碳包覆过渡金属的纳米复合材料产品经酸洗后过渡金属的损失比例。其反映了石墨化碳层对过渡金属包覆的严密程度。如果石墨化碳层对过渡金属包覆不严密，则在酸处理后，内核的过渡金属会被酸溶解从而流失。酸洗损失

率越大,表明石墨化碳层对过渡金属包覆的严密程度越低,酸洗损失率越小,表明石墨化碳层对过渡金属包覆的严密程度越高。

[0069] 所述的“酸洗损失率”按以下方式测量并计算:

[0070] 按20mL硫酸水溶液(1mol/L)投加1g样品的比例,在90℃下对样品处理8h,然后用去离子水洗涤至中性,干燥后称重、分析,按下式计算酸洗损失率。

[0071] 酸洗损失率 = $[1 - (\text{酸洗后复合材料中过渡金属的质量分数} \times \text{酸洗后复合材料的质量}) \div (\text{待酸洗复合材料中过渡金属的质量分数} \times \text{待酸洗复合材料的质量})] \times 100\%$ 。

[0072] 试剂、仪器与测试

[0073] 如无特殊说明,本发明所采用试剂均为分析纯,所用试剂均为市售可得。

[0074] 本发明所采用XRD衍射仪的型号为XRD-6000型X射线粉末衍射仪(日本岛津),XRD测试条件为:Cu靶,K α 射线(波长 $\lambda=0.154\text{nm}$),管电压为40kV,管电流为200mA,扫描速度为 $10^\circ(2\theta)/\text{min}$ 。

[0075] 本发明所采用高分辨透射电镜(HRTEM)的型号为JEM-2100(HRTEM)(日本电子株式会社),高分辨透射电镜测试条件为:加速电压为200kV。本发明所采用X射线光电子能谱分析仪(XPS)为VG Scientific公司生产配备有Avantage V5.926软件的ESCALab220i-XL型射线电子能谱仪,X射线光电子能谱分析测试条件为:激发源为单色化AlK α X射线,功率为330W,分析测试时基础真空为 $3 \times 10^{-9}\text{mbar}$ 。另外,电子结合能用C1s峰(284.6eV)校正,后期分峰处理软件为XPSPEAK。

[0076] 碳(C)、氢(H)、氧(O)三种元素的分析在Elementar Micro Cube元素分析仪上进行,具体操作方法和条件如下:样品在锡杯中称量1mg~2mg,放入自动进样盘,通过球阀进入燃烧管燃烧,燃烧温度为1000℃(为了去除进样时大气干扰,采用氦气吹扫),然后用还原铜对燃烧后的气体进行还原,形成二氧化碳和水。混合气体通过两根解吸柱进行分离,依次进TCD检测器检测。氧元素的分析是利用高温分解,在碳催化剂的作用下,将样品中的氧转化为CO,然后采用TCD检测CO。由于本发明的复合材料中仅含有碳、氢、氧和金属元素,因此由碳、氢、氧三种元素的总含量即可知金属元素的总含量。

[0077] 不同金属元素之间的比例由X射线荧光光谱分析仪(XRF)测定,由已知的碳、氢、氧三种元素总含量,算出不同金属元素在复合材料中的含量。本发明所采用X射线荧光光谱分析仪(XRF)的型号为Rigaku 3013X射线荧光光谱仪,X射线荧光光谱分析测试条件为:扫描时间为100s,气氛为空气。

[0078] BET测试方法:本发明中,样品的孔结构性质由Quantachrome AS-6B型分析仪测定,催化剂的比表面积和孔体积由Brunauer-Emmett-Taller(BET)方法得到,孔分布曲线根据Barrett-Joyner-Halenda(BJH)方法对脱附曲线进行计算得到。

[0079] 本发明中,气体的组成由在线气相色谱分析得到,色谱型号:Agilent GC7890B,精确度为 10^{-6} 。测试气体从进样口通入色谱,经色谱柱分离,各个色谱峰经过积分计算出各气体组分百分比。

[0080] 本发明中,金属纳米粒子的平均粒径由XRD图分峰后,由谢乐公式: $D=k\gamma/(B\cos\theta)$ 计算得到。其中k为Scherrer常数, $k=0.89$;B为半高宽; θ 为衍射角,单位弧度; γ 为x射线波长, 0.154054nm 。

[0081] 本发明提供一种碳包覆过渡金属的纳米复合材料,所述纳米复合材料含有核壳结

构,所述核壳结构的壳层为掺杂氧的石墨化碳层,内核为过渡金属纳米颗粒,其中所述纳米复合材料为具有至少一个介孔分布峰的介孔材料。即指,该纳米复合材料在根据Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法对脱附曲线进行计算得到的孔分布曲线上,至少具有一个介孔分布峰。

[0082] 本发明的纳米复合材料,是一种由“被石墨化碳层严密包覆(不与外界接触)的过渡金属纳米颗粒”、“可与外界接触、被限域的过渡金属纳米颗粒”和具有介孔结构的碳材料构成的复合材料。该纳米复合材料,其掺杂氧的石墨化碳层表面具有丰富的缺陷位,碳材料本身就具有催化活性,与过渡金属纳米颗粒协同发挥作用,可使本发明的纳米复合材料具有较佳的催化性能;此外,本领域技术人员公知,介孔材料一般具有大的比表面积和比较规则的孔道结构,使其能够在高分子的分离、吸附、催化反应中发挥更好的作用,并且可能成为限域催化的微反应器。本发明的纳米复合材料具有丰富的介孔结构,使该纳米复合材料的传质效率更高,从而具有更优异的催化性能。

[0083] 根据本发明的纳米复合材料,在一些实施例中,单批次制造的复合材料,在介孔范围内有两个分布峰;如将多批次制造的复合材料混合,则在介孔范围内可以有更多的分布峰。当纳米复合材料具有不同孔径范围的多级介孔结构时,可以使其表现出更独特的性能,且多级介孔结构可适用的应用范围更广。

[0084] 根据本发明的纳米复合材料,在一些实施例中,所述介孔结构在2~7nm的孔径范围和8~20nm的孔径范围分别具有一个介孔分布峰。

[0085] 根据本发明的纳米复合材料,在一些实施例中,所述复合材料中,介孔体积占总孔体积的比例大于50%,优选大于80%。在一些实施例中,介孔体积占总孔体积的比例大于90%,甚至100%。

[0086] 根据本发明的纳米复合材料,在一些实施例中,其介孔体积可以为0.05-1.25cm³/g,也可以为0.30-0.50cm³/g。

[0087] 根据本发明的纳米复合材料,在一些实施例中,其比表面积一般大于140m²/g,可以大于200m²/g。

[0088] 根据本发明的纳米复合材料,其在空气中不自燃,可以在空气中储存。

[0089] 根据本发明的纳米复合材料,在一些实施例中,所述复合材料的碳层掺杂氧元素,不掺杂氮元素。

[0090] 根据本发明的纳米复合材料,在一些实施例中,所述复合材料的碳层只掺杂氧元素,不掺杂氢、氧以外的其他元素。

[0091] 根据本发明的纳米复合材料,在一些实施例中,所述复合材料的酸洗损失率一般为≤40%,可以为≤10%、10%~20%、20%~30%或30%~40%。如上文所述,酸洗损失率反映了石墨化碳层对过渡金属包覆的严密程度。

[0092] 根据本发明的纳米复合材料,在一些实施例中,以质量百分比计,该纳米复合材料中,碳含量为10.0%-60.0%,过渡金属含量为30.0%-85.0%;优选地,碳含量为15.0%-40.0%,过渡金属含量为50.0%-80.0%。

[0093] 根据本发明的纳米复合材料,在石墨化碳层中掺杂有氧。氧含量可以通过在制造过程中额外引入含氧化合物,比如多元醇来调节。通过调节所述纳米复合材料中的氧含量,可以调节石墨化碳层的催化性能,使其适用于催化不同的反应。在一些实施例中,以质量百

分比计,所述纳米复合材料中,氧含量小于15.0%,优选为0.2%-5.0%。

[0094] 根据本发明,所述纳米复合材料中,各组分的含量之和为100%。

[0095] 在一些实施例中,所述石墨化碳层的厚度为0.3nm~6.0nm,优选为0.3~3nm。

[0096] 在一些实施例中,所述核壳结构的粒径为1~200nm,优选为3~100nm,更优选为4~50nm。

[0097] 在一些实施例中,所述过渡金属选自铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)和锌(Zn)中的一种或多种;优选为铁、钴、镍和铜中的一种或几种。

[0098] 在一些实施例中,上述的碳包覆过渡金属的纳米复合材料通过如下方法制备:

[0099] 将过渡金属盐与多元有机羧酸及其它有机化合物在溶剂中混合形成含过渡金属的水溶性混合物;

[0100] 将所述水溶性混合物在惰性气氛或还原性气氛下高温热解。

[0101] 具体地,所述的水溶性混合物是将过渡金属盐、多元有机羧酸及除前述两种外的其它有机化合物在水、乙醇等溶剂中溶解成均相溶液,然后直接蒸发除去溶剂得到含过渡金属的水溶性混合物。蒸发溶剂的温度和工艺可以采用任意可行的现有技术,例如,在80-120℃下喷雾干燥,或在烘箱中干燥。

[0102] 在一些实施例中,根据前述的制造方法,所述的有机多元羧酸包括但不限于柠檬酸和/或对苯二甲酸;所述的过渡金属盐包括但不限于醋酸盐;所述的其它有机化合物包括但不限于有机多元醇。

[0103] 在一些实施例中,高温热解步骤中所述的惰性气氛采用氮气或氩气,所述还原性气氛可以为在惰性气氛中掺有少量氢气的气氛,其中热解过程包括升温段和恒温段,所述升温段的升温速率为0.5-10℃/min,优选2.5-10℃/min;所述恒温段的温度为400-800℃,优选500-700℃;恒温时间为20-600min,优选30-300min。

[0104] 在一些实施例中,过渡金属盐、多元有机羧酸和其它有机化合物的质量比为1:0.5-10:0-10,优选1:1-3:0-3。

[0105] 本发明通过上述方法制备该碳包覆过渡金属复合材料,而没有采用MOF法制备,方便在制备过程中调节石墨化碳层中的氧含量,从而方便调节纳米复合材料的催化性能,以适用于不同催化反应。

[0106] 本发明还提供上述复合材料作为催化剂在处理挥发性有机化合物中的应用,工业废气中常含有挥发性有机化合物(VOCs),VOCs通常是指在常温下饱和蒸汽压约大于70Pa,常压下沸点低于250℃的有机化合物,常见的比如烷烃、芳烃、醚醇、卤代烃等。在化工和石化行业中,VOCs的产生和排放最为主要,生活中也易碰到(装修产生甲醛等)。例如,在以工业正丁烷为原料的生产路线生产顺酐过程中,原料与空气中的氧在催化剂作用下并不能100%转化为产品,会产生上述VOCs。VOCs已经成为光化学烟雾的主要原因之一,是和氮氧化物、可吸入颗粒物等共同作为大气质量的重要控制污染物,另外它还有高毒性、致癌等危害,因此迫切需要性能优异的催化氧化材料以治理。

[0107] 本发明采用上述复合材料作为催化剂用于处理上述工业废气中的挥发性有机化合物,具体方法为,将该催化剂与气态的挥发性有机化合物接触,进行催化氧化反应,其中,所述挥发性有机化合物包括丁烷,所述丁烷占所述工业废气的体积百分含量为0.01%-2%。

[0108] 在一些实施例中,所述催化氧化反应的温度为200-500℃,优选为300-400℃。反应空速为2000-5000毫升工业废气/(小时·克所述催化剂)。用本发明的复合材料作为催化剂在降低反应苛刻度的情况下,例如,在350℃下可将顺酐生产工艺所产生的废气中含量为0.01-2体积%的丁烷组分催化氧化成CO₂,消除率可以达90体积%以上,在400℃下即可将丁烷组分完全催化氧化成CO₂。相对现有技术降低反应的温度,提高空速等,能够取得良好的反应效果。

[0109] 下面将通过实施例来进一步说明本发明:

[0110] 实施例1

[0111] (1) 称取10g醋酸镍、10g柠檬酸加到含有30mL去离子水的烧杯中,在70℃下搅拌得到均相溶液,并继续加热蒸干,得到一固体前驱体。该固体的X射线衍射谱图如图1所示。

[0112] (2) 将步骤(1)得到的固体至于瓷舟内,然后将瓷舟置于管式炉的恒温区,通入流量为100mL/min的氮气,并以5℃/min的速率升温至650℃,恒温2h后停止加热,并在氮气气氛下冷却至室温,得到碳包覆镍的纳米复合材料。如图2所示,将该纳米复合材料置于水中成悬浮液,在容器外侧放置一块磁铁,一段时间后该纳米复合材料均被吸引到磁铁一侧,可见该纳米复合材料具有磁性。经X射线荧光光谱分析仪(XRF)测定,该复合材料中所含元素的质量百分含量分别为:碳24.29%,氢0.47%,氧0.96%,镍74.28%。

[0113] 材料的表征:该材料的TEM图如图3所示,可看出,该材料为碳包覆镍的纳米复合材料,在镍纳米颗粒的外层包裹着石墨化碳层,形成完整的核壳结构。碳包覆镍的纳米材料的X射线衍射谱图如图4所示,可看出,在该材料的衍射图中存在对应于石墨碳的衍射峰(2θ角为26°)和面心立方结构(fcc)Ni的衍射峰(2θ角为44.5°、51.7°和76.4°)。由谢乐公式计算出该碳包覆镍纳米粒子的平均粒径为4.7nm。

[0114] BET测试表明,该复合材料的比表面积为146m²/g,孔体积为0.37cm³/g,其中>2nm的介孔体积为0.365cm³/g,占总孔体积的98.6%。图5为该复合材料的N₂吸附-脱附等温线,图6为该复合材料的BJH孔径分布曲线,可以看出,所述复合材料在3.77nm和10.26nm处存在两个介孔分布峰。

[0115] 该纳米复合材料的X射线光电子能谱(XPS)如图7,从图8可以看到明显存在C、O、Ni的XPS峰,证明了O元素的有效掺杂。从图7可以看出,其中Ni价态为0价。从图9可以看出,该复合纳米材料中的O不存在金属-氧(M-O)键,只存在羧基氧、羰基氧和羟基氧,充分证明了这种核壳结构有效的将高活性的Ni纳米粒子与空气隔绝,核壳结构完整。

[0116] 按术语部分所述方法测量、计算,本实施例制得的复合材料的酸洗损失率为36.2%。在术语部分所述方法的基础上,继续增加酸洗时间,酸洗损失率基本保持不变。

[0117] 实施例2

[0118] (1) 称取10g醋酸镍,20g柠檬酸加到含有50mL去离子水的烧杯中,在80℃下搅拌得到均相溶液,并继续加热蒸干,得到一固体前驱体。

[0119] (2) 将步骤(1)得到的固体置于瓷舟内,然后将瓷舟置于管式炉的恒温区,通入流量为150mL/min的氮气,并以5℃/min的速率升温至600℃,恒温2h后停止加热,并在氮气气氛下冷却至室温,得到碳包覆镍的纳米复合材料。经元素分析仪和X射线荧光光谱分析仪(XRF)测定,该复合材料中所含元素的质量百分含量为:碳:35.64%,氢0.78%,氧3.81%,镍59.77%。

[0120] 材料的表征:该材料含有以纳米金属镍为核,以石墨化碳层为壳的核壳结构,TEM图如图10所示;碳包覆镍的纳米材料的X射线衍射谱图如图11所示,可看出,在该材料的衍射图中存在对应于碳的衍射峰(2θ 角为 26°)和fcc Ni的衍射峰(44.5° 、 51.9° 和 76.2°),由谢乐公式计算出该碳包覆镍纳米粒子的平均粒径为 34.5nm ;BET测试结果见图12,表明该材料的比表面积为 $137\text{m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.343\text{cm}^3/\text{g}$,其中 $>2\text{nm}$ 的介孔体积为 $0.323\text{cm}^3/\text{g}$,占总孔体积的94%。

[0121] 按术语部分所述方法测量、计算,本实施例制得的复合材料的酸洗损失率为13.2%。在术语部分所述方法的基础上,继续增加酸洗时间,酸洗损失率基本保持不变。

[0122] 实施例3

[0123] (1) 称取10g醋酸镍、10g对苯二甲酸加入30mL去离子水中,在 70°C 下搅拌得到均相溶液,并继续加热蒸干后得到前驱体。该固体的X衍射图如图13。

[0124] (2) 将前驱体置于瓷舟内,然后将瓷舟置于管式炉的恒温区,通入氮气,流量 $100\text{mL}/\text{min}$,并以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 650°C ,恒温2h后停止加热,在氮气气氛下冷却至室温,得到含有碳包覆镍纳米复合材料。经元素分析仪和X射线荧光光谱分析仪(XRF)测定,该纳米复合材料中所含元素的质量百分含量为:碳29.34%;氢0.23%;氧0.56%,镍69.87%。酸洗损失率:29.4%。

[0125] 材料的表征:图14是制备的纳米复合材料的TEM图。可以看出,该材料含有以纳米金属镍为核,一定石墨化的碳为壳的核壳结构。在该材料的XRD衍射图中(图15)存在对应于碳的衍射峰(2θ 角为 25.8°)和fcc Ni的衍射峰(44.6° 、 51.8° 和 76.4°),由谢乐公式计算出该碳包覆镍纳米粒子的平均粒径为 8.4nm 。说明该材料包括一定石墨化程度的碳,其中Ni以面心立方结构存在。

[0126] BET测试结果表明,该纳米复合材料的比表面积为 $149.64\text{m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.29\text{cm}^3/\text{g}$,其中 $>2\text{nm}$ 的介孔体积为 $0.285\text{cm}^3/\text{g}$,占总孔体积的98.3%。图16为该复合材料的BJH孔径分布曲线,可以看出,所述复合材料在 3.87nm 和 18.88nm 处存在两个介孔分布峰。

[0127] 按术语部分所述方法测量、计算,本实施例制得的复合材料的酸洗损失率为29.4%。在术语部分所述方法的基础上,继续增加酸洗时间,酸洗损失率基本保持不变。

[0128] 实施例4

[0129] (1) 称取10g醋酸钴,30g柠檬酸加到含有50mL去离子水的烧杯中,在 80°C 下搅拌得到均相溶液,并继续加热蒸干,得到一固体前驱体。

[0130] (2) 将步骤(1)得到的固体置于瓷舟内,然后将瓷舟置于管式炉的恒温区,通入流量为 $150\text{mL}/\text{min}$ 的氮气,并以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 600°C ,恒温2h后停止加热,并在氮气气氛下冷却至室温,得到碳包覆钴的纳米复合材料。经元素分析仪和X射线荧光光谱分析仪(XRF)测定,该复合材料中所含元素的质量百分含量为:碳46.48%,氢0.42%,氧1.11%,钴51.99%。

[0131] 材料的表征:该材料含有以纳米金属钴为核,以石墨化碳层为壳的核壳结构,TEM图如图17所示;碳包覆钴的纳米材料的X射线衍射谱图如图18所示,可看出,在该材料的衍射图中存在对应于fcc Co的衍射峰(44.3° 、 51.4° 和 75.9°),由谢乐公式计算出该碳包覆纳米粒子的平均粒径为 24nm ;BET测试结果见图19,表明该材料的比表面积为 $192\text{m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.398\text{cm}^3/\text{g}$,其中 $>2\text{nm}$ 的介孔体积为 $0.394\text{cm}^3/\text{g}$,占总孔体积的99.0%。

[0132] 按术语部分所述方法测量、计算,本实施例制得的复合材料的酸洗损失率为9.8%。在术语部分所述方法的基础上,继续增加酸洗时间,酸洗损失率基本保持不变。

[0133] 实施例5

[0134] (1) 称取5g醋酸镍,5g醋酸钴和16.83g柠檬酸加到含有30mL去离子水的烧杯中,在80℃下搅拌得到均相溶液,并继续加热蒸干,得到一固体前驱体。

[0135] (2) 将步骤(1)得到的粉末置于瓷舟内,然后将瓷舟置于管式炉的恒温区,通入流量为150mL/min的氮气,并以5℃/min的速率升温至500℃,恒温2h后停止加热,并在氮气气氛下冷却至室温,得到碳包覆镍钴的纳米复合材料。经元素分析仪和X射线荧光光谱分析仪(XRF)测定,该复合材料中所含元素的质量百分含量为:碳34.28%,氢0.85%,氧4.21%,镍29.74%,钴30.92%。

[0136] 材料的表征:该材料含有以纳米金属镍和钴为核,以石墨化碳层为壳的核壳结构,TEM图如图20所示;碳包覆镍钴的纳米复合材料的X射线衍射谱图如图21所示,可看出,在该纳米复合材料的衍射图中存在对应于碳的衍射峰(2θ 角为 25.6°)和fcc Ni和Co的衍射峰(44.3° 、 51.7° 和 76.0°),由谢乐公式计算出该碳包覆纳米粒子的平均粒径为39nm.;BET测试结果见图22,表明该材料的比表面积为 $159\text{m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.208\text{cm}^3/\text{g}$,其中 $>2\text{nm}$ 的介孔体积为 $0.196\text{cm}^3/\text{g}$,占总孔体积的94%。

[0137] 按术语部分所述方法测量、计算,本实施例制得的复合材料的酸洗损失率为23.1%。在术语部分所述方法的基础上,继续增加酸洗时间,酸洗损失率基本保持不变。

[0138] 对比例1:

[0139] 将10g醋酸镍固体置于瓷舟内,然后将瓷舟置于管式炉的恒温区,通入流量为150mL/min的氮气,并以5℃/min的速率升温至600℃,恒温2h后停止加热,并在氮气气氛下冷却至室温,得到样品材料。经元素分析仪和X射线荧光光谱分析仪(XRF)测定,该材料中所含元素的质量百分含量为:碳1.34%,氢0.32%,氧0.18%,镍98.16%。该材料的X射线衍射谱图如图23所示,可看出,在该材料的衍射图中存在对应于fcc Ni的衍射峰(44.2° 、 51.6° 和 76.2°)。

[0140] 按术语部分所述方法测量、计算,本对比例制得的材料酸洗损失率为100%。

[0141] 对比例2:

[0142] 按术语部分所述方法处理实施例1所得的纳米碳复合材料,得到酸洗后的碳纳米复合材料,即严密包覆的碳纳米复合材料。用元素分析仪和X射线荧光光谱分析仪(XRF)测定,该复合材料中所含元素的质量百分含量为:碳44.87%,氢0.99%,氧1.81%,镍52.33%。

[0143] 测试例

[0144] 将上述实施例1-5和对比例1-2所制备的材料和市售氧化镍(NiO)(分析纯,批号:20160803,厂家:国药集团化学试剂公司)分别作为催化剂用于工业正丁烷氧化制备顺酐生产工艺所产生的废气中丁烷的完全催化消除实验,进行催化材料的丁烷消除率评价,在相同条件下,丁烷消除率越高,则说明催化剂活性越高。具体评价方法为:

[0145] 将收集的含丁烷的顺酐生产工艺废气送入装载有复合材料的固定床反应器中与作为催化剂的复合材料接触并进行催化氧化反应,得到反应产物进行气相色谱分析,并计算丁烷的消除率,丁烷消除率=100%—反应产物中丁烷体积/顺酐生产工艺废气中丁烷体

积 $\times 100\%$ 。

[0146] 所述顺酐生产工艺废气含约1体积%丁烷,其余为空气以及极少量的一氧化碳和二氧化碳,反应空速为5000毫升工业废气/(小时 \cdot 克催化剂),评价时间为5小时,具体反应温度和丁烷消除率数据见表1。

[0147] 表1

[0148]

| 材料 | 反应温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 丁烷消除率/体积% |
|-------|--------------------------|-----------|
| 实施例 1 | 200 | 5.4 |
| | 300 | 57.2 |
| | 350 | 97.5 |
| | 400 | 100 |
| 实施例 2 | 300 | 50.2 |
| | 350 | 99.5 |
| | 400 | 100 |
| 实施例 3 | 300 | 7.2 |
| | 350 | 97.3 |
| | 400 | 100 |
| 实施例 4 | 300 | 67.4 |
| | 350 | 100 |
| 实施例 5 | 300 | 41.2 |

| | | | |
|--------|-------|------|------|
| | | 350 | 100 |
| [0149] | 对比例 1 | 300 | 7.2 |
| | | 350 | 23.6 |
| | | 400 | 70.6 |
| | | 450 | 100 |
| | | 300 | 7.2 |
| 对比例 2 | 350 | 28.6 | |
| | 400 | 67.9 | |
| | 450 | 100 | |
| | 300 | 6.7 | |
| 市售氧化镍 | 350 | 8.2 | |
| | 400 | 22.1 | |
| | 450 | 25.1 | |
| | 500 | 40.4 | |
| | | | |

[0150] 由表1可以看出,采用本发明方法制备得到的纳米复合材料在400℃可完全催化氧化丁烷成CO₂。其中实施例4、5中的碳包覆钴和镍/钴的纳米复合材料在350℃,含1体积%丁烷的顺酐生产工艺废气中丁烷消除率可达到100%。本发明的复合材料用作催化氧化催化剂时,表现出了良好的低温活性,这对于通过催化燃烧彻底去除工业废气中的挥发性有机化合物具有重要意义。石墨化碳层在反应条件起到了分隔稳定金属活性中心的作用,有效阻止了活性中心的聚集失活。本发明提供的催化材料应用于顺酐生产工艺废气处理时可以大幅降低反应温度,降低能耗。

[0151] 需注意的是,虽然在此披露了本发明的多种实施方案,根据本领域普通技术人员共同的一般性知识在本发明的范围内可以做出许多适应和变更。这类变更包括用已知的等效物取代本发明的任何方面用来以基本上相同途径实现相同结果。因而,本发明不限于上述实施方式,而仅由权利要求书限定。

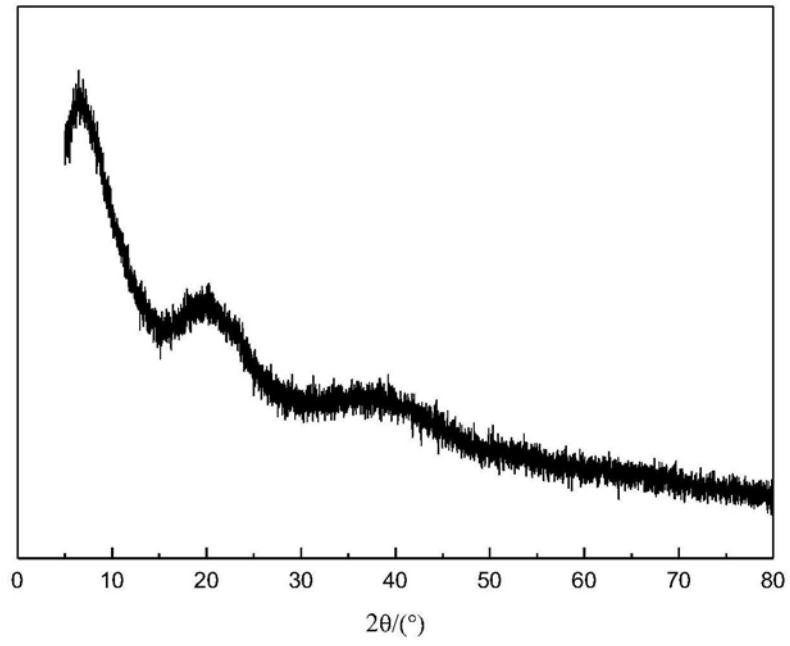


图1



图2

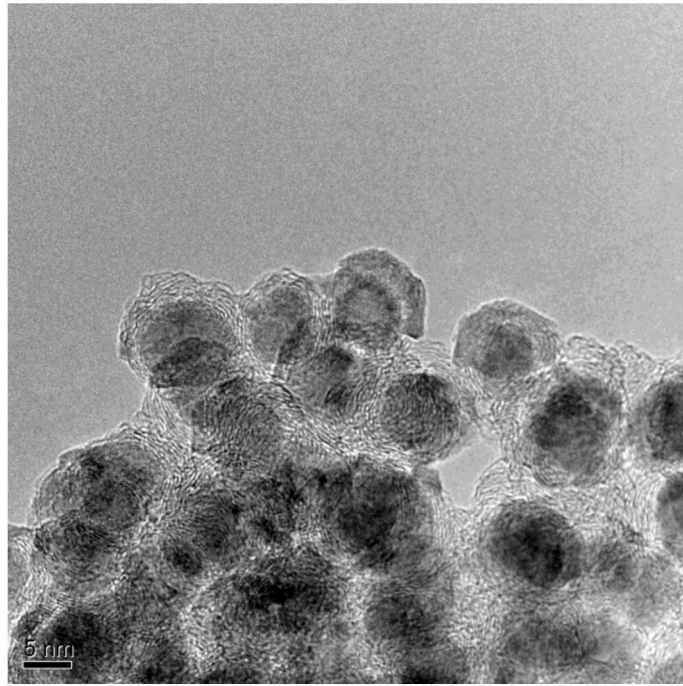


图3

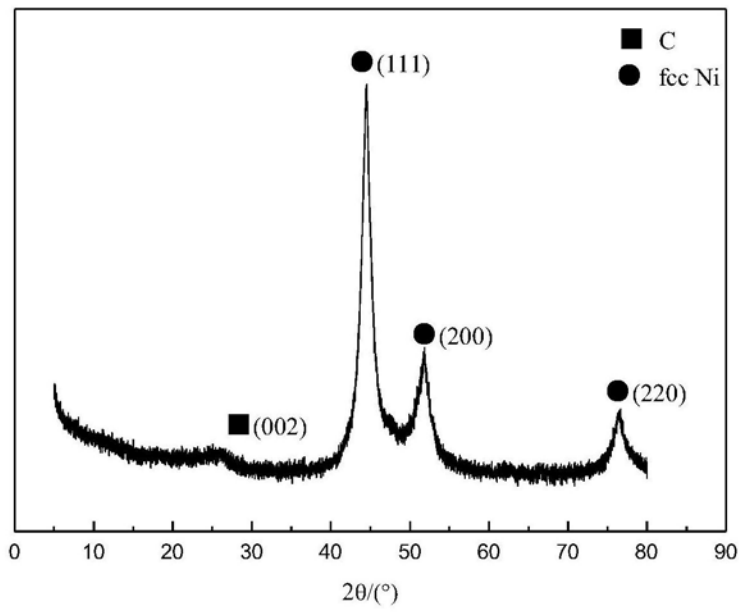


图4

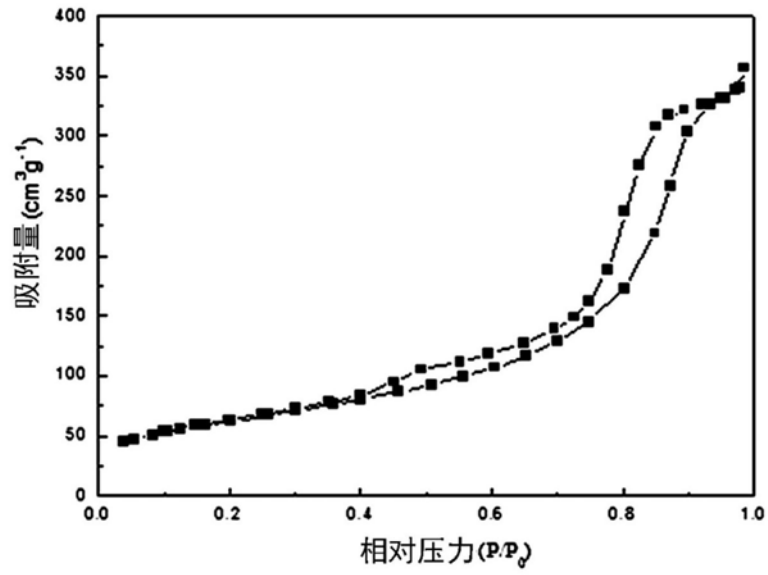


图5

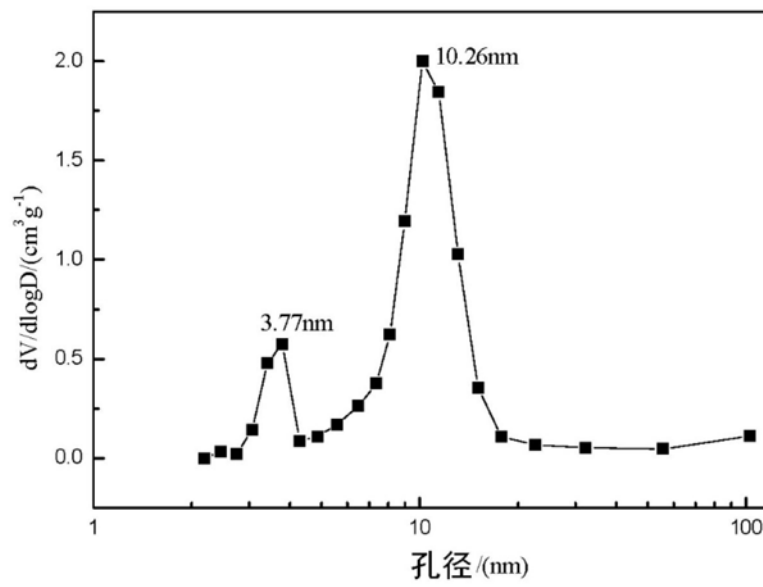


图6

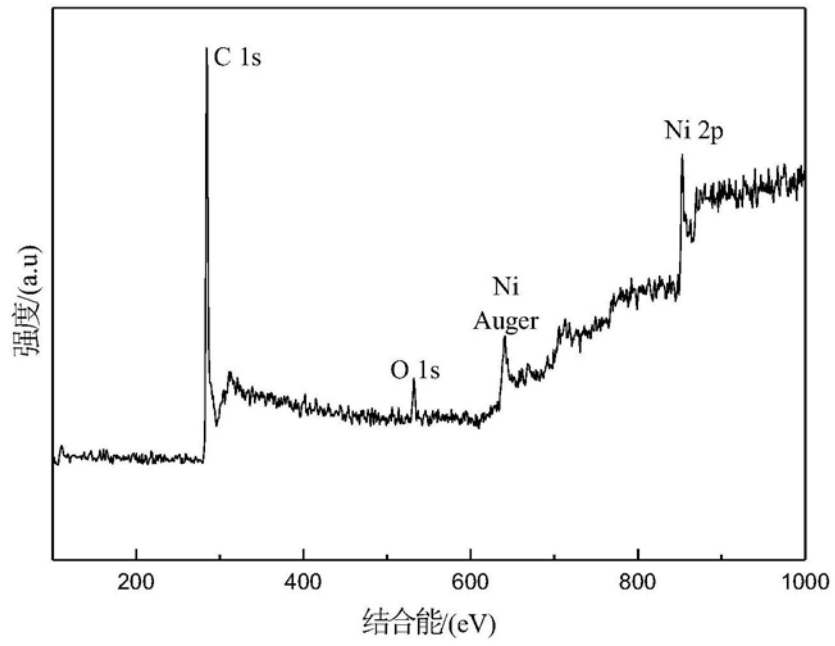


图7

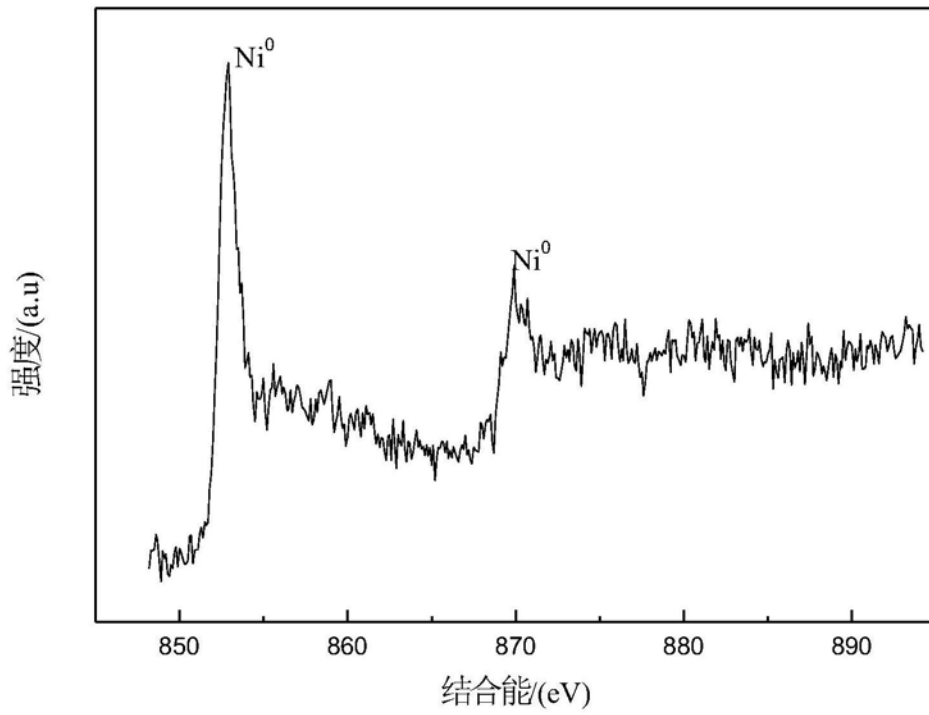


图8

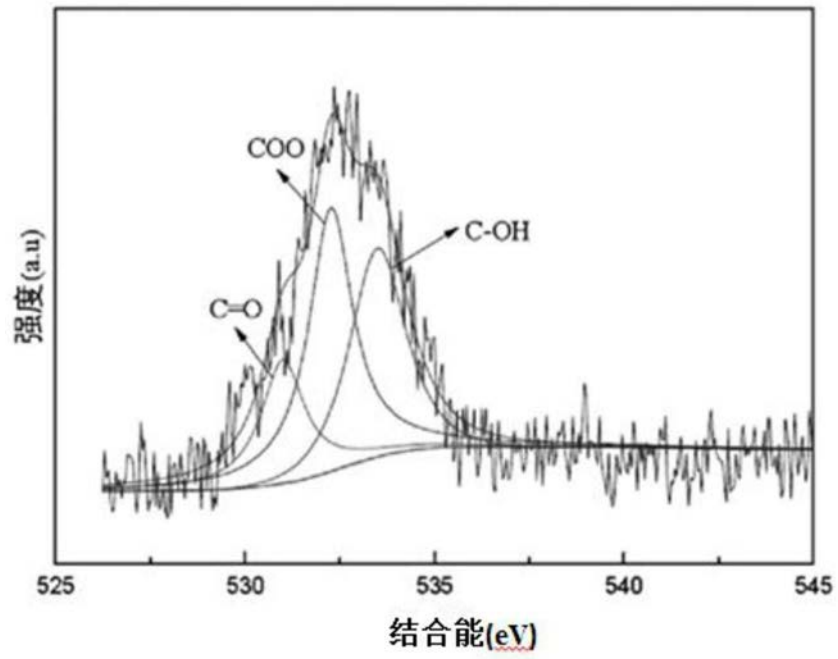


图9

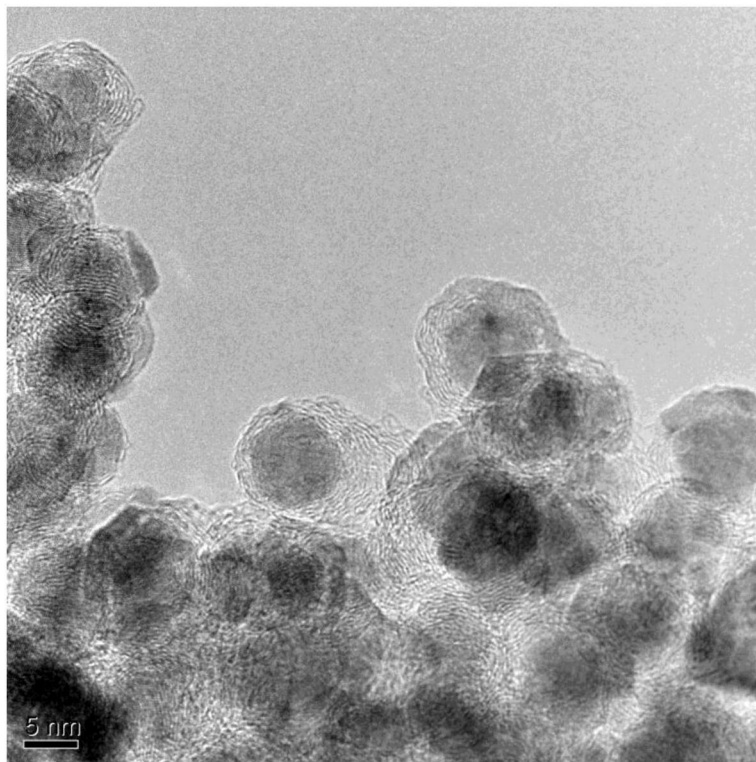


图10

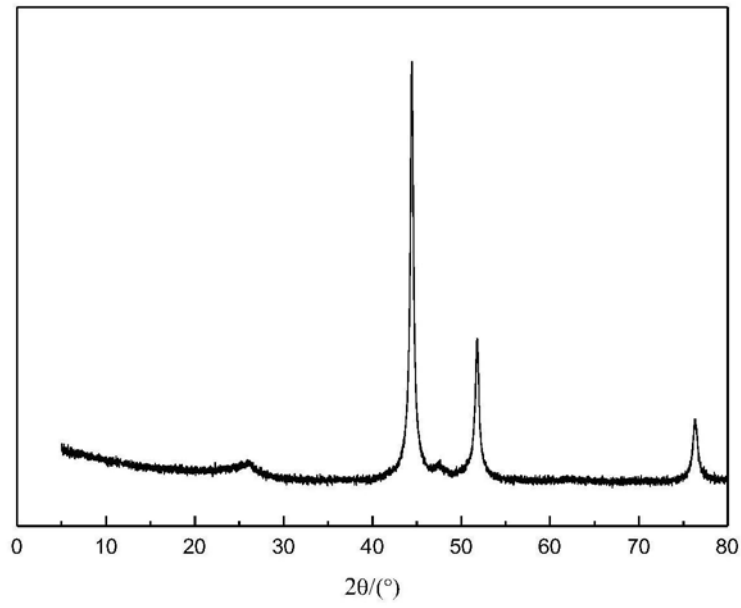


图11

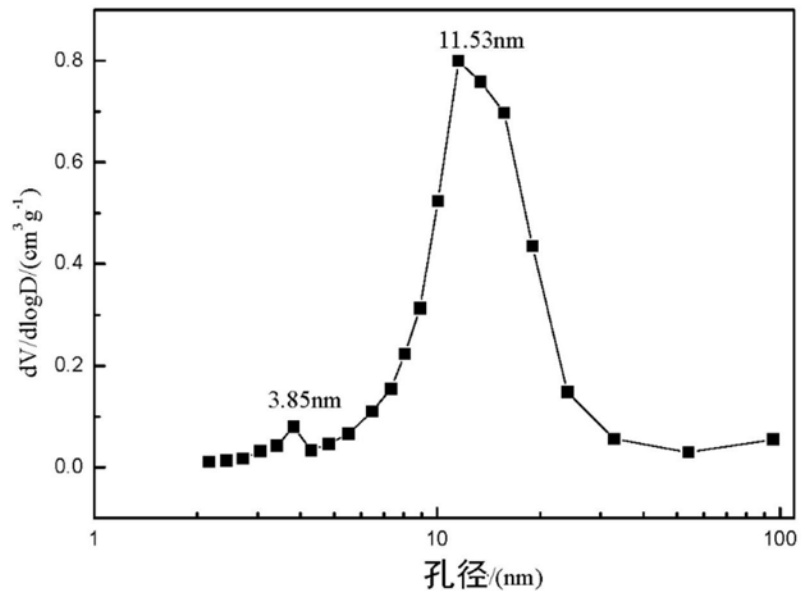


图12

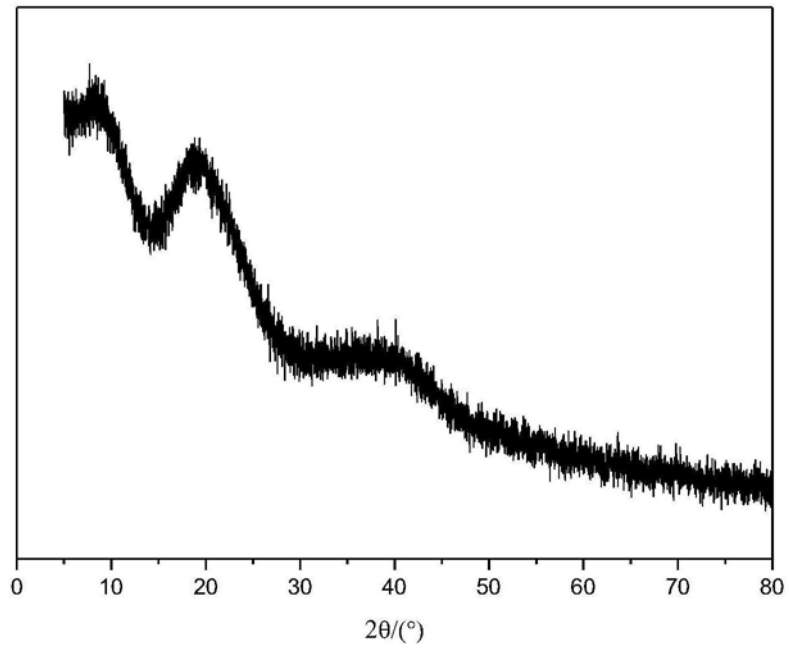


图13

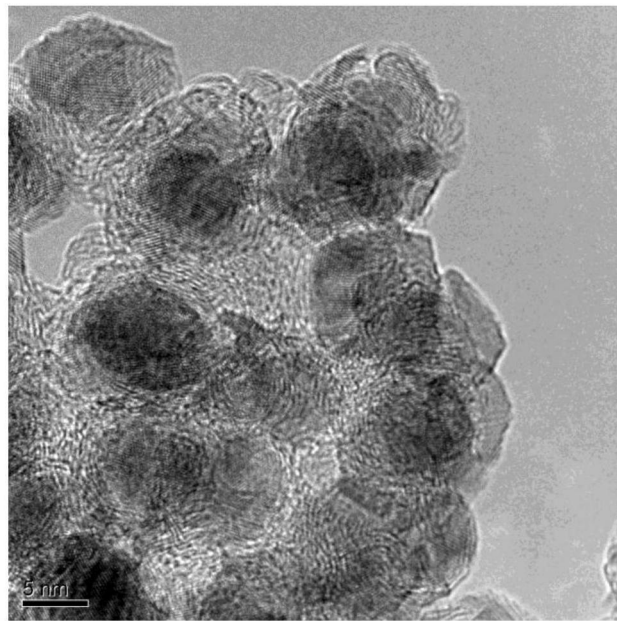


图14

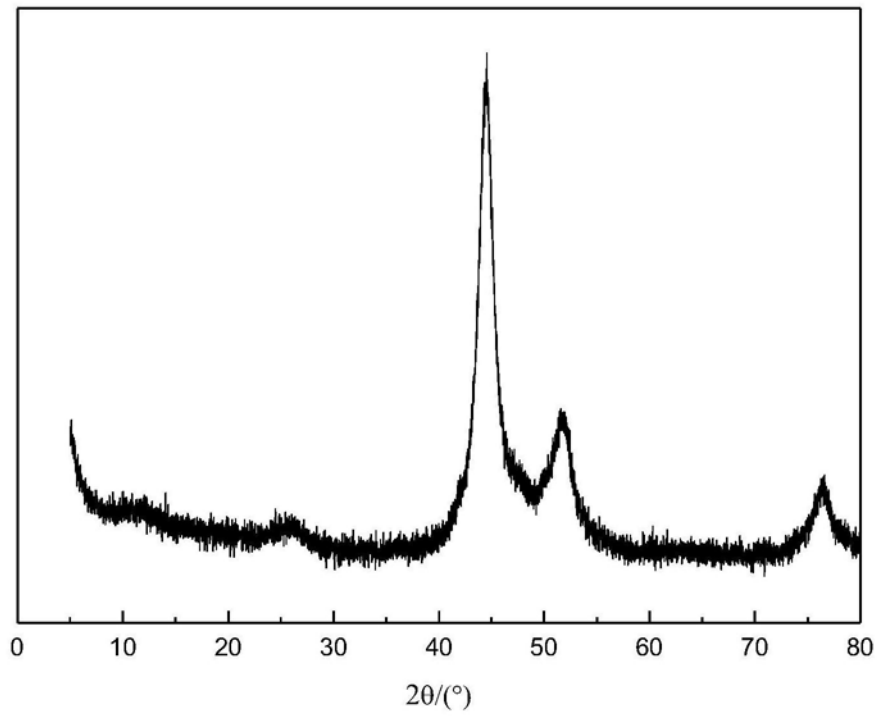


图15

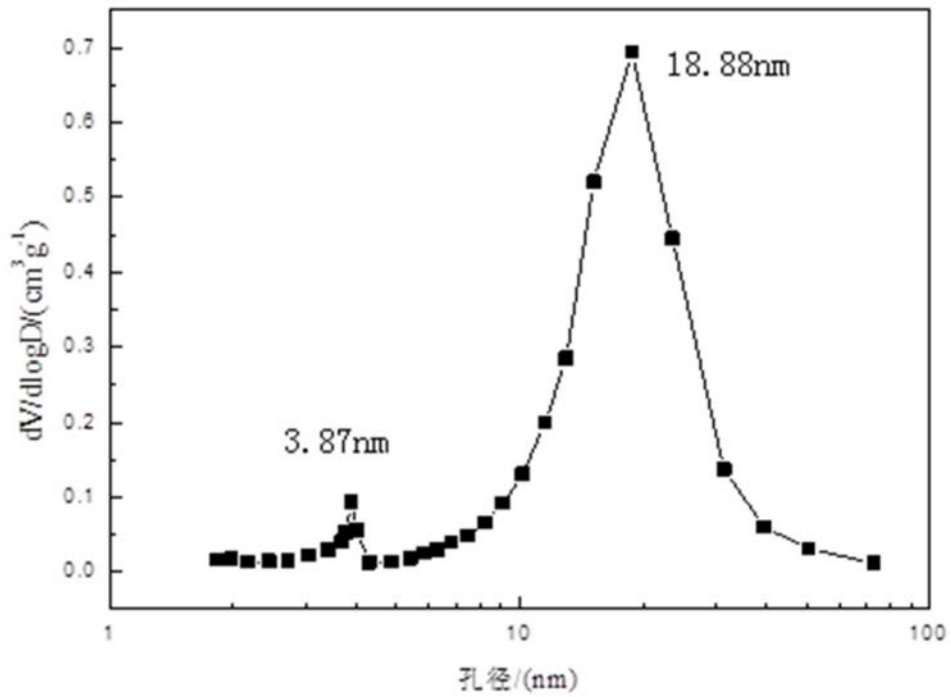


图16

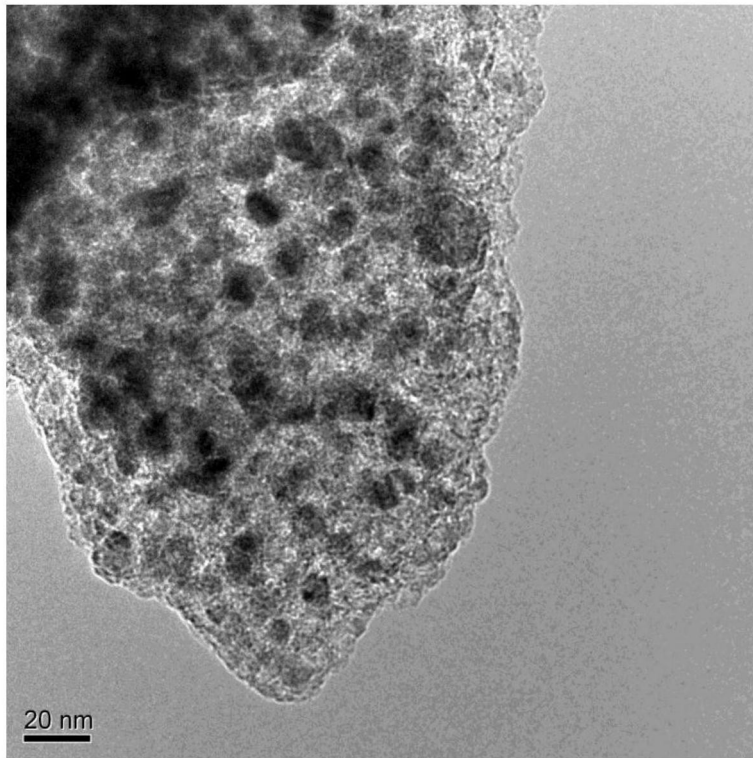


图17

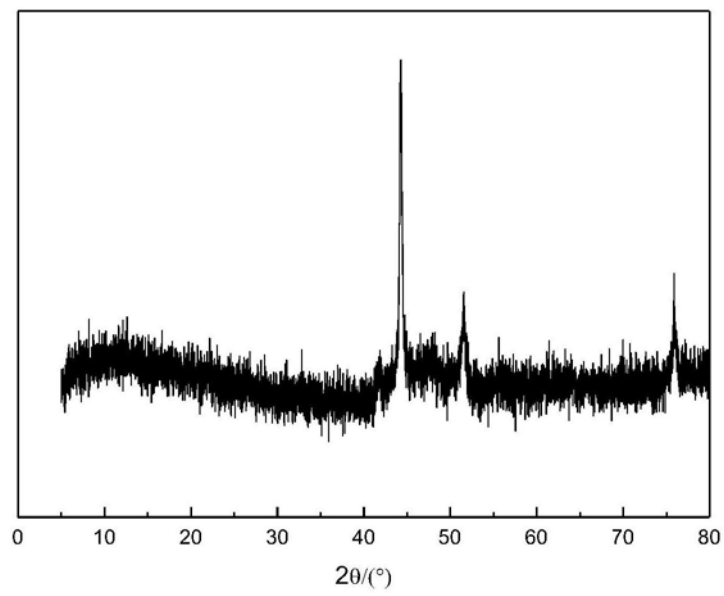


图18

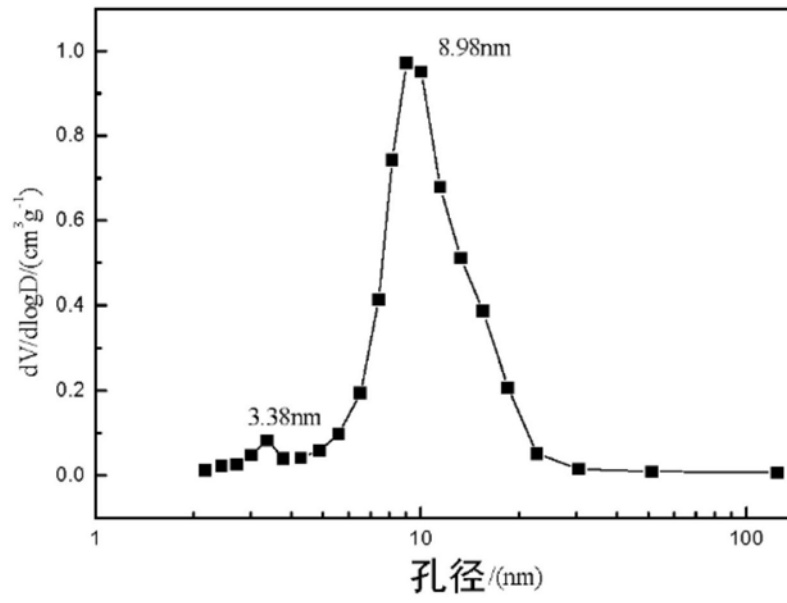


图19

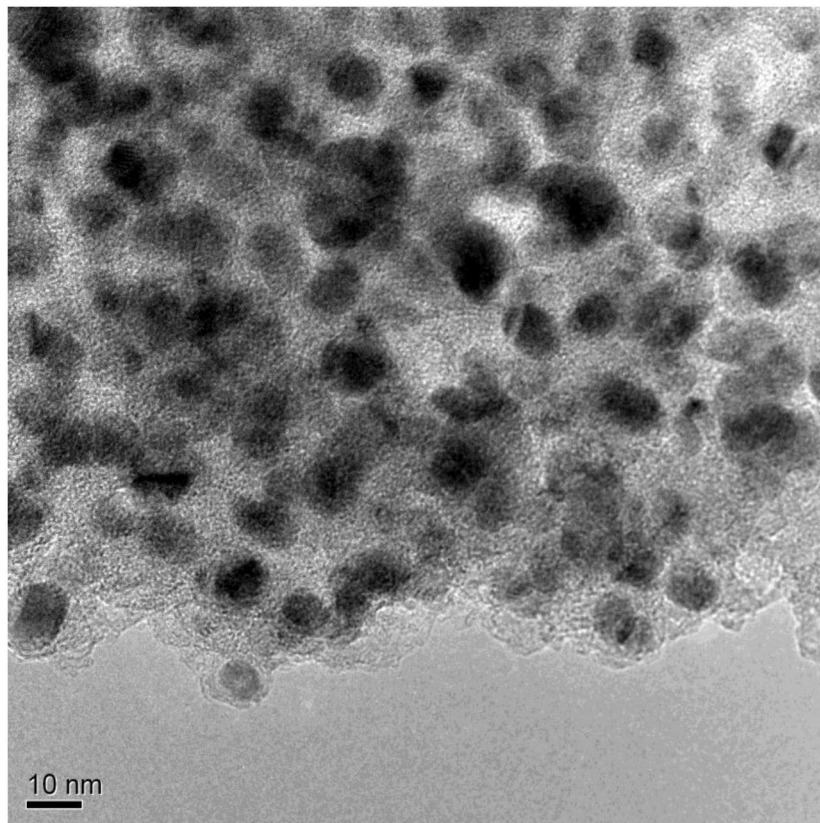


图20

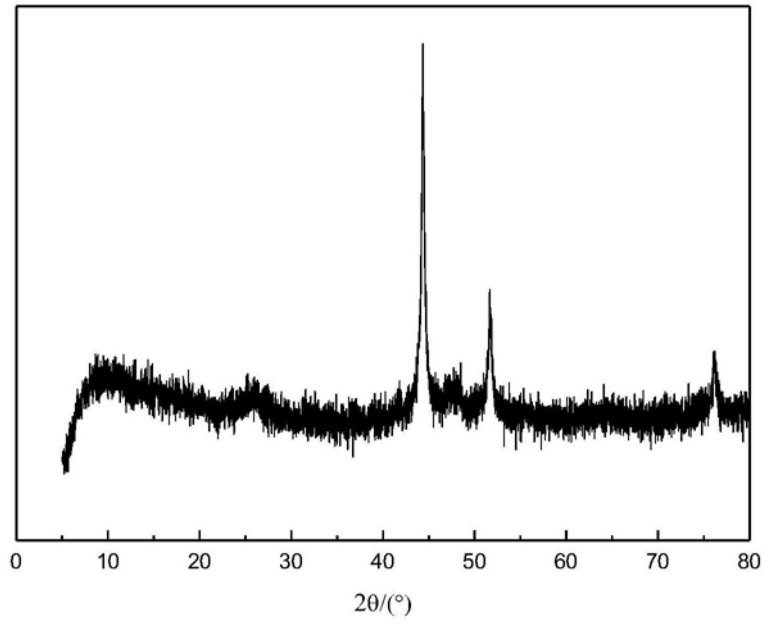


图21

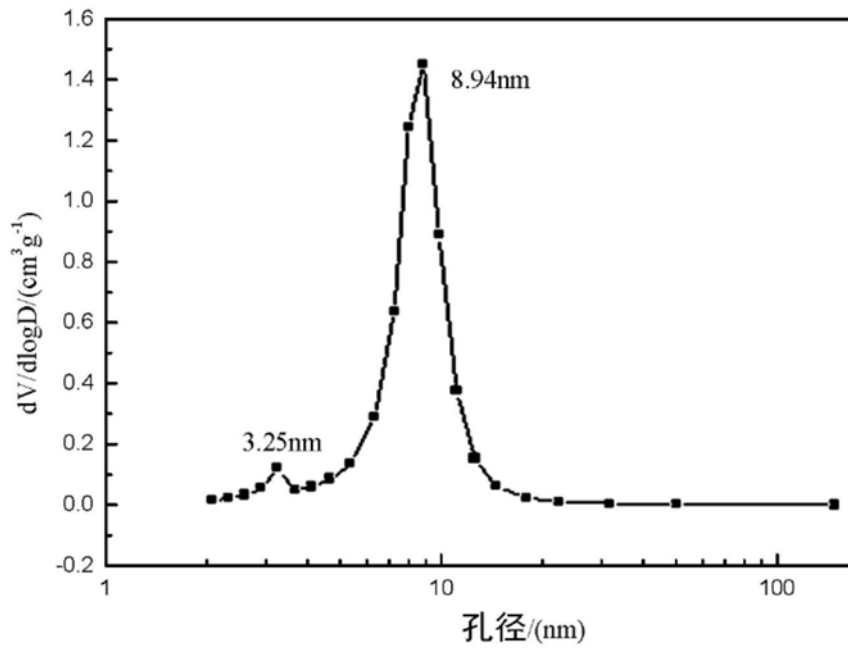


图22

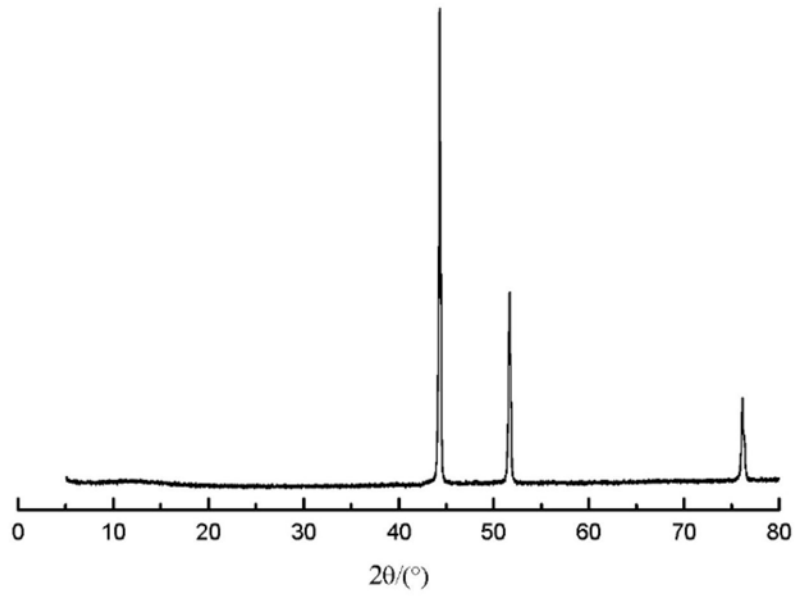


图23