



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107661761 A

(43)申请公布日 2018.02.06

(21)申请号 201610602403.2

C07C 5/48(2006.01)

(22)申请日 2016.07.27

C07C 11/08(2006.01)

(71)申请人 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

申请人 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 史春风 荣峻峰 于鹏

(74)专利代理机构 北京润平知识产权代理有限
公司 11283

代理人 刘国平 顾映芬

(51)Int.Cl.

B01J 27/24(2006.01)

B01J 35/02(2006.01)

B01J 35/10(2006.01)

权利要求书5页 说明书31页

(54)发明名称

纳米碳材料成型体及其制备方法和应用以
及纳米碳材料的成型方法和烃脱氢反应方法

(57)摘要

本发明公开了一种纳米碳材料成型体,该成
型体含有纳米碳材料以及用于将所述纳米碳材
料粘结成型的耐热无机氧化物,所述纳米碳材料
含有O元素以及可选的N元素。根据本发明的纳米
碳材料成型体以耐热无机氧化物作为粘结剂将
纳米碳材料粘结成型,不仅具有较高的抗破碎强
度,而且具有较高的孔隙率,适于作为催化剂、特
别是烃脱氢反应的催化剂使用。

1. 一种纳米碳材料成型体,该成型体含有纳米碳材料以及用于将所述纳米碳材料粘结成型的耐热无机氧化物,所述纳米碳材料含有O元素以及可选的N元素。

2. 根据权利要求1所述的成型体,其中,以所述纳米碳材料的总量为基准并以元素计,O元素的含量为2-15重量%,优选为5-12重量%,更优选为7-11重量%;N元素的含量为0-5重量%,优选为0.1-5重量%,更优选为1.5-4.5重量%。

3. 根据权利要求1或2所述的成型体,其中,所述纳米碳材料中,由X射线光电子能谱中531.0-532.5eV范围内的峰确定的O元素的量为 I_{O^c} ,由X射线光电子能谱中532.6-533.5eV范围内的峰确定的O元素的量为 I_{O^e} , I_{O^c}/I_{O^e} 在0.1-1的范围内。

4. 根据权利要求1-3中任意一项所述的成型体,其中,由X射线光电子能谱中288.6-288.8eV范围内的峰确定的C元素的量为 I_{C^c} ,由X射线光电子能谱中286.0-286.2eV范围内的峰确定的C元素的量为 I_{C^e} , I_{C^c}/I_{C^e} 在0.1-2的范围内。

5. 根据权利要求1所述的成型体,其中,所述纳米碳材料中N元素的含量为低于0.1重量%,以所述纳米碳材料的总量为基准并以元素计,O元素的含量为6-12重量%,优选为7-11重量%;C元素的含量为88-94重量%,优选为89-93重量%;

所述纳米碳材料中,由X射线光电子能谱中531.0-532.5eV范围内的峰确定的O元素的量为 I_{O^c} ,由X射线光电子能谱中532.6-533.5eV范围内的峰确定的O元素的量为 I_{O^e} , I_{O^c}/I_{O^e} 优选在0.3-0.95的范围内,更优选在0.5-0.7的范围内;

由X射线光电子能谱中288.6-288.8eV范围内的峰确定的C元素的量为 I_{C^c} ,由X射线光电子能谱中286.0-286.2eV范围内的峰确定的C元素的量为 I_{C^e} , I_{C^c}/I_{C^e} 优选在0.3-1.8的范围内,优选在0.5-1.5的范围内,更优选在0.8-1的范围内。

6. 根据权利要求1所述的成型体,其中,以所述纳米碳材料的总量为基准并以元素计,O元素的含量为4-20重量%,优选为7-15重量%,更优选为8-10重量%;N元素的含量为0.1-5重量%,优选为0.4-4.8重量%,更优选为1.5-4.5重量%;C元素的含量为75-95.9重量%,优选为80.2-92.6重量%,更优选为85.5-90.5重量%;

所述纳米碳材料中,由X射线光电子能谱中531.0-532.5eV范围内的峰确定的O元素的量为 I_{O^c} ,由X射线光电子能谱中532.6-533.5eV范围内的峰确定的O元素的量为 I_{O^e} , I_{O^c}/I_{O^e} 在0.1-1的范围内,优选在0.2-0.8的范围内,更优选在0.4-0.7的范围内;

所述纳米碳材料中,由X射线光电子能谱确定所述纳米碳材料中的N元素的总量为 I_{N^t} ,由X射线光电子能谱中398.5-400.1eV范围内的峰确定的N元素的量为 I_{N^c} , I_{N^c}/I_{N^t} 在0.05-0.5的范围内,优选在0.1-0.4的范围内;由X射线光电子能谱中403.5-406.5eV范围内的峰确定的N元素的量为 I_{N^n} , I_{N^n}/I_{N^t} 在0.5-0.95的范围内,优选在0.6-0.8的范围内。

7. 根据权利要求6所述的成型体,其中,所述纳米碳材料中,由X射线光电子能谱中288.6-288.8eV范围内的峰确定的C元素的量为 I_{C^c} ,由X射线光电子能谱中286.0-286.2eV范围内的峰确定的C元素的量为 I_{C^e} , I_{C^c}/I_{C^e} 在0.1-0.8的范围内,优选在0.25-0.6的范围内。

8. 根据权利要求6或7所述的成型体,其中,由X射线光电子能谱确定所述纳米碳材料中的N元素的总量为 I_{N^t} ,由X射线光电子能谱中400.6-401.5eV范围内的峰确定的N元素的量为 I_{N^s} , I_{N^s}/I_{N^t} 为不高于0.3,优选在0-0.25的范围内,更优选在0.02-0.2的范围内。

9. 根据权利要求1-8中任意一项所述的成型体,其中,以所述纳米碳材料中由X射线光电子能谱确定的C元素的总量为基准,由X射线光电子能谱中284.7-284.9eV范围内的峰确

定的C元素的含量为60-95重量%，优选为70-92重量%；由X射线光电子能谱中286.0-288.8eV范围内的峰确定的C元素的总含量为5-40重量%，优选为8-30重量%。

10. 根据权利要求1-9中任意一项所述的成型体，其中，所述纳米碳材料为碳纳米管，优选为多壁碳纳米管；

优选地，所述多壁碳纳米管的比表面积在50-500m²/g的范围内，优选在90-280m²/g的范围内，更优选在100-180m²/g的范围内；

优选地，所述多壁碳纳米管在400-800℃的温度区间内的失重率为w₈₀₀，在400-500℃的温度区间内的失重率为w₅₀₀，w₅₀₀/w₈₀₀在0.01-0.5的范围内，优选在0.02-0.3的范围内，更优选在0.1-0.25的范围内，所述失重率在空气气氛中测定。

11. 一种纳米碳材料成型体，该成型体含有纳米碳材料以及用于将所述纳米碳材料粘合成型的耐热无机氧化物；

所述纳米碳材料采用包括以下步骤的方法制得：将一种分散有原料纳米碳材料以及至少一种改性剂的水分散液于密闭容器中进行反应，反应过程中，所述水分散液的温度保持在80-250℃的范围内，所述改性剂为过氧化物，或者为过氧化物和HNO₃。

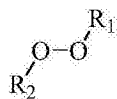
12. 根据权利要求11所述的成型体，其中，所述改性剂为过氧化物，原料纳米碳材料：过氧化物的重量比在1:0.5-50的范围内，优选在1:1.5-40的范围内。

13. 根据权利要求12所述的成型体，其中，原料纳米碳材料：H₂O的重量比在1:2-50的范围内，优选在1:5-40的范围内，更优选在1:10-30的范围内。

14. 根据权利要求11所述的成型体，其中，所述改性剂为过氧化物和HNO₃，原料纳米碳材料：HNO₃：过氧化物的重量比为1:0.01-20:0.01-20，优选为1:0.05-10:0.02-10，更优选为1:0.2-6:0.5-3。

15. 根据权利要求14所述的成型体，其中，原料纳米碳材料：H₂O的重量比为1:2-500，优选为1:15-400。

16. 根据权利要求11-15中任意一项所述的成型体，其中，所述过氧化物选自过氧化氢和式I所示的有机过氧化物，



(式I)

式I中，R₁和R₂各自选自H、C₄-C₁₂的烷基、C₆-C₁₂的芳基、C₇-C₁₂的芳烷基以及 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—R}_3$ ，且R₁和R₂不同时为H，R₃为C₄-C₁₂的直链或支链烷基或者C₆-C₁₂的芳基。

17. 根据权利要求11-16中任意一项所述的成型体，其中，反应过程中，所述水分散液的温度保持在110-200℃的范围内；

优选地，所述反应的持续时间在0.5-96小时的范围内，优选在2-72小时的范围内，更优选在8-36小时的范围内。

18. 根据权利要求11-17中任意一项所述的成型体，其中，所述原料纳米碳材料中，N元素的含量为不高于0.2重量%，优选为不高于0.02重量%；O元素的含量为不高于1.5重量%，优选为不高于0.3重量%；金属元素的总量为2.5重量%以下，优选为0.5重量%以下。

19. 根据权利要求11-18中任意一项所述的成型体，其中，所述原料纳米碳材料为碳纳米管；优选地，所述原料纳米碳材料为多壁碳纳米管；

优选地,所述多壁碳纳米管的比表面积为50-500m²/g,优选为120-190m²/g;

优选地,所述多壁碳纳米管在400-800℃的温度区间内的总失重率为w₈₀₀,在400-500℃的温度区间内的总失重率为w₅₀₀,w₅₀₀/w₈₀₀在0.01-0.5的范围内,优选在0.02-0.4的范围内,所述失重率在空气气氛中测定。

20. 根据权利要求11-19中任意一项所述的成型体,其中,所述方法还包括从反应得到的混合物中分离出固体物质,并将分离出的固体物质进行干燥;

优选地,所述干燥在50-400℃的温度下进行,优选在80-180℃的温度下进行;所述干燥的持续时间为不超过48小时,优选为4-24小时,更优选为6-12小时。

21. 根据权利要求1-20中任意一项所述的成型体,其中,以所述成型体的总量为基准,所述纳米碳材料的含量为6-94重量%,优选为10-90重量%,更优选为40-90重量%,进一步优选为70-90重量%,所述耐热无机氧化物的含量为6-94重量%,优选为10-90重量%,更优选为10-60重量%,进一步优选为10-30重量%。

22. 根据权利要求1-21中任意一项所述的成型体,其中,所述耐热无机氧化物为氧化铝、氧化硅和氧化钛中的一种或两种以上;

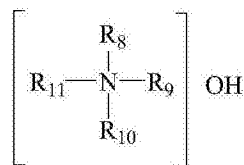
优选地,所述耐热无机氧化物含有氧化硅;

更优选地,以所述耐热无机氧化物的总量为基准,所述氧化硅的含量为10-100重量%,优选为20-99重量%,更优选为50-99重量%。

23. 一种纳米碳材料成型体的制备方法,该方法包括将纳米碳材料与粘结剂源混合,将得到的混合物进行成型,得到成型物,将所述成型物进行干燥以及可选的焙烧,所述粘结剂源选自耐热无机氧化物和/或耐热无机氧化物的前身物,所述纳米碳材料为未经表面处理的纳米碳材料和/或经表面处理的纳米碳材料,由X射线光电子能谱确定所述经表面处理的纳米碳材料含有O元素以及可选的N元素。

24. 根据权利要求23所述的方法,其中,所述混合物还含有至少一种处理剂,所述处理剂为碱或者HNO₃;

优选地,所述碱选自有机碱,优选选自季铵碱、脂肪族胺和脂肪族醇胺,更优选选自合成钛硅分子筛用模板剂,进一步优选选自式III所示的季铵碱,



(式 III)

式III中,R₈、R₉、R₁₀和R₁₁相同或不同,各自为C₁-C₄的烷基;

处理剂与所述粘结剂源的摩尔比为0.05-20:1,优选为0.1-18:1,所述粘结剂源以氧化物计。

25. 根据权利要求23或24所述的方法,其中,在将所述混合物成型前,该方法还包括将所述混合物进行水热处理。

26. 根据权利要求25所述的方法,其中,所述水热处理在100-200℃、优选120-180℃的温度下进行,所述水热处理的持续时间为0.5-24小时,优选为6-12小时。

27. 根据权利要求23-26中任意一项所述的方法,其中,至少部分粘结剂源、至少部分可选的碱以及至少部分水来自于分子筛制备液,所述分子筛制备液为含硅分子筛的晶化母液

和含硅分子筛的重排改性母液中的一种或两种以上的混合液；

优选地，所述分子筛制备液为全硅分子筛的晶化母液和/或重排改性液、钛硅分子筛的晶化母液和/或重排改性液、以及硅铝分子筛的晶化母液和/或重排改性液中的一种或两种以上的混合液。

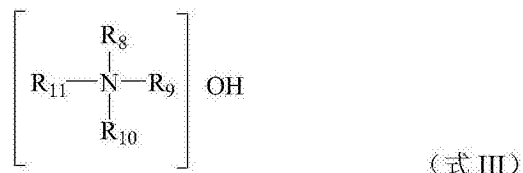
28. 一种纳米碳材料的成型方法，该方法包括在密闭容器中，将纳米碳材料在一种水分散液中进行水热处理，将水热处理得到的浆料成型，得到成型物，将所述成型物进行干燥以及可选的焙烧，所述水分散液含有粘结剂源，所述粘结剂源选自耐热无机氧化物和/或耐热无机氧化物的前身物，所述纳米碳材料为未经表面处理的纳米碳材料和/或经表面处理的纳米碳材料，由X射线光电子能谱确定所述经表面处理的纳米碳材料含有O元素以及可选的N元素。

29. 根据权利要求28所述的成型方法，其中，所述水分散液还含有至少一种处理剂，所述处理剂选自碱、 HNO_3 和过氧化物；

优选地，所述碱为有机碱；

更优选地，所述碱选自季铵碱、脂肪族胺和脂肪族醇胺；

进一步优选地，所述碱选自合成钛硅分子筛用模板剂，更进一步优选选自式III所示的季铵碱，



式III中， R_8 、 R_9 、 R_{10} 和 R_{11} 相同或不同，各自为 C_1 - C_4 的烷基；

优选地，所述过氧化物选自过氧化氢和式I所示的有机过氧化物，



式I中， R_1 和 R_2 各自选自 H 、 C_4 - C_{12} 的烷基、 C_6 - C_{12} 的芳基、 C_7 - C_{12} 的芳烷基以及 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_3$ ，且 R_1 和 R_2 不同时为 H ， R_3 为 C_4 - C_{12} 的直链或支链烷基或者 C_6 - C_{12} 的芳基；

所述过氧化物优选选自过氧化氢、叔丁基过氧化氢和过氧化二异丙苯。

30. 根据权利要求29所述的成型方法，其中，所述处理剂为碱和过氧化物，碱和过氧化物的摩尔比优选为1:1-20，更优选为1:4-18；或者

所述处理剂为过氧化物和 HNO_3 ，过氧化物和 HNO_3 的摩尔比为1:1-6，优选为1:2-4。

31. 根据权利要求29或30所述的方法，其中，处理剂与所述粘结剂源的摩尔比为0.1-20:1，优选为0.4-18:1，所述粘结剂源以氧化物计。

32. 根据权利要求29-31中任意一项所述的方法，其中，至少部分粘结剂源、至少部分可选的碱以及至少部分水来自于分子筛制备液，所述分子筛制备液为含硅分子筛的晶化母液和含硅分子筛的重排改性母液中的一种或两种以上的混合液；

优选地，所述分子筛制备液为全硅分子筛的晶化母液和/或重排改性液、钛硅分子筛的晶化母液和/或重排改性液、以及硅铝分子筛的晶化母液和/或重排改性液中的一种或两种

以上的混合液。

33. 根据权利要求23-32中任意一项所述的方法,其中,所述耐热无机氧化物为氧化铝、氧化硅和氧化钛中的一种或两种以上;

优选地,所述耐热无机氧化物含有氧化硅;

更优选地,以所述耐热无机氧化物的总量为基准,所述氧化硅的含量为10-100重量%,优选为20-99重量%,更优选为50-99重量%。

34. 根据权利要求23-33中任意一项所述的方法,其中,所述粘结剂源的用量使得最终制备的成型体中,纳米碳材料的含量为5-95重量%,优选为6-94重量%,更优选为75-95重量%,进一步优选为85-95重量%,所述耐热无机氧化物的含量为5-95重量%,优选为6-94重量%,更优选为5-25重量%,进一步优选为5-15重量%。

35. 根据权利要求23-34中任意一项所述的方法,其中,所述经表面处理的纳米碳材料为权利要求2-10和11-20中任意一项中所描述的纳米碳材料。

36. 根据权利要求23-35中任意一项所述的方法,其中,所述干燥在50-200℃的温度下进行,优选在120-180℃的温度下进行;所述干燥的持续时间为不超过48小时,优选为3-24小时,更优选为5-15小时;

所述焙烧在300-800℃的温度下进行,优选在450-650℃的温度下进行,所述焙烧的持续时间为1-12小时,优选为2-4小时。

37. 一种由权利要求23-36中任意一项所述的方法制备的纳米碳材料成型体。

38. 权利要求1-22和37中任意一项所述的纳米碳材料成型体作为烃脱氢反应的催化剂的应用,所述烃优选为烷烃,更优选为C₂-C₁₂的烷烃,进一步优选为正丁烷。

39. 一种烃脱氢反应方法,该方法包括在存在或不存在氧气的条件下,在烃脱氢反应条件下,将烃与权利要求1-22和37中任意一项所述的纳米碳材料成型体接触。

40. 根据权利要求39所述的方法,其中,所述烃为烷烃,优选为C₂-C₁₂的烷烃,更优选为正丁烷。

纳米碳材料成型体及其制备方法和应用以及纳米碳材料的成型方法和烃脱氢反应方法

技术领域

[0001] 本发明涉及纳米碳材料成型技术领域,具体地,本发明涉及一种纳米碳材料成型体及其制备方法,本发明还涉及所述纳米碳材料成型体作为烃脱氢反应的催化剂的应用,本发明进一步涉及一种以所述纳米碳材料成型体作为催化剂的烃脱氢反应方法。

背景技术

[0002] 烃类物质的脱氢反应是一类重要的反应类型,例如大部分低碳链烯烃是通过低碳链烷烃的脱氢反应而获得的。脱氢反应根据氧气是否参与可以划分为直接脱氢反应(即,氧气不参与)和氧化脱氢反应(即,氧气参与)两类。

[0003] 多种类型的纳米碳材料已被证明对烃类物质的直接脱氢反应和氧化脱氢反应均具有催化效果。

[0004] 以纳米碳材料作为催化剂的烃氧化脱氢工艺如采用固定床反应工艺,需将纳米碳材料成型,成型体需要满足以下两个方面的要求:(1)具有一定的强度,以避免在反应过程中成型体发生破碎,一方面破碎形成的细颗粒或粉末会导致催化剂床层压降升高,从而提高生产运行成本,增加生产的危险性;另一方面破碎形成的细颗粒或粉末若被反应产物带出,会导致催化剂流失以及产物分离复杂化;(2)具有一定的孔隙率,以提高成型体的比表面积,使得成型体中的纳米碳材料能更充分地于反应物料进行接触。

[0005] 作为将纳米碳材料成型的一个实例,研究人员尝试将碳纳米管(CNT)负载在SiC泡沫的表面,形成CNT/SiC泡沫。尽管CNT能较好地锚定在SiC泡沫表面,但是CNT的负载量较低,通常只能达到0.5-4重量%。

[0006] 因此,如何将纳米碳材料成型为在宽泛的纳米碳材料含量范围内仍然具有较高的强度的成型体仍然是一个亟待解决的技术问题。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种纳米碳材料成型体及其制备方法,该纳米碳材料成型体不仅具有较高的强度,而且纳米碳材料的含量能在较宽的范围进行调节。

[0008] 根据本发明的一个方面,本发明提供了一种纳米碳材料成型体,该成型体含有纳米碳材料以及用于将所述纳米碳材料粘结成型的耐热无机氧化物,所述纳米碳材料含有O元素以及可选的N元素

[0009] 根据本发明的第二个方面,本发明提供了一种纳米碳材料成型体,该成型体含有纳米碳材料以及用于将所述纳米碳材料粘结成型的耐热无机氧化物;

[0010] 所述纳米碳材料采用包括以下步骤的方法制得:将一种分散有原料纳米碳材料以及至少一种改性剂的水分散液于密闭容器中进行反应,反应过程中,所述水分散液的温度保持在80-250℃的范围内,所述改性剂为过氧化物,或者为过氧化物和HNO₃。

[0011] 根据本发明的第三个方面,本发明提供了一种纳米碳材料成型体的制备方法,该

方法包括将纳米碳材料与粘结剂源混合,将得到的混合物进行成型,得到成型物,将所述成型物进行干燥以及可选的焙烧,所述粘结剂源选自耐热无机氧化物和/或耐热无机氧化物的前体物,所述纳米碳材料为未经表面处理的纳米碳材料和/或经表面处理的纳米碳材料,由X射线光电子能谱确定所述经表面处理的纳米碳材料含有O元素以及可选的N元素。

[0012] 根据本发明的第四个方面,本发明提供了一种由本发明第三个方面所述的方法制备的纳米碳材料成型体。

[0013] 根据本发明的第五个方面,本发明提供了一种纳米碳材料的成型方法,该方法包括在密闭容器中,将纳米碳材料在一种水分散液中进行水热处理,将水热处理得到的浆料成型,得到成型物,将所述成型物进行干燥以及可选的焙烧,所述水分散液含有粘结剂源,所述粘结剂源选自耐热无机氧化物和/或耐热无机氧化物的前体物,所述纳米碳材料为未经表面处理的纳米碳材料和/或经表面处理的纳米碳材料,由X射线光电子能谱确定所述经表面处理的纳米碳材料含有O元素以及可选的N元素。

[0014] 根据本发明的第六个方面,本发明提供了由本发明第五个方面所述的方法制备的纳米碳材料成型体。

[0015] 根据本发明的第七个方面,本发明提供了根据本发明的纳米碳材料成型体作为炔脱氢反应的催化剂的应用。

[0016] 根据本发明的第八个方面,本发明提供了一种炔脱氢反应方法,该方法包括在存在或不存在氧气的条件下,在炔脱氢反应条件下,将炔与本发明第一个方面、第二个方面、第四个方面或者第六个方面所述的纳米碳材料成型体接触。

[0017] 根据本发明的纳米碳材料成型体以耐热无机氧化物作为粘结剂将纳米碳材料粘结成型,不仅具有较高的抗破碎强度,而且具有较高的孔隙率,适于作为催化剂、特别是炔脱氢反应的催化剂使用。

具体实施方式

[0018] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0019] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。本发明中,纳米碳材料是指分散相尺度至少有一维小于100nm的碳材料。本发明中,在表示数值范围时,“在×-×的范围内”包括两个边界数值。本发明中,“至少一种”表示一种或两种以上。

[0020] 根据本发明的第一个方面,本发明提供了一种纳米碳材料成型体,该成型体含有纳米碳材料以及将所述纳米碳材料粘结成型的粘结剂。

[0021] 根据本发明的纳米碳材料成型体,所述纳米碳材料含有O元素以及可选的N元素(下文中,有时也称为含杂原子纳米碳材料)。

[0022] 所述纳米碳材料中O元素以及可选的N元素的含量可以根据该纳米碳材料的来源进行选择,也可以随该纳米碳材料成型体的具体应用场合进行选择。一般地,以所述纳米碳材料的总量为基准并以元素计,O元素的含量可以为2-15重量%,优选为5-12重量%,更优

选为7-11重量%；N元素的含量可以为0-5重量%，优选为0.1-5重量%，更优选为1.5-4.5重量%。

[0023] 本发明中，各元素的含量采用X射线光电子能谱法测定。样品在测试前在150℃的温度下于氦气气氛中干燥3小时。其中，X射线光电子能谱分析在Thermo Scientific公司的配备有Thermo AvantageV5.926软件的ESCALab250型X射线光电子能谱仪上进行测试，激发源为单色化Al K α X射线，能量为1486.6eV，功率为150W，窄扫描所用通透能为30eV，分析测试时的基础真空为 6.5×10^{-10} mbar，电子结合能用单质碳的C1s峰(284.0eV)校正，在Thermo Avantage软件上进行数据处理，在分析模块中采用灵敏度因子法进行定量分析。

[0024] 根据本发明第一个方面的成型体，所述纳米碳材料中，由X射线光电子能谱中531.0-532.5eV范围内的峰确定的O元素的量为 I_{O^c} ，由X射线光电子能谱中532.6-533.5eV范围内的峰确定的O元素的量为 I_{O^e} ， I_{O^c}/I_{O^e} 在0.1-1的范围内。

[0025] 本发明中，由X射线光电子能谱中的O1s谱峰的面积 A_{O^1} 确定O元素的总量，将X射线光电子能谱中的O1s谱峰分成两组峰，即在531.0-532.5eV范围内的谱峰(对应于C=O物种)以及在532.6-533.5eV范围内的谱峰(对应于C-O物种)，将在531.0-532.5eV范围内的谱峰的面积记为 A_{O^2} ，将在532.6-533.5eV范围内的谱峰的面积记为 A_{O^3} ， $I_{O^c}/I_{O^e} = A_{O^2}/A_{O^3}$ 。

[0026] 根据本发明第一个方面的成型体，以所述纳米碳材料中C元素的总量为基准，由X射线光电子能谱中284.7-284.9eV范围内的峰确定的C元素的含量可以为60-95重量%，优选为70-92重量%；由X射线光电子能谱中286.0-288.8eV范围内的峰确定的C元素的总含量可以为5-40重量%，优选为8-30重量%。

[0027] 本发明中，由X射线光电子能谱中的C1s谱峰的面积 A_{C^1} 确定C元素的总量，将X射线光电子能谱中的C1s谱峰分成两组峰，即在284.7-284.9eV范围内的谱峰(对应于石墨型碳物种)以及在286.0-288.8eV范围内的谱峰(对应于非石墨型碳物种)，将在284.7-284.9eV范围内的谱峰的面积记为 A_{C^2} ，将在286.0-288.8eV范围内的谱峰的面积记为 A_{C^3} ，由X射线光电子能谱中284.7-284.9eV范围内的峰确定的C元素的含量= A_{C^2}/A_{C^1} ，由X射线光电子能谱中286.0-288.8eV范围内的峰确定的C元素的总含量= A_{C^3}/A_{C^1} 。

[0028] 根据本发明第一个方面的成型体，由X射线光电子能谱中288.6-288.8eV范围内的峰确定的C元素的量为 I_{C^c} ，由X射线光电子能谱中286.0-286.2eV范围内的峰确定的C元素的量为 I_{C^e} ， I_{C^c}/I_{C^e} 可以在0.1-2的范围内。

[0029] 本发明中，将X射线光电子能谱中在286.0-288.8eV范围内的谱峰(对应于非石墨碳物种)进一步划分为两组峰，即在286.0-286.2eV范围内的谱峰(对应于羟基和醚型碳物种)以及在288.6-288.8eV范围内的谱峰(对应于羧基、酐和酯型碳物种)，将在286.0-286.2eV范围内的谱峰的面积记为 A_{C^4} ，将在288.6-288.8eV范围内的谱峰的面积记为 A_{C^5} ， $I_{C^c}/I_{C^e} = A_{C^5}/A_{C^4}$ 。

[0030] 根据本发明第一个方面的成型体，所述纳米碳材料可以含有N元素，也可以不含N元素。在一种实施方式(下文中将该实施方式称为第一实施方式)中，所述纳米碳材料中N元素的含量为低于0.1重量%。在另一种实施方式(下文中将该实施方式称为第二实施方式)中，所述纳米碳材料中N元素的含量为0.1重量%以上。

[0031] 在第一实施方式中，以所述纳米碳材料的总量为基准并以元素计，O元素的含量可以为6-12重量%，优选为7-11重量%；C元素的含量可以为88-94重量%，优选为89-93重

量%。

[0032] 在第一实施方式中,所述纳米碳材料中,由X射线光电子能谱中531.0-532.5eV范围内的峰确定的O元素(即,C=O)的量为 I_{O^c} ,由X射线光电子能谱中532.6-533.5eV范围内的峰确定的O元素(即,C-O)的量为 I_{O^e} , I_{O^c}/I_{O^e} 优选在0.3-0.95的范围内,更优选在0.5-0.7的范围内。

[0033] 在第一实施方式中,以纳米碳材料中C元素的总量为基准,由X射线光电子能谱中284.7-284.9eV范围内的峰确定的C元素的含量可以为75-98重量%,优选为85-95重量%;由X射线光电子能谱中286.0-288.8eV范围内的峰确定的C元素的总含量可以为2-25重量%,优选为5-15重量%。

[0034] 在第一实施方式中,所述纳米碳材料中,由X射线光电子能谱中288.6-288.8eV范围内的峰确定的C元素的量为 I_{C^c} ,由X射线光电子能谱中286.0-286.2eV范围内的峰确定的C元素的量为 I_{C^e} , I_{C^c}/I_{C^e} 可以在0.3-1.8的范围内,优选在0.5-1.5的范围内,更优选在0.8-1的范围内。

[0035] 在第二实施方式中,以纳米碳材料的总量为基准并以元素计,O元素的含量可以为4-20重量%,优选为7-15重量%,更优选为8-10重量%;N元素的含量可以为0.1-5重量%,优选为0.4-4.8重量%,更优选为1.5-4.5重量%;C元素的含量可以为75-95.9重量%,优选为80.2-92.6重量%,更优选为85.5-90.5重量%。

[0036] 在第二实施方式中,在所述纳米碳材料中,由X射线光电子能谱中531.0-532.5eV范围内的峰确定的O元素的量为 I_{O^c} ,由X射线光电子能谱中532.6-533.5eV范围内的峰确定的O元素的量为 I_{O^e} , I_{O^c}/I_{O^e} 可以在0.1-1的范围内,优选在0.2-0.8的范围内,更优选在0.4-0.7的范围内。

[0037] 在第二实施方式中,以所述纳米碳材料中由X射线光电子能谱确定的C元素的总量为基准,由X射线光电子能谱中284.7-284.9eV范围内的峰确定的C元素的含量可以为60-90重量%,优选为60-85重量%,更优选为70-80重量%;由X射线光电子能谱中286.0-288.8eV范围内的峰确定的C元素的总含量可以为10-40重量%,优选为15-40重量%,更优选为20-30重量%。

[0038] 在第二实施方式中,在所述纳米碳材料中,由X射线光电子能谱中288.6-288.8eV范围内的峰确定的C元素的量为 I_{C^c} ,由X射线光电子能谱中286.0-286.2eV范围内的峰确定的C元素的量为 I_{C^e} , I_{C^c}/I_{C^e} 可以在0.1-0.8的范围内,优选在0.25-0.6的范围内。

[0039] 在第二实施方式中,由X射线光电子能谱确定纳米碳材料中的N元素的总量为 I_{N^t} ,由X射线光电子能谱中398.5-400.1eV范围内的峰确定的N元素的量为 I_{N^c} , I_{N^c}/I_{N^t} 可以在0.05-0.5的范围内,优选在0.1-0.4的范围内。由X射线光电子能谱中403.5-406.5eV范围内的峰确定的N元素的量为 I_{N^n} , I_{N^n}/I_{N^t} 可以在0.5-0.95的范围内,优选在0.6-0.8的范围内。

[0040] 在第二实施方式中,在纳米碳材料中,由X射线光电子能谱中400.6-401.5eV范围内的峰确定的N元素含量较低甚至不含。一般地,由X射线光电子能谱中400.6-401.5eV范围内的峰确定的N元素的量为 I_{N^g} , I_{N^g}/I_{N^t} 为不高于0.3,一般在0-0.25的范围内,优选在0.02-0.2的范围内。

[0041] 本发明中,由X射线光电子能谱中的N1s谱峰的面积确定N元素的总量 A_{N^1} ,将X射线光电子能谱中的N1s谱峰分成三组峰,即在403.5-406.5eV范围内的谱峰(对应于-NO₂物

种)、在400.6-401.5eV范围内的谱峰(对应于石墨型氮物种)以及398.5-400.1eV范围内的谱峰(除石墨型氮以及-NO₂型氮外的氮物种),将在400.6-401.5eV范围内的谱峰的面积记为 A_N^2 ,将在398.5-400.1eV范围内的谱峰的面积记为 A_N^3 ,将在403.5-406.5eV范围内的谱峰的面积记为 A_N^4 , $I_N^c/I_N^t = A_N^3/A_N^1$, $I_N^g/I_N^t = A_N^2/A_N^1$, $I_N^n/I_N^t = A_N^4/A_N^1$,在得到的比值为0.01以下时,认为不含该类物种,并将该类物种的含量记为0。

[0042] 本发明中,各峰的位置由该峰的峰顶所对应的结合能确定,由上文所述范围确定的峰是指峰顶所对应的结合能处于该范围内的峰,在该范围内可以包括一个峰,也可以包括两个以上的峰。例如:398.5-400.1eV范围内的峰是指峰顶所对应的结合能处于398.5-400.1eV的范围内的全部峰。

[0043] 根据本发明的纳米碳材料成型体,所述纳米碳材料可以以常见的各种形态存在,具体可以为但不限于碳纳米管、石墨烯、薄层石墨、纳米碳颗粒、纳米碳纤维、纳米金刚石和富勒烯中的一种或两种以上的组合。所述碳纳米管可以为单壁碳纳米管、双壁碳纳米管和多壁碳纳米管中的一种或两种以上的组合。根据纳米碳材料成型体,所述纳米碳材料优选为多壁碳纳米管。

[0044] 根据本发明的纳米碳材料成型体,所述多壁碳纳米管的比表面积优选为50-500m²/g,这样能进一步提高该成型体的催化性能,特别是作为烃类物质脱氢反应的催化剂的催化性能。所述多壁碳纳米管的比表面积更优选为90-280m²/g,进一步优选为100-180m²/g。本发明中,所述比表面积由氮气吸附BET法测定。

[0045] 根据本发明的纳米碳材料成型体,所述多壁碳纳米管在400-800℃的温度区间内的失重率为 w_{800} ,在400-500℃的温度区间内的失重率为 w_{500} , w_{500}/w_{800} 优选在0.01-0.5的范围内,这样能够获得更好的催化效果,特别是用作烃类物质脱氢反应的催化剂时,能获得更好的催化效果。 w_{500}/w_{800} 更优选在0.02-0.4的范围内,进一步优选在0.1-0.25的范围内。本发明中, $w_{800} = W_{800} - W_{400}$, $w_{500} = W_{500} - W_{400}$, W_{400} 为在400℃的温度下测定的质量损失率, W_{800} 为在800℃的温度下测定的质量损失率, W_{500} 为在500℃的温度下测定的质量损失率;所述失重率采用热重分析仪在空气气氛中测定,测试起始温度为25℃,升温速率为10℃/min;样品在测试前在150℃的温度和1标准大气压于氦气气氛中干燥3小时。

[0046] 根据本发明的纳米碳材料成型体,所述纳米碳材料中,除氧原子和氮原子外的其它非金属杂原子,如硫原子和磷原子,其含量可以为常规含量。一般地,根据本发明的纳米碳材料成型体,所述纳米碳材料中,除氧原子和氮原子外的其它非金属杂原子(如硫原子和磷原子)的总量可以为0.5重量%以下,优选为0.2重量%以下,更优选为0.1重量%以下,进一步优选为0.05重量%以下。根据本发明的纳米碳材料成型体,所述纳米碳材料中,除选自前述金属元素外,还可以含有其它金属原子,所述其它金属原子例如可以为来源于制备纳米碳材料时使用的催化剂。所述其它金属原子的含量一般为2.5重量%以下,优选为2重量%以下,进一步优选为1重量%以下,更进一步优选为0.5重量%以下,特别优选为0.2重量%以下。

[0047] 根据本发明的纳米碳材料成型体,还含有用于将所述纳米碳材料粘结成型的耐热无机氧化物。本发明中,术语“耐热无机氧化物”是指在氧气或含氧气氛下,分解温度不低于300℃(例如:分解温度为300-1000℃)的无机含氧化合物。

[0048] 所述耐热无机氧化物优选为氧化铝、氧化硅和氧化钛中的一种或两种以上。在一

个实例中,所述耐热无机氧化物为氧化铝,根据该实例的纳米碳材料成型体能获得更高的原料转化率。

[0049] 在一种优选的实施方式中,至少部分耐热无机氧化物为氧化硅,根据该优选的实施方式的纳米碳材料成型体在作为烃脱氢反应的催化剂时,能在原料转化率和产物选择性之间获得更好的平衡。在该优选的实施方式中,以所述耐热无机氧化物的总量为基准,所述氧化硅的含量可以为10-100重量%,优选为20-99重量%,更优选为50-99重量%,除氧化硅之外的耐热无机氧化物的含量可以为0-90重量%,优选为1-80重量%,更优选为1-50重量%。在该优选的实施方式中,除氧化硅之外的耐热无机氧化物的具体实例可以包括但不限于氧化铝和/或氧化钛。作为该优选的实施方式的一个实例,除氧化硅之外的耐热无机氧化物为氧化钛。

[0050] 根据本发明的纳米碳材料成型体,所述纳米碳材料的含量可以在较宽的范围内变动,仍然使得所述纳米碳材料成型体具有较高的强度。一般地,以所述纳米碳材料成型体的总量为基准,所述纳米碳材料的含量可以为6-94重量%,优选为8-92重量%,更优选为10-90重量%,进一步优选为20-90重量%,更进一步优选为40-90重量%,特别优选为70-90重量%,所述耐热无机氧化物的含量可以为6-94重量%,优选为8-92重量%,更优选为10-90重量%,进一步优选为10-80重量%,更进一步优选为10-60重量%,特别优选为10-30重量%。成型体的组成可以采用X射线荧光光谱法测定。本发明公开的实施例中,由投料量计算得到的成型体的组成与采用X射线荧光光谱法测定的成型体的组成基本一致,误差在5%以内。

[0051] 根据本发明的第二个方面,本发明提供了一种纳米碳材料成型体,该成型体含有纳米碳材料以及用于将所述纳米碳材料粘结成型的耐热无机氧化物。

[0052] 根据本发明第二个方面所述的成型体,所述纳米碳材料采用包括以下步骤的方法制得:将一种分散有原料纳米碳材料以及至少一种改性剂的水分散液于密闭容器中进行反应,反应过程中,所述水分散液的温度在80-250℃的范围内。

[0053] 所述改性剂为过氧化物,或者为过氧化物和 HNO_3 。

[0054] 所述过氧化物是指分子结构中含有-O-O-键的化合物。具体地,所述过氧化物可以选自过氧化氢和式I所示的有机过氧化物,



[0056] 式I中, R_1 和 R_2 各自选自H、 C_4-C_{12} 的烷基、 C_6-C_{12} 的芳基、 C_7-C_{12} 的芳烷基以及 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}R_3$, 且 R_1 和 R_2 不同时为H, R_3 为 C_4-C_{12} 的直链或支链烷基或者 C_6-C_{12} 的芳基。

[0057] 本发明中, C_4-C_{12} 的烷基的具体实例包括但不限于正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、新戊基、异戊基、叔戊基、己基(包括己基的各种异构体)、环己基、辛基(包括辛基的各种异构体)、壬基(包括壬基的各种异构体)、癸基(包括癸基的各种异构体)、十一烷基(包括十一烷基的各种异构体)和十二烷基(包括十二烷基的各种异构体)。

[0058] 本发明中, C_6-C_{12} 的芳基的具体实例包括但不限于苯基、萘基、甲基苯基和乙基苯基。

[0059] 本发明中, C_7-C_{12} 的芳烷基的具体实例包括但不限于苯基甲基、苯基乙基、苯基正

丙基、苯基正丁基、苯基叔丁基、苯基异丙基、苯基正戊基和苯基正丁基。

[0060] 所述过氧化物的具体实例可以包括但不限于：过氧化氢、叔丁基过氧化氢、过氧化氢异丙苯、过氧化氢乙苯、环己基过氧化氢、过氧化二异丙苯、过氧化二苯甲酰、过氧化二叔丁基和过氧化十二酰。

[0061] 所述改性剂可以含有 HNO_3 ，也可以不含 HNO_3 。在一种实施方式中，所述改性剂为过氧化物（以下将该实施方式称为实施方式A）。在一种更为优选的实施方式中，所述改性剂为过氧化物和 HNO_3 （以下将该实施方式称为实施方式B），根据该实施方式的纳米碳材料成型体在作为烃脱氢反应的催化剂时，能获得更高的催化活性。

[0062] 在实施方式A中，尽管在过氧化物的存在下，将原料纳米碳材料进行水热处理即可提高纳米碳材料成型体作为烃脱氢反应的催化剂时的催化活性，但是优选对反应条件进行优化以进一步提高纳米碳材料成型体在烃脱氢反应中的催化活性。

[0063] 在实施方式A中，原料纳米碳材料：过氧化物的重量比优选在1:0.5-50的范围内，更优选在1:1.5-40的范围内。

[0064] 在实施方式A中，原料纳米碳材料： H_2O 的重量比优选在1:2-50的范围内，在水的用量处于该范围之内时，纳米碳材料在处理过程中的结构形态保持性更好，例如：原料纳米碳材料为碳纳米管时，在处理过程中基本不会被切断。原料纳米碳材料： H_2O 的重量比更优选在1:5-40的范围内，进一步优选在1:10-30的范围内。另外，还可以根据过氧化物的种类对水的用量进行调整，以使所述过氧化物能分散在水中为准。

[0065] 在实施方式B中，通过将 HNO_3 与过氧化物组合使用能明显提高纳米碳材料成型体在烃脱氢反应中的催化活性。在实施方式B中，原料纳米碳材料： HNO_3 ：过氧化物的重量比优选为1:0.01-20:0.01-20，由此制备的含杂原子纳米碳材料在用作烃脱氢反应的催化剂时能获得更好的催化效果。原料纳米碳材料： HNO_3 ：过氧化物的重量比更优选为1:0.05-10:0.02-10，进一步优选为1:0.2-6:0.5-3。

[0066] 在实施方式B中，原料纳米碳材料： H_2O 的重量比优选为1:2-500，在水的用量处于该范围之内时，纳米碳材料在处理过程中的结构形态保持性更好，例如：原料纳米碳材料为碳纳米管时，在处理过程中基本不会被切断。原料纳米碳材料： H_2O 的重量比更优选为1:15-400。还可以根据过氧化物的种类对水的用量进行调整，以使所述过氧化物能分散在水中为准。另外，还可以根据 HNO_3 的用量对水的用量进行调整，一般地，水分散液中 HNO_3 的质量浓度优选为不高于50重量%，更优选为不高于40重量%，进一步优选为不高于30重量%，更进一步优选为不高于25重量%。

[0067] 根据本发明第二个方面所述的成型体，优选地，反应过程中，所述水分散液的温度在80-250℃的范围内。在所述水分散液的温度处于上述范围之内时，不仅能有效地提高原料纳米碳材料中的氧原子和氮原子含量，而且不会对原料纳米碳材料的结构形态产生明显影响。更优选地，反应过程中，所述水分散液的温度在110-200℃的范围内。所述反应的持续时间可以根据反应的温度进行选择。一般地，所述反应的持续时间可以在0.5-96小时的范围内，优选在2-72小时的范围内，更优选在8-36小时的范围内。

[0068] 根据本发明第二个方面所述的成型体，可以采用常用的各种方法来形成所述水分散液，例如可以将原料纳米碳材料在水（优选为去离子水）中，然后加入所述过氧化物以及可选的 HNO_3 混合均匀，从而得到所述水分散液。为了进一步提高原料纳米碳材料的分散效

果,同时缩短分散的时间,可以采用超声振荡的方法将原料纳米碳材料分散在水中。所述超声振荡的条件可以为常规选择,一般地,所述超声振荡的频率可以为10-100kHz,所述超声振荡的持续时间可以为0.1-6小时,优选为0.5-2小时。 HNO_3 一般以水溶液的形式提供,所述过氧化物根据具体种类,可以以水溶液的形式提供,也可以以纯物质的形式提供。

[0069] 根据本发明第二个方面所述的成型体,所述原料纳米碳材料中氧元素和氮元素的含量没有特别限定,可以为常规选择。一般地,所述原料纳米碳材料中氧元素的含量为不高于1.5重量%,优选为不高于0.5重量%,更优选为不高于0.3重量%;氮元素的含量为不高于0.2重量%,优选为不高于0.1重量%,更优选为不高于0.05重量%,进一步优选为不高于0.02重量%。所述原料纳米碳材料中除氧原子和氮原子外的其余非金属杂原子(如磷原子和硫原子)的总量(以元素计)可以为常规含量。一般地,所述原料纳米碳材料中除氧元素和氮元素外的其余非金属杂原子的总量(以元素计)为不高于0.5重量%,优选为不高于0.2重量%,更优选为不高于0.1重量%,进一步优选为不高于0.05重量%。所述原料纳米碳材料根据来源的不同,可能含有一些金属元素,例如来源于制备原料纳米碳材料时使用的催化剂中的金属原子。所述原料纳米碳材料中金属原子的含量(以元素计)一般为2.5重量%以下,优选为1.8重量%以下,进一步优选为0.5重量%以下。

[0070] 根据本发明第二个方面所述的成型体,原料纳米碳材料在使用前可以采用本领域常用的方法进行预处理(如洗涤),以除去原料纳米碳材料表面的一些杂质;也可以不进行预处理,直接使用。本发明公开的制备例中,原料纳米碳材料在使用前均未进行预处理。

[0071] 根据本发明第二个方面所述的成型体,所述原料纳米碳材料可以为但不限于碳纳米管、石墨烯、纳米金刚石、薄层石墨、纳米碳颗粒、纳米碳纤维和富勒烯中的一种或两种以上的组合。所述碳纳米管可以为单壁碳纳米管、双壁碳纳米管和多壁碳纳米管中的一种或两种以上的组合。优选地,所述原料纳米碳材料为碳纳米管,更优选为多壁碳纳米管。

[0072] 根据本发明第二个方面所述的成型体,在一种优选的实施方式中,所述原料纳米碳材料为多壁碳纳米管,所述多壁碳纳米管的比表面积可以为 $50-500\text{m}^2/\text{g}$,优选为 $80-300\text{m}^2/\text{g}$,更优选为 $100-260\text{m}^2/\text{g}$,进一步优选为 $120-190\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0073] 在所述原料纳米碳材料为多壁碳纳米管时,所述多壁碳纳米管在 $400-800^\circ\text{C}$ 的温度区间内的失重率为 w_{800} ,在 $400-500^\circ\text{C}$ 的温度区间内的失重率为 w_{500} , w_{500}/w_{800} 可以在0.01-0.5的范围内,优选在0.02-0.4的范围内。

[0074] 根据本发明第二个方面所述的成型体,所述反应在密闭容器中进行。所述反应可以在自生压力(即,不额外施加压力)下进行,也可以在加压的条件下进行。优选地,所述反应在自生压力下进行。所述密闭容器可以为常见的能实现密封和加热的反应器,如高压反应釜。

[0075] 根据本发明第二个方面所述的成型体,还可以包括从反应得到的混合物中分离出固体物质后进行干燥,从而得到纳米碳材料。可以采用常用的固液分离方法从反应得到的混合物中分离出固体物质,如离心、过滤和倾析中的一种或两种以上的组合。所述干燥的条件可以为常规选择,以能脱除分离出的固体物质中的挥发性物质为准。一般地,所述干燥可以在 $50-400^\circ\text{C}$ 的温度下进行,优选在 $80-180^\circ\text{C}$ 的温度下进行。所述干燥的持续时间可以根据干燥的温度和方式进行选择。一般地,所述干燥的持续时间可以为不超过48小时,优选为4-24小时,更优选为6-12小时。所述干燥可以在常压(即,1标准大气压)下进行,也可以在减

压的条件下进行。从进一步提高干燥的效率的角度出发,所述干燥优选在减压的条件下进行。也可采用喷雾干燥等不经过将混合物中分离出固体物质的步骤,此时的干燥可以在120-400℃的温度下进行,优选在150-350℃的温度下进行,更优选在180-300℃的温度下进行,所述干燥的持续时间可以根据干燥的程度进行选择,如不超过0.5小时,优选为不超过0.2小时,更优选为不超过0.1小时。

[0076] 根据本发明第二个方面所述的成型体,还含有用于将所述纳米碳材料粘结成型的耐热无机氧化物。所述耐热无机氧化物的种类及其含量与本发明第一个方面中所述的耐热无机氧化物的种类和含量相同,此处不再详述。

[0077] 根据本发明第一个方面和第二个方面所述的纳米碳材料成型体根据需要可以具有各种形状,例如球形、条形。

[0078] 根据本发明第一个方面和第二个方面所述的纳米碳材料成型体具有较高的抗破碎强度。一般地,根据本发明的纳米碳材料成型体的径向压碎强度可以为4N/mm以上,一般为5N/mm以上。具体地,根据本发明第一个方面和第二个方面所述的纳米碳材料成型体的径向压碎强度为5-25N/mm,优选为6-25N/mm,更优选为10-25N/mm。本发明中,径向压碎强度按照《石油化工分析方法》(科学出版社,1990年第一版,杨翠定等编)中记载的RIPP 25-90中规定的方法测定。

[0079] 根据本发明第一个方面和第二个方面所述的纳米碳材料成型体具有较高的孔隙率。一般地,根据本发明的纳米碳材料成型体的孔隙率可以为5%以上,甚至可以为10%以上,例如可以在5-50%的范围内,优选在10-30%的范围内,更优选在12-25%的范围内。本发明中,孔隙率指纳米碳材料成型体中所有孔隙空间体积之和与该纳米碳材料成型体的体积的比值,也可以称为该纳米碳材料成型体的孔隙度,以百分数表示,采用压汞法(参照文献《石墨多孔材料孔隙率测定方法研究》,《润滑与密封》,2010,35(10):99-101)方法测定。

[0080] 根据本发明的第三个方面,本发明提供了一种纳米碳材料成型体的制备方法,该方法包括将纳米碳材料与粘结剂源混合,将得到的混合物进行成型,得到成型物,将所述成型物进行干燥以及可选的焙烧。

[0081] 根据本发明第三个方面所述的方法,所述粘结剂源选自耐热无机氧化物和/或耐热无机氧化物的前身物。所述耐热无机氧化物优选为氧化铝、氧化硅和氧化钛中的一种或两种以上。在一个实例中,所述耐热无机氧化物为氧化铝,根据该实例的纳米碳材料成型体能获得更高的原料转化率。

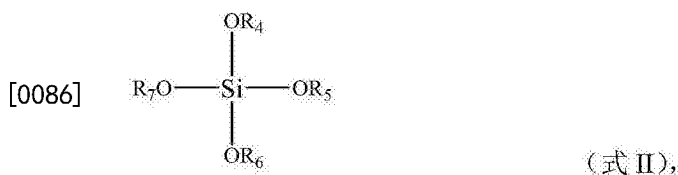
[0082] 在一种优选的实施方式中,至少部分耐热无机氧化物为氧化硅,根据该优选的实施方式制备的纳米碳材料成型体在作为烃脱氢反应的催化剂时,能在原料转化率和产物选择性之间获得更好的平衡。在该优选的实施方式中,以所述耐热无机氧化物的总量为基准,所述氧化硅的含量可以为10-100重量%,优选为20-99重量%,更优选为50-99重量%,除氧化硅之外的耐热无机氧化物的含量可以为0-90重量%,优选为1-80重量%,更优选为1-50重量%。在该优选的实施方式中,除氧化硅之外的耐热无机氧化物的具体实例可以包括但不限于氧化铝和/或氧化钛。作为该优选的实施方式的一个实例,除氧化硅之外的耐热无机氧化物为氧化钛。

[0083] 所述耐热无机氧化物可以以常见的各种形态提供,例如以溶胶(如硅溶胶、钛溶胶、铝溶胶)的形式提供。所述耐热无机氧化物的前身物可以根据预期的耐热无机氧化物的

种类进行选择。

[0084] 例如,在所述耐热无机氧化物为氧化铝时,所述耐热无机氧化物的前身物可以为能转变成成为氧化铝的物质,如通过水解缩合反应和/或焙烧能形成氧化铝的物质,例如有机铝盐和无机铝盐,其具体实例可以包括但不限于水合氧化铝(如拟薄水铝石)、氢氧化铝、硫酸铝、偏铝酸钠、氯化铝、硝酸铝和C₁-C₁₀的有机铝盐(如异丙醇铝、异丁醇铝、三异丙氧基铝、三特丁氧基铝和异辛醇铝)中的一种或两种以上。

[0085] 再例如,在所述耐热无机氧化物为氧化硅时,所述耐热无机氧化物的前身物可以为能转变成成为氧化硅的物质,如通过水解缩合反应和/或焙烧能形成氧化硅的物质,其具体实例可以包括但不限于能发生水解缩合反应的有机硅化合物。所述能发生水解缩合反应的有机硅化合物可以为常见的各种通过水解缩合反应能形成氧化硅的物质。作为一个实例,所述能发生水解缩合反应的有机硅化合物可以为式II所示的化合物中的一种或两种以上:



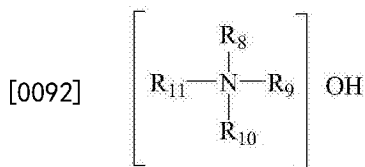
[0087] 式II中,R₄、R₅、R₆和R₇各自为C₁-C₄的烷基。所述C₁-C₄的烷基包括C₁-C₄的直链烷基和C₃-C₄的支链烷基,其具体实例可以包括但不限于:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基和叔丁基。优选地,所述有机硅源选自正硅酸甲酯、正硅酸乙酯、正硅酸正丙酯、正硅酸异丙酯和正硅酸正丁酯。

[0088] 又例如,在所述耐热无机氧化物为氧化钛时,所述耐热无机氧化物的前身物可以为有机钛酸酯和/或无机钛盐,其具体实例可以包括但不限于TiCl₄、Ti(SO₄)₂、TiOCl₂、氢氧化钛、硝酸钛盐、磷酸钛盐、脂肪醇钛和有机钛酸酯(如钛酸四异丙酯、钛酸四正丙酯、钛酸四丁酯和钛酸四乙酯中的一种或多种)中的一种或多种。

[0089] 根据本发明第三个方面所述的方法,在一种实施方式中,所述粘结剂源选自耐热无机氧化物,例如以溶胶形式提供的耐热无机氧化物。在该实施方式中,将纳米碳材料与粘结剂源混合均匀后进行成型即可。在另一种实施方式中,至少部分粘结剂源为耐热无机氧化物。在该实施方式中,将纳米碳材料与粘结剂源混合后,根据粘结剂源的种类进行处理,以将粘结剂源中的耐热无机氧化物的前身物转变成成为耐热无机氧化物。

[0090] 根据本发明第三个方面所述的方法,所述混合物优选还含有至少一种处理剂,所述处理剂为碱或者HNO₃,这样能进一步提高最终制备的纳米碳材料成型体在用作炔脱氢反应的催化剂时的催化活性。所述碱可以为有机碱和/或无机碱。所述无机碱可以为氨、阳离子为碱金属的碱和阳离子为碱土金属的碱中的一种或两种以上。所述有机碱可以为尿素、胺、醇胺和季铵碱中的一种或两种以上。

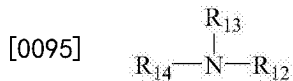
[0091] 所述季铵碱可以为各种有机四级铵碱,所述胺可以为各种NH₃中的至少一个氢被烃基(优选为烷基)取代后形成的化合物,所述醇胺可以为各种NH₃中的至少一个氢被含羟基的烃基(优选为烷基)取代后形成的化合物。具体地,所述季铵碱可以为式III所示的季铵碱,



(式 III)

[0093] 式III中, R₈、R₉、R₁₀和R₁₁相同或不同,各自为C₁-C₄的烷基,包括C₁-C₄的直链烷基和C₃-C₄的支链烷基,例如:R₈、R₉、R₁₀和R₁₁各自可以为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基或叔丁基。

[0094] 所述胺可以为式IV表示的脂肪族胺以及通式R₁₅(NH₂)₂表示的物质中的一种或两种以上,

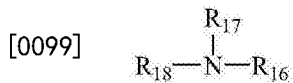


(式 IV)

[0096] 式IV中, R₁₂、R₁₃和R₁₄各自为H、C₁-C₆的烷基或者C₆-C₁₂的芳基,且R₁₂、R₁₃和R₁₄不同时为H。本发明中, C₁-C₆的烷基的具体实例可以包括但不限于:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、叔戊基、新戊基和正己基。本发明中, C₆-C₁₂的芳基的具体实例包括但不限于苯基、萘基、甲基苯基和乙基苯基。

[0097] 通式R₁₅(NH₂)₂中, R₁₅可以为C₁-C₆的亚烷基或者C₆-C₁₂的亚芳基。本发明中, C₁-C₆的亚烷基包括C₁-C₆的直链亚烷基和C₃-C₆的支链亚烷基,其具体实例可以包括但不限于:亚甲基、亚乙基、亚正丙基、亚异丙基、亚正丁基、亚异丁基、亚叔丁基、亚正戊基和亚正己基。本发明中, C₆-C₁₂的亚芳基的具体实例包括但不限于亚苯基和亚萘基。

[0098] 所述醇胺可以为式V表示的脂肪族醇胺,



(式 V)

[0100] 式V中, R₁₆、R₁₇和R₁₈各自为-R₁₉OH或者氢,且R₁₆、R₁₇和R₁₈中的至少一个为-R₁₉OH, R₁₉为C₁-C₄的亚烷基。本发明中, C₁-C₄的亚烷基包括C₁-C₄的直链亚烷基和C₃-C₄的支链亚烷基,其具体实例可以包括但不限于:亚甲基、亚乙基、亚正丙基、亚异丙基、亚正丁基、亚异丁基和亚叔丁基。

[0101] 所述碱的具体实例可以包括但不限于氨、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钡、尿素、胍、甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺、二乙胺、三乙胺、正丙胺、二正丙胺、三正丙胺、异丙胺、二异丙胺、正丁基胺、二正丁基胺、三正丁基胺、仲丁基胺、二异丁基胺、三异丁基胺、叔丁基胺、正戊胺、二正戊胺、三正戊胺、新戊胺、异戊胺、二异戊胺、三异戊胺、叔戊胺、正己胺、正辛胺、正壬胺、正癸胺、正十一烷基胺、正十二烷基胺、十二烷基二甲基胺、正十三烷基胺、正十四烷基胺、正十五烷基胺、正十六烷基胺、三乙醇胺、三异丙醇胺、二乙醇胺、二正丙醇胺、三正丙醇胺、二正丁醇胺、三正丁醇胺、十二烷基二甲基胺、十四烷基二甲基胺、十六烷基二甲基胺、乙二胺、丙二胺、丁二胺、戊二胺、己二胺、取代或未取代的吡咯、取代或未取代的四氢吡咯、取代或未取代的吡啶、取代或未取代的六氢吡啶、取代或未取代的咪唑、取代或未取代的吡唑、取代或未取代的喹啉、取代或未取代的二氢喹啉、取代或未取代的四氢喹啉、取代或未取代的十氢喹啉、取代或未取代的异喹啉、取代或未取代的嘧啶、苯胺、二苯胺、联苯胺、邻苯二胺、间苯二胺、对苯二胺、邻甲基苯胺、间甲基苯胺、对甲基苯胺、2,3-二甲基苯胺、2,4-二甲基苯胺、2,5-二甲基苯胺、2,6-二甲基苯胺、3,4-二甲

基苯胺、3,5-二甲基苯胺、2,4,6-三甲基苯胺、邻乙基苯胺、N-丁基苯胺、2,6-二乙基苯胺、环己胺、环戊胺、六次甲基四胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵(包括其各种异构体,如四正丙基氢氧化铵和四异丙基氢氧化铵)、四丁基氢氧化铵(包括其各种异构体,如四正丁基氢氧化铵、四仲丁基氢氧化铵、四异丁基氢氧化铵和四叔丁基氢氧化铵)和四戊基氢氧化铵(包括其各种异构体)中的一种或两种以上。

[0102] 优选地,所述碱为有机碱,这样能进一步提高最终制备的纳米碳材料成型体作为烃脱氢反应的催化剂的催化活性。更优选地,所述碱为合成钛硅分子筛用模板剂,如式III所示的季铵碱,由此制备的纳米碳材料成型体具有更高的抗破碎强度,而且在作为烃脱氢反应的催化剂时显示出进一步提高的催化活性。

[0103] 所述处理剂的用量可以根据粘结剂源的用量进行选择。一般地,处理剂与所述粘结剂源的摩尔比为0.05-20:1,优选为0.1-18:1,所述粘结剂源以氧化物计。在一种实施方式中,处理剂与所述粘结剂源的摩尔比为0.1-2:1,所述粘结剂源以氧化物计。在另一种实施方式中,处理剂与所述粘结剂源的摩尔比为0.2-18:1,所述粘结剂源以氧化物计。

[0104] 根据本发明第三个方面所述的方法,可以采用各种分散介质将纳米碳材料与粘结剂源以及可选的碱混合均匀。优选地,所述分散介质为水。所述分散介质的用量以能将纳米碳材料、粘结剂源以及可选的碱混合均匀为准。作为一个实例,在所述分散介质为水时,水与所述粘结剂源的摩尔比可以为5-150:1,优选为10-80:1,所述粘结剂源以氧化物计。

[0105] 本发明的发明人在研究过程中发现,分子筛制备过程产生的分子筛制备液通常含有本发明所需的粘结剂源以及碱,同时还含有水,将上述分子筛制备液与纳米碳材料混合后可选地补充水、粘结剂源和碱中的一者、两者或三者,不仅能将纳米碳材料成型,而且制备的纳米碳材料还显示出更高的抗破碎强度,同时仍然显示出较好的催化活性,另外还实现了分子筛制备过程废液的再利用。

[0106] 所述分子筛制备液可以为常见的各种能提供本发明所需的粘结剂源以及可选的碱的分子筛制备液。优选地,所述分子筛制备液为含硅分子筛的晶化母液和含硅分子筛的重排改性母液中的一种或两种以上的混合液。所述含硅分子筛可以为全硅分子筛、含杂原子硅分子筛(如钛硅分子筛)和硅铝分子筛中的一种或两种以上。所述晶化母液是指在通过水热晶化制备分子筛时,对水热晶化得到的混合物进行固液分离得到的液体,即从水热晶化得到的混合物中分离出形成的分子筛后残留的液体混合物,也称为合成母液、过滤废液或过滤原液。所述重排改性母液是指在通过水热改性重排制备改性分子筛时,对水热改性重排后得到的混合物进行固液分离得到的液体,即从水热改性重排得到的混合物中分离出分子筛后残留的液体混合物,也称为重排母液、改性母液、重排过滤废液、改性过滤废液、改性过滤原液或重排过滤原液。所述晶化母液和重排液可以直接与纳米碳材料混合,根据需要也可以进行浓缩或者稀释之后与纳米碳材料混合,以能使得粘结剂源、碱以及水的用量能满足要求,如前文所述的比例要求为准。

[0107] 更优选地,所述含硅分子筛制备液为硅分子筛的晶化母液(如全硅分子筛的晶化母液)、含杂原子硅分子筛的晶化母液(如钛硅分子筛的晶化母液)、硅铝分子筛的晶化母液和上述含硅分子筛的改性重排液(如全硅分子筛和钛硅分子筛的重排液)中的一种或两种以上的混合液。

[0108] 所述晶化母液和重排液的具体组成没有特别限定,只要能提供粘结剂源以及可选

的碱即可。作为一个实例,含硅分子筛的晶化母液中,以 SiO_2 计的硅元素的含量一般为0.05-10重量%,优选为0.1-5重量%,更优选为1-4重量%;碱的含量一般为0.05-15重量%,优选为0.1-15重量%,更优选为1.5-14重量%。作为另一个实例,钛硅分子筛的重排液中,以 SiO_2 计的硅元素的含量一般为0.01-10重量%,优选为0.02-5重量%,更优选为0.5-2重量%;以 TiO_2 计的钛元素的含量一般为0.0001-0.2重量%,优选为0.001-0.1重量%,更优选为0.01-0.08重量%;碱的含量一般为0.01-10重量%,优选为0.05-5重量%,更优选为1-4重量%。作为有一个实例,硅铝分子筛的晶化母液中,以 SiO_2 计的硅元素的含量一般为0.05-10重量%,优选为0.1-8重量%,更优选为1-4重量%;以 Al_2O_3 计的铝元素的含量一般为0.01-5重量%,优选为0.05-2重量%,更优选为0.1-0.5重量%,碱的含量一般为0.05-15重量%,优选为0.1-14重量%,更优选为8-13重量%。

[0109] 根据本发明第三个方面所述的方法,在采用分子筛制备液时,所述处理剂优选为碱。

[0110] 根据本发明第三个方面所述的方法,在一种优选的实施方式中,在将所述混合物进行成型前,将所述混合物进行水热处理(即,将水热处理得到的混合物进行成型),这样能进一步提高最终制备的纳米碳材料成型体作为炔脱氢反应的催化剂时的催化活性。在该优选的实施方式中,可以将纳米碳材料、粘结剂源以及可选的碱分散在水中,将水分散液进行水热处理。

[0111] 在该优选的实施方式中,水热处理的条件没有特别限定,只要是在密闭环境中进行高温处理即可。具体地,所述水热处理的温度可以为100-200℃,优选为120-180℃。所述水热处理的时间可以根据进行水热处理的温度进行选择,一般可以为0.5-24小时,优选为6-12小时。所述水热处理可以在自生压力下进行(即,在水热处理过程中,不额外施加压力),也可以在额外施加压力的条件下进行。优选地,所述水热处理在自生压力下进行。

[0112] 根据本发明第三个方面所述的方法,粘结剂源的用量可以根据预期的纳米碳材料成型体中粘结剂的含量进行选择。一般地,所述粘结剂源的用量使得最终制备的成型体中,纳米碳材料的含量可以为5重量%以上(如6重量%以上),优选为10重量%以上,更优选为50重量%以上,进一步优选为60重量%以上,更进一步优选为70重量%以上,更进一步优选为75重量%以上,特别优选为80重量%以上,所述纳米碳材料的含量一般为95重量%以下,优选为94重量%以下,更优选为90重量%以下。在一个实例中,以所述纳米碳材料成型体的总量为基准,所述纳米碳材料的含量可以为5-95重量%,优选为6-94重量%,更优选为8-92重量%,进一步优选为10-90重量%,更进一步优选为20-90重量%,特别优选为40-90重量%,更特别优选为70-90重量%,所述耐热无机氧化物的含量可以为5-95重量%,优选为6-94重量%,更优选为8-92重量%,进一步优选为10-90重量%,更进一步优选为10-80重量%,特别优选为10-60重量%,更特别优选为10-30重量%。在成型前进行水热处理时,即使在较低的粘结剂含量下,也能获得较高的强度。一般地,在成型前进行水热处理时,以所述成型体的总量为基准,所述纳米碳材料的含量优选为75-95重量%,更优选为85-95重量%,所述耐热无机氧化物的含量优选为5-25重量%,更优选为5-15重量%。

[0113] 根据本发明第三个方面所述的方法,可以采用常规方法将含有纳米碳材料和粘结剂源的混合物进行成型,得到成型物。作为一个实例,可以通过捏合和/或挤压的方式将所述混合物成型。所述成型物可以具有常见的各种形状,例如球形、条形。

[0114] 根据本发明第三个方面所述的方法,可以在常规条件下将所述成型物进行干燥,以脱除所述成型物中的挥发性物质。一般地,所述干燥可以在50-200℃的温度下进行,优选在80-180℃的温度下进行,更优选在120-180℃的温度下进行。所述干燥的持续时间可以根据干燥的温度进行选择,一般可以为不超过48小时,优选为3-24小时,更优选为5-15小时。

[0115] 经干燥的成型物可以不进行焙烧,也可以进行焙烧。本发明对于焙烧的条件也没有特别限定,可以在常规条件下进行。一般地,所述焙烧可以在300-800℃、优选在不高于650℃的温度下进行。所述焙烧可以在含氧气氛(如空气、氧气)中进行,也可以在非含氧气氛(如氮气、零族元素气体)中进行。在所述焙烧在含氧气氛中进行时,所述焙烧优选在300-500℃的温度下进行,更优选在不高于450℃的温度下进行。在所述焙烧在非含氧气氛中进行时,所述焙烧优选在400-800℃,更优选在不高于750℃的温度的温度下进行。所述焙烧的持续时间可以为1-12小时,优选为2-4小时。

[0116] 根据本发明第三个方面所述的方法,可以对各种来源的纳米碳材料进行处理,可以为未经表面处理的纳米碳材料,也可以为经表面处理的纳米碳材料。本发明中,采用X射线光电子能谱法对纳米碳材料的表面进行检测,如果经检测的纳米碳材料表面元素中除C元素外的元素的总含量为2重量%以下,则将该纳米碳材料视为未经表面处理的纳米碳材料,反之,则将该纳米碳材料视为经表面处理的纳米碳材料。

[0117] 在一种实施方式中,所述纳米碳材料为未经表面处理的纳米碳材料。在该实施方式中,在将所述混合物进行成型前,优选将所述混合物在密闭容器中进行水热处理,这样不仅能明显提高最终制备的成型体的强度,而且能明显提升最终制备的成型体的催化性能。更优选地,所述粘结剂源以及可选的碱源来自于分子筛制备液,将未经改性表面处理的纳米碳材料在分子筛制备液中进行水热处理能进一步提高最终制备的成型体在烃脱氢反应中的催化性能。在该实施方式中,所述纳米碳材料可以以常见的各种形态存在,具体可以为但不限于碳纳米管、石墨烯、薄层石墨、纳米碳颗粒、纳米碳纤维、纳米金刚石和富勒烯中的一种或两种以上的组合。所述碳纳米管可以为单壁碳纳米管、双壁碳纳米管和多壁碳纳米管中的一种或两种以上的组合,优选为多壁碳纳米管。所述多壁碳纳米管的比表面积可以为50-500m²/g,优选为80-300m²/g,更优选为90-250m²/g。所述多壁碳纳米管在400-800℃的温度区间内的失重率为w₈₀₀,在400-500℃的温度区间内的失重率为w₅₀₀,w₅₀₀/w₈₀₀优选在0.01-0.5的范围内。作为一个实例,所述未经表面处理纳米碳材料可以为本发明第二个方面所述成型体中的原料纳米碳材料。

[0118] 在另一种实施方式中,所述纳米碳材料为经表面处理的纳米碳材料,由X射线光电子能谱确定所述经表面处理的纳米碳材料含有O元素、以及可选的N元素。

[0119] 具体地,所述经表面处理的纳米碳材料可以为本发明第一个方面所述成型体中的纳米碳材料和/或本发明第二个方面所述成型体中的纳米碳材料。

[0120] 根据本发明的第四个方面,本发明提供了一种由本发明第三个方面所述的方法制备的纳米碳材料成型体。

[0121] 根据本发明第四个方面所述的纳米碳材料成型体具有较高的抗破碎强度。一般地,根据本发明的纳米碳材料成型体的径向压碎强度可以为4N/mm以上,一般为5N/mm以上。具体地,根据本发明第一个方面和第二个方面所述的纳米碳材料成型体的径向压碎强度为5-25N/mm,优选为6-25N/mm,更优选为10-25N/mm。根据本发明第四个方面所述的纳米碳材

料成型体具有较高的孔隙率。一般地,根据本发明第四个方面所述的纳米碳材料成型体的孔隙率可以为5%以上,甚至可以为10%以上,例如可以在5-50%的范围内,优选在10-30%的范围内,更优选在12-25%的范围内。

[0122] 根据本发明的第五个方面,本发明提供了一种纳米碳材料的成型方法,该方法包括将纳米碳材料在一种水分散液中进行水热处理,将水热处理得到的浆料成型,得到成型物,将所述成型物进行干燥以及可选的焙烧,所述水分散液含有粘结剂源,所述粘结剂源选自耐热无机氧化物和/或耐热无机氧化物的前身物。所述粘结剂源与本发明第三个方面所述粘结剂源的种类相同,此处不再详述。

[0123] 根据本发明第五个方面所述的方法,可以对各种来源的纳米碳材料进行处理,可以为未经表面处理的纳米碳材料,也可以为经表面处理的纳米碳材料。所述纳米碳材料具体可以为本发明第三个方面所述方法中描述的纳米碳材料,此处不再详述。

[0124] 根据本发明第五个方面所述的方法,所述水分散液优选还含有至少一种处理剂,所述处理剂选自碱、酸和过氧化物。这样能进一步提高最终制备的纳米碳材料成型体的抗破碎强度,同时还能进一步提高最终制备的纳米碳材料成型体作为烃脱氢反应的催化剂时的催化活性。特别是在所述纳米碳材料为未经表面处理的纳米碳材料时,能明显提高最终制备的纳米碳材料成型体的抗破碎强度和催化性能。

[0125] 所述碱与本发明第三个方面所述方法中涉及的碱的种类以及用量相同,此处不再详述。所述过氧化物可以为本发明第二个方面所述的过氧化物,此处不再详述。

[0126] 根据本发明第五个方面所述的方法,在一种实施方式中,所述处理剂为碱、 HNO_3 或者过氧化物。所述碱优选为有机碱,更优选为合成钛硅分子筛用模板剂,如式III所示的季铵碱。

[0127] 在一种更为优选的实施方式中,所述处理剂为碱和过氧化物,这样能进一步提高最终制备的成型体的强度以及在烃脱氢反应中的催化性能。在该更为优选的实施方式中,碱和过氧化物的摩尔比优选为1:1-20,更优选为1:4-18。所述碱优选为有机碱,更优选为合成钛硅分子筛用模板剂,如式III所示的季铵碱。

[0128] 在另一种更为优选的实施方式中,所述处理剂为过氧化物和 HNO_3 。与先采用过氧化物和 HNO_3 与纳米碳材料进行水热处理而后成型相比,在过氧化物和 HNO_3 的存在下,将纳米碳材料与粘结剂源一起进行水热处理后成型,能在更低的过氧化物和 HNO_3 的用量下,提高最终制备的成型体的强度以及在烃脱氢反应中的催化性能。在该更为优选的实施方式中,过氧化物和 HNO_3 的摩尔比为1:1-6,优选为1:2-4。

[0129] 根据本发明第五个方面所述的方法,所述处理剂的用量可以根据粘结剂源的量进行适当的选择。优选地,所述处理剂与所述粘结剂源的摩尔比可以为0.1-20:1,优选为0.4-18:1,所述粘结剂源以氧化物计。

[0130] 根据本发明第五个方面所述的方法,在采用分子筛制备液时,所述处理剂优选为碱和/或过氧化物。

[0131] 根据本发明第五个方面所述的方法,水的用量以能将纳米碳材料和粘结剂源以及可选的碱混合均匀为准。一般地,水与所述粘结剂源的摩尔比可以为5-150:1,优选为10-80:1,所述粘结剂源以氧化物计。

[0132] 根据本发明第五个方面所述的方法,所述粘结剂源的用量可以根据成型体预期组

成进行选择。一般地,所述粘结剂源的用量使得最终制备的成型体中,纳米碳材料的含量可以为5重量%以上(如6重量%以上),优选为10重量%,更优选为50重量%以上,进一步优选为60重量%以上,更进一步优选为70重量%以上,更进一步优选为75重量%以上,特别优选为80重量%以上,所述纳米碳材料的含量一般为95重量%以下,优选为94重量%以下,更优选为90重量%以下。在一个实例中,以所述纳米碳材料成型体的总量为基准,所述纳米碳材料的含量可以为5-95重量%(如6-94重量%),优选为8-92重量%,更优选为10-90重量%,进一步优选为20-90重量%,更进一步优选为40-90重量%,特别优选为70-90重量%,所述耐热无机氧化物的含量可以为5-95重量%(如6-94重量%),优选为8-92重量%,更优选为10-90重量%,进一步优选为10-80重量%,更进一步优选为10-60重量%,特别优选为10-30重量%。根据本发明的第五个方面所述的方法制备的纳米碳材料成型体,即使在较低的粘结剂含量下,也能获得较高的强度。一般地,以所述成型体的总量为基准,所述纳米碳材料的含量优选为75-95重量%,更优选为85-95重量%,所述耐热无机氧化物的含量优选为5-25重量%,更优选为5-15重量%。

[0133] 根据本发明第五个方面所述的方法,水热处理的条件没有特别限定,只要是在密闭环境中进行高温处理即可。具体地,所述水热处理的温度可以为100-200℃,优选为120-180℃。所述水热处理的时间可以根据进行水热处理的温度进行选择,一般可以为0.5-24小时,优选为6-12小时。所述水热处理可以在自生压力下进行(即,在水热处理过程中,不额外施加压力),也可以在额外施加压力的条件下进行。优选地,所述水热处理在自生压力下进行。

[0134] 根据本发明第五个方面所述的方法,所述成型、成型物的干燥以及可选的焙烧的方法和条件与本发明第三个方面所述的方法中的描述相同,此处不再详述。

[0135] 本发明的第六个方面,本发明提供了一种由本发明第五个方面所述的方法制备的纳米碳材料成型体。

[0136] 根据本发明第六个方面所述的纳米碳材料成型体具有较高的抗破碎强度。一般地,根据本发明第六个方面所述的纳米碳材料成型体的径向压碎强度可以为4N/mm以上,甚至可以为5N/mm以上。所述径向压碎强度按照《石油化工分析方法》(科学出版社,1990年第一版,杨翠定等编)中记载的RIPP 25-90中规定的方法测定。根据本发明第六个方面所述的纳米碳材料成型体具有较高的孔隙率。一般地,根据本发明第六个方面所述的纳米碳材料成型体的孔隙率可以为5%以上,甚至可以为10%以上,例如可以在5-50%的范围内,优选在10-30%的范围内,更优选在12-20%的范围内。

[0137] 根据本发明的第七个方面,本发明提供了根据本发明第一个方面、第二个方面、第四个方面和第六个方面所述的纳米碳材料成型体作为烃脱氢反应的催化剂的应用。所述脱氢反应可以在氧气存在下进行,也可以不在氧气存在下进行。优选地,所述脱氢反应在氧气存在下进行,这样能获得更好的催化效果。所述烃的种类以及脱氢反应的具体条件将在下文进行详细说明,此处不再详述。

[0138] 根据本发明的第八个方面,本发明提供了一种烃脱氢反应方法,该方法包括在存在或不存在氧气的条件下,在烃脱氢反应条件下,将烃与本发明第一个方面、第二个方面、第四个方面和第六个方面所述的纳米碳材料成型体接触。根据本发明的纳米碳材料成型体可以直接作为催化剂使用,根据具体需要也可以破碎之后作为催化剂使用。

[0139] 根据本发明的烃脱氢反应方法可以对多种类型的烃进行脱氢,从而得到不饱和烃,如烯烃。根据本发明的方法特别适于对烷烃进行脱氢,从而得到烯烃。所述烃优选为烷烃,如C₂-C₁₂的烷烃。具体地,所述烃可以为但不限于乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、新戊烷、环戊烷、正己烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、2,3-二甲基丁烷、环己烷、甲基环戊烷、正庚烷、2-甲基己烷、3-甲基己烷、2-乙基戊烷、3-乙基戊烷、2,3-二甲基戊烷、2,4-二甲基戊烷、正辛烷、2-甲基庚烷、3-甲基庚烷、4-甲基庚烷、2,3-二甲基己烷、2,4-二甲基己烷、2,5-二甲基己烷、3-乙基己烷、2,2,3-三甲基戊烷、2,3,3-三甲基戊烷、2,4,4-三甲基戊烷、2-甲基-3-乙基戊烷、正壬烷、2-甲基辛烷、3-甲基辛烷、4-甲基辛烷、2,3-二甲基庚烷、2,4-二甲基庚烷、3-乙基庚烷、4-乙基庚烷、2,3,4-三甲基己烷、2,3,5-三甲基己烷、2,4,5-三甲基己烷、2,2,3-三甲基己烷、2,2,4-三甲基己烷、2,2,5-三甲基己烷、2,3,3-三甲基己烷、2,4,4-三甲基己烷、2-甲基-3-乙基己烷、2-甲基-4-乙基己烷、3-甲基-3-乙基己烷、3-甲基-4-乙基己烷、3,3-二乙基戊烷、1-甲基-2-乙基环己烷、1-甲基-3-乙基环己烷、1-甲基-4-乙基环己烷、正丙基环己烷、异丙基环己烷、三甲基环己烷(包括三甲基环己烷的各种异构体,如1,2,3-三甲基环己烷、1,2,4-三甲基环己烷、1,2,5-三甲基环己烷、1,3,5-三甲基环己烷)、正癸烷、2-甲基壬烷、3-甲基壬烷、4-甲基壬烷、5-甲基壬烷、2,3-二甲基辛烷、2,4-二甲基辛烷、3-乙基辛烷、4-乙基辛烷、2,3,4-三甲基庚烷、2,3,5-三甲基庚烷、2,3,6-三甲基庚烷、2,4,5-三甲基庚烷、2,4,6-三甲基庚烷、2,2,3-三甲基庚烷、2,2,4-三甲基庚烷、2,2,5-三甲基庚烷、2,2,6-三甲基庚烷、2,3,3-三甲基庚烷、2,4,4-三甲基庚烷、2-甲基-3-乙基庚烷、2-甲基-4-乙基庚烷、2-甲基-5-乙基庚烷、3-甲基-3-乙基庚烷、4-甲基-3-乙基庚烷、5-甲基-3-乙基庚烷、4-甲基-4-乙基庚烷、4-丙基庚烷、3,3-二乙基己烷、3,4-二乙基己烷、2-甲基-3,3-二乙基戊烷、苯乙烷、1-苯基丙烷、2-苯基丙烷、1-苯基丁烷、2-苯基丁烷、1-苯基戊烷、2-苯基戊烷和3-苯基戊烷中的一种或两种以上的组合。

[0140] 所述烃更优选为丙烷、正丁烷、异丁烷和苯乙烷中的一种或两种以上,进一步优选为正丁烷。

[0141] 根据本发明的烃脱氢反应方法,所述反应可以在存在氧气的条件下进行,也可以在不存在氧气的条件下进行。优选在存在氧气的条件下进行。在存在氧气的条件下进行时,氧气的用量可以为常规选择。一般地,烃与氧气的摩尔比可以为0.01-100:1,优选为0.1-10:1,更优选为0.2-5:1,最优选为0.5-2:1。

[0142] 根据本发明的烃脱氢反应方法,可以通过载气将烃和可选的氧气送入反应器中与含杂原子纳米碳材料接触反应。所述载气可以为常用的在反应条件下不会与反应物和反应生成物发生化学相互作用并且不会发生分解的气体,如氮气、二氧化碳、稀有气体和水蒸气中的一种或两种以上的组合。所述载气的用量可以为常规选择。一般地,载气的含量可以30-99.5体积%,优选为50-99体积%,更优选为70-98体积%。

[0143] 根据本发明的烃脱氢反应方法,所述接触的温度可以为常规选择,以足以使烃发生脱氢反应为准。一般地,所述接触可以在200-650℃的温度下进行,优选在300-600℃的温度下进行,更优选在350-550℃的温度下进行,如烃为丁烷时进一步优选在400-450℃的温度下进行。

[0144] 根据本发明的烃脱氢反应方法,所述接触优选在固定床反应器中进行。

[0145] 根据本发明的烃脱氢反应方法,所述接触的持续时间可以根据接触的温度进行选

择,如所述接触在固定床反应器中进行时,可以用进料的重时空速来表示接触的持续时间。一般地,进料气体的重时空速可以为 $1-50000\text{h}^{-1}$,优选为 $10-20000\text{h}^{-1}$,更优选为 $50-10000\text{h}^{-1}$,进一步优选为 $100-8000\text{h}^{-1}$,如 $2500-4500\text{h}^{-1}$ 。

[0146] 以下结合实施例详细说明本发明,但并不因此限制本发明的范围。

[0147] 以下制备例中,X射线光电子能谱分析在Thermo Scientific公司的配备有Thermo AdvantageV5.926软件的ESCALab250型X射线光电子能谱仪上进行测试,激发源为单色化Al K α X射线,能量为1486.6eV,功率为150W,窄扫描所用通透能为30eV,分析测试时的基础真空为 $6.5 \times 10^{-10}\text{mbar}$,电子结合能用单质碳的C1s峰(284.0eV)校正,在Thermo Advantage软件上进行数据处理,在分析模块中采用灵敏度因子法进行定量分析。样品在测试前在150℃的温度和1标准大气压于氦气气氛中干燥3小时。

[0148] 以下制备例中,热重分析在TA5000热分析仪上进行,测试条件为空气气氛,升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,温度范围为室温(25°C)至 1000°C 。样品在测试前在150℃的温度和1标准大气压于氦气气氛中干燥3小时。采用美国Micromeritics公司的ASAP2000型 N_2 物理吸附仪测定比表面积。

[0149] 以下制备例中作为原料纳米碳材料的多壁碳纳米管的性质在下表1中列出。

[0150] 表1

[0151]

编号	比表面积 (m^2/g)	氧原子含量 (wt%)	氮原子含量 (wt%)	磷原子和硫原子总 含量 (wt%)	金属原子总含 量 (wt%)	W_{500}/W_{800}
A	136	0.3	0.02	0.01	0.1	0.12
B	251	0.62	0.01	0.01	0.08	0.33
C	183	0.2	0.01	0.04	0.03	0.07
D	103	1.1	0.03	0.01	1.6	0.23
E	175	0.3	0.02	0.01	0.1	0.15

[0152] 以下实施例和对比例中,晶化母液和重排液中的硅、钛和铝元素的含量以及碱的含量采用Perkin-Elmer 3300DV型感应耦合等离子体(ICP)光谱分析仪测定。

[0153] 以下实施例和对比例中,径向压碎强度按照《石油化工分析方法》(科学出版社,1990年第一版,杨翠定等编)中记载的RIPP 25-90中规定的方法测定;孔隙率指纳米碳材料成型体中所有孔隙空间体积之和与该纳米碳材料成型体的体积的比值,也可以称为该纳米碳材料成型体的孔隙度,以百分数表示,采用压汞法(参照文献《石墨多孔材料孔隙率测定方法研究》,《润滑与密封》,2010,35(10):99-101)方法测定。

[0154] 制备例1-25用于制备含杂原子纳米碳材料。

[0155] 制备例1

[0156] (1)将20g作为原料纳米碳材料的多壁碳纳米管A(购自中国科学院成都有机化学有限公司)分散在去离子水中,分散在超声振荡条件下进行,超声振荡条件包括:频率为40kHz,时间为0.5小时。然后加入过氧化氢,混合均匀,从而得到水分散液。其中,过氧化氢以30重量%双氧水的形式提供,按原料纳米碳材料:过氧化氢: H_2O 的重量比为1:5:25的比例投料。

[0157] (2)将得到的水分散液置于带有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,于150℃的温度下,在自生压力下反应24小时。反应结束后,待高压反应釜内的温度降至室温后,打开反应釜,将反应混合物进行过滤和洗涤,并收集固体物质。将收集到的固体物质在常压(1标准大

气压,下同)、120℃的温度下干燥6小时,得到含杂原子纳米碳材料,其组成、比表面积以及 w_{500}/w_{800} 在表2中列出。

[0158] 制备例2

[0159] 将与制备例1相同的水分散液置于配备冷凝管的三口烧瓶中,将该三口烧瓶置于温度为150℃的油浴中,于常压下回流反应24小时。反应结束后,待三口烧瓶内的温度降至室温后,将反应混合物进行过滤和洗涤,并收集固体物质。将收集到的固体物质在常压、120℃的温度下干燥6小时,得到含杂原子纳米碳材料。

[0160] 制备例3

[0161] 采用与制备例1相同的方法制备含杂原子纳米碳材料,不同的是,步骤(1)中,作为原料纳米碳材料的是多壁碳纳米管B。

[0162] 制备例4

[0163] 采用与制备例1相同的方法制备含杂原子纳米碳材料,不同的是,步骤(2)中,将得到的水分散液置于带有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,于110℃的温度下,在自生压力下反应24小时。

[0164] 制备例5

[0165] 采用与制备例1相同的方法制备含杂原子纳米碳材料,不同的是,步骤(1)中,原料纳米碳材料:过氧化氢:H₂O的重量比为1:0.5:25。

[0166] 制备例6

[0167] 采用与制备例1相同的方法制备含杂原子纳米碳材料,不同的是,步骤(1)中,过氧化氢用等摩尔量的叔丁基过氧化氢代替。

[0168] 制备例7

[0169] 采用与制备例1相同的方法制备含杂原子纳米碳材料,不同的是,步骤(1)中,过氧化氢用等摩尔量的过氧化二异丙苯代替。

[0170] 制备例8

[0171] (1)将20g作为原料纳米碳材料的多壁碳纳米管C(购自中国科学院成都有机化学有限公司)分散于去离子水中,分散在超声振荡条件下进行,超声振荡条件包括:频率为60kHz,时间为1小时。然后加入过氧化氢混合均匀,从而得到水分散液。其中,过氧化氢与40重量%水溶液的形式提供,按原料纳米碳材料:过氧化氢:H₂O的重量比为1:1.5:10的比例投料。

[0172] (2)将得到的水分散液置于带有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,于200℃的温度下,在自生压力下反应8小时。反应结束后,待高压反应釜内的温度降至室温后,打开反应釜,将反应混合物进行过滤,并收集固体物质。将收集到的固体物质在常压、140℃的温度下干燥6小时,得到含杂原子纳米碳材料,其组成、比表面积以及 w_{500}/w_{800} 在表2中列出。

[0173] 制备例9

[0174] 采用与制备例8相同的方法制备含杂原子纳米碳材料,不同的是,步骤(2)中,将得到的水分散液置于带有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,于240℃的温度下,在自生压力下反应8小时。

[0175] 制备例10

[0176] 采用与制备例8相同的方法制备含杂原子纳米碳材料,不同的是,步骤(1)中,作为

原料纳米碳材料的是多壁碳纳米管D(购自山东大展纳米材料有限公司)。

[0177] 制备例11

[0178] 采用与制备例8相同的方法制备含杂原子纳米碳材料,不同的是,步骤(1)中,按原料纳米碳材料:过氧化氢:H₂O的重量比为1:0.8:10的比例投料。

[0179] 制备例12

[0180] (1)将20g作为原料纳米碳材料的多壁碳纳米管E(购自中国科学院成都有机化学有限公司)分散在去离子水中,分散在超声振荡条件下进行,超声振荡条件包括:频率为14kHz,时间为0.5小时。然后加入过氧化氢混合均匀,从而得到水分散液。其中,过氧化氢以35重量%水溶液的形式提供,按原料纳米碳材料:过氧化氢:H₂O的重量比为1:7.5:30的比例投料。

[0181] (2)将得到的水分散液置于带有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,于170℃的温度下,在自生压力下反应36小时。反应结束后,待高压反应釜内的温度降至室温后,打开反应釜,将反应混合物进行过滤和洗涤,并收集固体物质。将收集到的固体物质在常压、120℃的温度下干燥12小时后,得到含杂原子纳米碳材料,其组成、比表面积以及w₅₀₀/w₈₀₀在表2中列出。

[0182] 制备例13

[0183] (1)将20g作为原料纳米碳材料的多壁碳纳米管A分散在去离子水中,分散在超声振荡条件下进行,超声振荡条件包括:频率为14kHz,时间为0.5小时。然后加入HNO₃和过氧化氢混合均匀,从而得到水分散液。其中,HNO₃和过氧化氢分别以50重量%和30重量%水溶液的形式提供,按原料纳米碳材料:HNO₃:过氧化氢:H₂O的重量比为1:0.2:0.5:50的比例投料。

[0184] (2)将得到的水分散液置于带有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,于110℃的温度下,在自生压力下反应36小时。反应结束后,待高压反应釜内的温度降至室温后,打开反应釜,将反应混合物进行过滤和洗涤,并收集固体物质。将收集到的固体物质在常压(1标准大气压,下同)、120℃的温度下干燥12小时后,得到含杂原子纳米碳材料,其组成、比表面积以及w₅₀₀/w₈₀₀在表3中列出。

[0185] 制备例14

[0186] 将与制备例13相同的水分散液置于配备冷凝管的三口烧瓶中,将该三口烧瓶置于110℃的油浴中,在常压下回流反应36小时。反应结束后,待三口烧瓶内的温度降至室温后,将反应混合物进行过滤和洗涤,并收集固体物质。将收集到的固体物质在常压、120℃的温度下干燥6小时后,得到含杂原子纳米碳材料。

[0187] 制备例15

[0188] 采用与制备例13相同的方法制备含杂原子纳米碳材料,不同的是,步骤(1)中,作为原料纳米碳材料的是多壁碳纳米管B。

[0189] 制备例16

[0190] 采用与制备例13相同的方法制备含杂原子纳米碳材料,不同的是,步骤(2)中,将得到的水分散液置于带有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,于80℃的温度下,在自生压力下反应36小时。

[0191] 制备例17

[0192] 采用与制备例13相同的方法制备含杂原子纳米碳材料,不同的是,步骤(1)中,按原料纳米碳材料:HNO₃:过氧化氢:H₂O的重量比为1:5:0.02:15的比例投料。

[0193] 制备例18

[0194] 将20g作为原料纳米碳材料的多壁碳纳米管C分散在去离子水中,分散在超声振荡条件下进行,超声振荡条件包括:频率为90kHz,时间为2小时。然后加入HNO₃和过氧化氢混合均匀,从而得到水分散液,其中,HNO₃和过氧化氢分别以40重量%和30重量%水溶液的形式提供,按原料纳米碳材料:HNO₃:过氧化氢:H₂O的重量比为1:2:1:100的比例投料。

[0195] (2)将得到的水分散液置于带有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,于180℃的温度下,在自生压力下反应12小时。反应结束后,待高压反应釜内的温度降至室温后,打开反应釜,将反应混合物进行过滤和洗涤,并收集固体物质。将收集到的固体物质在常压、140℃的温度下干燥8小时后,得到含杂原子纳米碳材料,其组成、比表面积以及w₅₀₀/w₈₀₀在表3中列出。

[0196] 制备例19

[0197] 采用与制备例18相同的方法制备含杂原子纳米碳材料,不同的是,步骤(1)中,作为原料纳米碳材料的是多壁碳纳米管D。

[0198] 制备例20

[0199] 采用与制备例18相同的方法制备含杂原子纳米碳材料,不同的是,步骤(2)中,将得到的水分散液置于带有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,于250℃的温度下,在自生压力下反应12小时。

[0200] 制备例21

[0201] 采用与制备例18相同的方法制备含杂原子纳米碳材料,不同的是,步骤(1)中,按原料纳米碳材料:HNO₃:过氧化氢:H₂O的重量比为1:3:2:400的比例投料。

[0202] 制备例22

[0203] 采用与制备例18相同的方法制备含杂原子纳米碳材料,不同的是,步骤(1)中,过氧化氢用等摩尔量的叔丁基过氧化氢代替。

[0204] 制备例23

[0205] 采用与制备例18相同的方法制备含杂原子纳米碳材料,不同的是,步骤(1)中,过氧化氢用等摩尔量的过氧化二异丙苯代替。

[0206] 制备例24

[0207] 将与制备例23相同的水分散液置于配备冷凝管的三口烧瓶中,将该三口烧瓶置于150℃的油浴中,在常压下回流反应24小时。反应结束后,待三口烧瓶内的温度降至室温后,将反应混合物进行过滤和洗涤,并收集固体物质。将收集到的固体物质在常压、120℃的温度下干燥6小时后,得到含杂原子纳米碳材料。

[0208] 制备例25

[0209] (1)将20g作为原料纳米碳材料的多壁碳纳米管E分散在去离子水中,分散在超声振荡条件下进行,超声振荡条件包括:频率为14kHz,时间为0.5小时。然后加入HNO₃和过氧化氢混合均匀,从而得到水分散液,其中,HNO₃和过氧化氢分别以45重量%和35重量%水溶液的形式提供,按原料纳米碳材料:HNO₃:过氧化氢:H₂O的重量比为1:6:3:200的比例投料。

[0210] (2)将得到的水分散液置于带有聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,于150℃的温度

下,在自生压力下反应24小时。反应结束后,待高压反应釜内的温度降至室温后,打开反应釜,将反应混合物进行过滤和洗涤,并收集固体物质。将收集到的固体物质在常压、120℃的温度下干燥12小时后,得到含杂原子纳米碳材料,其组成、比表面积以及w₅₀₀/w₈₀₀在表3中列出。

[0211]

表 2

	组成						比表面积 (m ² /g)	w ₅₀₀ /w ₈₀₀
	O (wt%)	C (wt%)	I _O ^{1s} /I _O ^{2s}	I _C ^{1s} /I _C ^{2s}	C* (wt%)	C** (wt%)		
制备例 1	8.4	91.6	0.65	0.86	91	9	125	0.13
制备例 2	2.7	97.3	0.21	0.35	94	6	113	0.29
制备例 3	9.3	90.7	0.33	0.67	86	14	238	0.35
制备例 4	6.1	93.9	0.45	0.91	89	11	118	0.17
制备例 5	6.8	93.2	0.65	0.89	90	10	102	0.11
制备例 6	6.2	93.8	0.71	0.96	89	11	98	0.13
制备例 7	7.4	92.6	0.64	0.98	88	12	123	0.16
制备例 8	10.3	89.7	0.66	0.85	84	16	106	0.14
制备例 9	7.5	92.5	0.43	0.86	90	10	109	0.17
制备例 10	8.2	91.8	0.45	0.84	85	15	102	0.35
制备例 11	6.6	93.4	0.89	1.39	92	8	108	0.14
制备例 12	7.1	92.9	0.64	0.91	86	14	165	0.21

表 3

编号	组成											比表面积 (m ² /g)	w ₅₀₀ /w ₈₀₀
	N (wt%)	O (wt%)	C (wt%)	I _N ^{1s} /I _N ^{2s}	I _N ^{2s} /I _N ^{3s}	I _N ^{3s} /I _N ^{4s}	I _O ^{1s} /I _O ^{2s}	I _C ^{1s} /I _C ^{2s}	C* (wt%)	C** (wt%)			
制备例 13	4.3	9.7	86.0	0.35	0.62	0.03	0.62	0.51	76	24	133	0.13	
制备例 14	0.5	4.9	94.6	0.12	0.84	0.04	0.15	0.11	88	12	114	0.25	
制备例 15	2.3	8.4	89.3	0.38	0.56	0.06	0.59	0.43	74	26	230	0.38	
制备例 16	0.6	5.7	93.7	0.43	0.51	0.06	0.32	0.44	82	18	128	0.15	
制备例 17	4.8	11.6	83.6	0.42	0.54	0.04	0.23	0.38	61	39	118	0.28	
制备例 18	3.2	9.4	87.4	0.15	0.71	0.14	0.43	0.26	72	28	102	0.12	
制备例 19	2.3	7.8	89.9	0.28	0.68	0.04	0.48	0.37	79	21	98	0.34	
制备例 20	3.9	9.0	87.1	0.36	0.53	0.11	0.42	0.45	74	26	93	0.36	
制备例 21	2.5	7.9	89.6	0.22	0.69	0.09	0.44	0.32	79	21	106	0.15	
制备例 22	0.4	8.7	90.9	0.34	0.59	0.07	0.21	0.33	80	20	109	0.08	
制备例 23	0.6	8.8	90.6	0.43	0.52	0.05	0.23	0.31	79	21	102	0.06	
制备例 24	0.2	4.5	95.3	0.04	0.87	0.09	0.16	0.22	87	13	99	0.22	
制备例 25	1.7	8.7	89.6	0.19	0.74	0.07	0.42	0.38	79	21	165	0.11	

*: 以由 X 射线光电子能谱确定的 C 元素的总量为基准, 由 X 射线光电子能谱中 284.7-284.9eV 范围内的峰确定的 C 元素的含量;

** : 以由 X 射线光电子能谱确定的 C 元素的总量为基准, 由 X 射线光电子能谱中 286.0-288.8eV 范围内的峰确定的 C 元素的含量。

[0212] 实施例1-82用于说明根据本发明的纳米碳材料成型体及其制备方法。

[0213] 实施例1-82中涉及以下粘结剂源。

[0214] 硅溶胶:购自浙江宇达化工有限公司,二氧化硅含量为25重量%

[0215] 正硅酸四乙酯:购自张家港新亚化工有限公司(编号为TES)

[0216] 铝溶胶:购自山东智利达化工股份有限公司,氧化铝含量为12重量%

[0217] 异丙醇铝:购自北京德科岛金科技有限公司(编号为IPOA)

[0218] 氧化钛:购自山东正元纳米材料工程有限公司,粒径为5-10nm

[0219] 钛酸四乙酯:购自寿光市金宇化工有限责任公司(编号为TET)

[0220] (1) 钛硅分子筛的晶化母液

[0221] 按照US4410501实施例1的方法制备钛硅分子筛TS-1,并收集晶化母液。具体操作过程为:

[0222] 将455g正硅酸四乙酯置于配备有搅拌装置并且为无CO₂气氛的反应器中,然后先后加入15g钛酸四乙酯和800g浓度为25重量%的四丙基氢氧化铵水溶液。搅拌1小时后,将温度升高至80~90℃,继续搅拌5小时。然后向反应液中加入去离子水,直至反应液的总体积为1.5L。接着,将反应液转移至配备搅拌装置的高压反应釜中,在175℃、自生压力下水热晶化10天后,将得到的反应混合物过滤,收集晶化母液,将过滤得到的固体在550℃空气气氛中焙烧6小时,从而得到钛硅分子筛TS-1。

[0223] 经检测,以晶化母液的总量为基准,以SiO₂计的硅元素的含量为1.2重量%,以TiO₂计的钛元素的含量为0.04重量%,四丙基氢氧化铵的含量为3.1重量%。将该晶化母液浓缩(浓缩液编号为TS-A)至以浓缩液的总量为基准,以SiO₂计的硅元素的含量为3.6重量%,以TiO₂计的钛元素的含量为0.12重量%,四丙基氢氧化铵的含量为9.3重量%。

[0224] (2) 钛硅分子筛的晶化母液

[0225] 按照US4410501实施例2的方法制备钛硅分子筛TS-1,并收集晶化母液。具体操作过程为:

[0226] 将150g钛酸四乙酯缓慢滴加入2.5L蒸馏水中在搅拌条件下水解,得到一白色胶状的悬浮液,接着将此悬浮液冷却到5℃;然后将预先已冷却到5℃的1.8L质量浓度为30%的过氧化氢水溶液加入于其中,并在间歇搅拌的条件下在5℃保持2小时,得到一橙色澄清溶液;然后将预先已冷却到5℃的2.4L质量浓度为25%的四丙基氢氧化铵水溶液加入到橙色澄清溶液中,1小时后,加入500g SiO₂含量为40%的硅溶胶小心混合,得到的混合物在常温下放置过夜;最后于70-80℃加热搅拌6小时。将得到的混合物转移至配备搅拌装置的高压反应釜内,在175℃、自生压力下水热晶化10天后,将得到的反应混合物过滤,收集晶化母液,将过滤得到的固相在550℃空气气氛中焙烧6小时,经X射线衍射分析证实,得到钛硅分子筛TS-1。

[0227] 经检测,以晶化母液的总量为基准,以SiO₂计的硅元素的含量为2.8重量%,以TiO₂计的钛元素的含量为0.04重量%,四丙基氢氧化铵的含量为1.6重量%。将该晶化母液浓缩(浓缩液编号为TS-B)至以浓缩液的总量为基准,以SiO₂计的硅元素的含量为7重量%,以TiO₂计的钛元素的含量为0.1重量%,四丙基氢氧化铵的含量为4重量%。

[0228] (3) 钛硅分子筛的晶化母液

[0229] 按照J.Chem.Soc.Chem.Comm.,1992,589-590中所描述的方法制备钛硅分子筛Ti-Beta,固液分离时收集晶化母液。具体制备过程为:

[0230] 在室温下,将钛酸四乙酯和无定形硅胶Aerosil 200在搅拌下加入到四乙基氢氧化铵 (TEAOH) 水溶液中,然后加入适量硝酸铝,此时形成的胶液摩尔组成为 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{TEAOH}=1:12:388:6000:108$,将形成的胶液转入带聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中进行动态晶化,晶化温度为 130°C ,搅拌速度为 60rpm ,晶化时间为 3d 。冷却后,将得到的固液混合物进行离心分离,得到固体和晶化母液(编号为TS-C)。分离出的固体用水洗至 $\text{pH}=9$ 左右, 80°C 干燥 5h ,空气气氛下 580°C 焙烧 5h ,从而得到钛硅分子筛Ti-Beta。

[0231] 经检测,以晶化母液的总量为基准,以 SiO_2 计的硅元素的含量为 3.4% ,以 TiO_2 计的钛元素的含量为 0.3% ,四乙基氢氧化铵的含量为 13.1% 。

[0232] (4) 钛硅分子筛的重排液

[0233] 按照中国申请 99126289.1 的实施例9的方法获得钛硅分子筛的重排液,具体制备过程为:

[0234] 按照TS-1分子筛(克):四乙基氢氧化铵(摩尔):水(摩尔) $=100:0.25:60$ 的比例混合均匀,将混合物置于不锈钢密封反应釜中,在 175°C 和自生压力下恒温放置 3d 。冷却卸压后,进行过滤,所得滤液即为钛硅分子筛的重排液。

[0235] 经检测,以重排液的总量为基准,以 SiO_2 计的硅元素的含量为 1.1% ,以 TiO_2 计的钛元素的含量为 0.02% ,四丙基氢氧化铵的含量为 3.6% 。将重排液浓缩(浓缩液编号为TS-D)至以重排液的总量为基准,以 SiO_2 计的硅元素的含量为 4.4% ,以 TiO_2 计的钛元素的含量为 0.08% ,四丙基氢氧化铵的含量为 14.4% 。

[0236] (5) 硅铝分子筛的晶化母液

[0237] 参照US4410501实施例1的方法利用铝源异丙醇铝替代钛源钛酸四乙酯制备硅铝分子筛,并收集晶化母液。具体操作过程为:

[0238] 在无 CO_2 的气氛下,将 455g 硅酸四乙酯放置于耐热玻璃容器内,伴随搅拌加入 15g 异丙醇铝,接着加入将 800g 质量浓度为 25% 的四丙基氢氧化铵水溶液,混合 4h 后,在 $80-90^\circ\text{C}$ 加热搅拌 5h 后,将乙醇完全赶出。然后加水至 1.5L ,将得到的混合物转移至配备搅拌装置的高压反应釜内,在 175°C 、自生压力下水热晶化 10d ,将得到的反应混合物过滤,收集晶化母液。

[0239] 经检测,以晶化母液(将晶化母液编号为AS-F)的总量为基准,以 SiO_2 计的硅元素的含量为 2.3% ,以 Al_2O_3 计的铝元素的含量为 0.14% ,四丙基氢氧化铵的含量为 12.5% 。将该晶化母液浓缩(浓缩液编号为AS-E)至以浓缩液的总量为基准,以浓缩液的总量为基准,以 SiO_2 计的硅元素的含量为 8.28% ,以 Al_2O_3 计的铝元素的含量为 0.504% ,四丙基氢氧化铵的含量为 45% 。

[0240] 实施例1-49

[0241] 按照表4给出的条件,采用以下方法分别将纳米碳材料成型。

[0242] 将纳米碳材料分别与粘结剂源在环境温度(25°C)下混合均匀,将得到混合物送入条形模具中进行干燥以及可选的焙烧后,得到纳米碳材料成型体(随机选取部分成型体进行打磨,得到长度为 $3-5\text{mm}$ 的样条用于测定抗破碎强度和孔隙率,结果在表4中列出),将剩余成型体破碎后进行筛分,得到颗粒状成型体,其平均颗粒大小(粒径)在表4中列出。

[0243] 表4

[0244]

编号	纳米碳材料 ¹ 来源	粘结剂源		处理剂 ⁵ 种类 (用量)	干燥温度/ 时间 (°C/h)	焙烧温度/ 时间 (°C/h)	粒径 (μm)	抗破碎强度 (N/mm)	孔隙 率(%)							
		种类	用量 (g)													
实施例 1	制备例 1	硅溶胶 ⁴ + 氧化钛(补 充水 43g)	1.6+0.4	无	120/5+160/2 +180/8	无	80	10	22							
实施例 2	多壁碳纳米管 A							9	14							
实施例 3	制备例 1							13	20							
实施例 4	多壁碳纳米管 A			TPA ² (5.2g)				11	22							
实施例 5	制备例 1	TS-A	55	无				120/5+160/2 +180/8	无	80	13	19				
实施例 6	制备例 2											11	20			
实施例 7	制备例 3											12	23			
实施例 8	制备例 4											14	20			
实施例 9	制备例 5											13	21			
实施例 10	制备例 6											13	23			
实施例 11	制备例 7											13	20			
实施例 12	多壁碳纳米管 A											11	18			
实施例 13	多壁碳纳米管 B											10	22			
实施例 14	制备例 13				硅溶胶 ⁴ + 铝溶胶 ⁴ (补充水 6.5g)	3.15+ 0.35	无				120/5+150/4	400/2 (氮气 气氛)	100	15	19	
实施例 15	多壁碳纳米管 A		13	18												
实施例 16	制备例 13	HNO ₃ (2.8g)	3.5	HNO ₃ (2.9g)	17	20										
实施例 17	多壁碳纳米管 A					15	18									
实施例 18	制备例 13	硅溶胶 ⁴ (补充水 8g)	3.5	HNO ₃ (1.7g)	13	19										
实施例 19	多壁碳纳米管 A					10	18									
实施例 20	制备例 13	铝溶胶 ⁴	3.5	无	120/5+150/4	400/2 (氮气 气氛)	100	16	17							
实施例 21	多壁碳纳米管 A								14	18						
实施例 22	制备例 13							AS-E	40	无				17	18	
实施例 23	制备例 14														14	19
实施例 24	制备例 15														15	18
实施例 25	制备例 16														18	17
实施例 26	制备例 17														16	16
实施例 27	多壁碳纳米管 A											12	18			
实施例 28	制备例 8	TS-B	60	无							130/4+160/5	350/3 (空气 气氛)	120	14	19	
实施例 29	制备例 9														12	20
实施例 30	制备例 10								13	18						
实施例 31	制备例 11								15	21						
实施例 32	多壁碳纳米管 C								11	21						
实施例 33	制备例 18	硅溶胶 ⁴ + 铝溶胶 ⁴ (补充水 10g)	0.68+ 0.68	无	125/3+145/6	380/4 (氮气 气氛)	50	16	17							
实施例 34	制备例 19								14	18						
实施例 35	制备例 20								13	19						
实施例 36	制备例 21								13	20						
实施例 37	制备例 22								15	18						
实施例 38	制备例 23								15	19						
实施例 39	制备例 24								11	17						
实施例 40	多壁碳纳米管 C								11	16						
实施例 41	制备例 18							TEA ³ (4.9g)	19	18						
实施例 42	多壁碳纳米管 C							NaOH (1.3g)	14	19						
实施例 43	制备例 18							三乙醇胺 (5g)	17	18						
实施例 44	制备例 18								18	17						
实施例 45	制备例 12	AS-F	12.5	AS-F	120/4+155/4	320/4 (空气 气氛)	100	11	19							
实施例 46	多壁碳纳米管 E								9	18						
实施例 47	制备例 25	TS-D	74	无	150/6	350/3 (氮气 气氛)	120	17	17							
实施例 48	多壁碳纳米管 E								14	20						
实施例 49	制备例 25							叔丁基过	19	19						

[0245]

				氧化氢 (2.5g)					
--	--	--	--	---------------	--	--	--	--	--

[0246] ¹: 纳米碳材料的用量为10g²: 四丙基氢氧化铵³: 四乙基氢氧化铵⁴: 以氧化物计

[0247] ⁵: 粘结剂源中所含的处理剂之外额外添加的处理剂的种类和用量

[0248] 实施例50-78

[0249] 采用以下方法,按照表5给出的条件分别将纳米碳材料成型:

[0250] 分别将纳米碳材料与粘结剂源以及可选的处理剂混合,然后将得到的混合物置于带有聚四氟乙烯内衬的密封高压反应釜中,于自生压力下进行水热处理。待高压反应釜内的温度降至环境温度后,打开反应釜,将得到的浆液送入条形模具中进行干燥以及可选的焙烧后,得到纳米碳材料成型体(随机选取部分成型体进行打磨,得到长度为3-5mm的样条用于测定抗破碎强度和孔隙率,结果在表5中列出),将剩余成型体破碎后进行筛分,得到颗粒状成型体,其平均颗粒大小在表5中列出。

[0251] 实施例79

[0252] 与实施例50的区别在于,将纳米碳材料与粘结剂源在环境温度(25℃)混合均匀后,不进行水热处理,而是直接进行成型。

[0253] 实施例80

[0254] 与实施例50的区别在于,将纳米碳材料与粘结剂源的混合物置于三口烧瓶中,在与实施例50水热处理温度相同的温度下进行回流反应,回流反应的时间与实施例50中的水热处理时间相同,将回流反应得到的混合物送入模具中。

[0255] 实施例81

[0256] 与实施例51的区别在于,将纳米碳材料与粘结剂源在环境温度(25℃)混合均匀后,不进行水热处理,而是直接进行成型。

[0257] 实施例82

[0258] 与实施例51的区别在于,将纳米碳材料与粘结剂源的混合物置于三口烧瓶中,在与实施例51水热处理温度相同的温度下进行回流反应,回流反应的时间与实施例51中的水热处理时间相同,将回流反应得到的混合物送入模具中。

[0259] 表5

[0260]

编号	纳米碳材料来源	粘结剂源		处理剂 ⁴		水热处理温度/时间(℃/h)	干燥温度/时间(℃/h)	焙烧温度/时间(℃/h)	粒径(μm)	抗破碎强度(N/mm)	孔隙率(%)				
		种类	用量(g)	种类	用量(g)										
实施例 50	制备例 1	TS-A	30	无	0	170/6	120/4+ 145/4+ 160/2+ 180/5	无	100	13	21				
实施例 51	多壁碳纳米管 A			无	0					10	18				
实施例 52	多壁碳纳米管 B			H ₂ O ₂	8					14	19				
实施例 53	多壁碳纳米管 A	TES ⁵⁺ + TET ³	1.1+ 0.04	TPA ²	2.8					11	17				
实施例 54	制备例 1			TPA	2.8					10	18				
实施例 55	多壁碳纳米管 A			TPA+	2.8+					12	20				
实施例 56	多壁碳纳米管 A			H ₂ O ₂	8					10	17				
实施例 57	多壁碳纳米管 A	AS-F	22	H ₂ O ₂	8					160/10	125/5+ 160/5	400/2 (氮气气氛)	150	11	19
实施例 58	制备例 8			无	0									10	17
实施例 59	多壁碳纳米管 C			无	0									8	18
实施例 60	多壁碳纳米管 D														

[0261]

实施例 61	制备例 8									13	19
实施例 62	多壁碳纳米管 C			H ₂ O ₂	5					14	22
实施例 63	制备例 12	TS-D	40	无	0	150/12	135/4+ 165/6	450/4 (氮气 气氛)	500	15	20
实施例 64	多壁碳纳米管 E			H ₂ O ₂	4					13	23
实施例 65	制备例 13			HNO ₃	1					16	20
实施例 66	制备例 13	TES ³ (补充水 10g)	2.5	HNO ₃	1	140/10	120/6+ 170/5	300/4 (空气 气氛)	360	22	17
实施例 67	多壁碳纳米管 A			叔丁基过氧化氢	1.9					25	19
实施例 68	制备例 13			无	0					20	20
实施例 69	多壁碳纳米管 A			无	0					18	21
实施例 70	制备例 18	TES ³ IPOA ³	0.7+ 2.8	无	0	155/10	160/8	400/2 (氮气 气氛)	450	13	20
实施例 71	制备例 18			无	0					22	16
实施例 72	多壁碳纳米管 C			HNO ₃	4					20	19
实施例 73				H ₂ O ₂	5					23	17
实施例 74				HNO ₃ + H ₂ O ₂	4+5					22	19
实施例 75	制备例 25	TS-C	40	无	0	155/9	125/8	350/3 (氮气 气氛)	280	24	18
实施例 76	多壁碳纳米管 E			H ₂ O ₂	7					16	21
实施例 77	制备例 1			无	0					14	17
实施例 78	多壁碳纳米管 A	TS-A	30	无	0	/	120/4+ 145/4+ 160/2+ 180/5	无	100	19	19
实施例 79	制备例 1			无	0					12	19
实施例 80	多壁碳纳米管 A			无	0					11	20
实施例 81	多壁碳纳米管 A			无	0					13	19
实施例 82	多壁碳纳米管 A									12	18

[0262] ¹: 纳米碳材料的用量为10g²; 四丙基氢氧化铵³: 以氧化物计[0263] ⁴: 粘结剂源中所含的处理剂之外额外添加的处理剂的种类和用量

[0264] 测试实施例1-82

[0265] 采用以下方法依次测试实施例1-82制备的催化剂的催化性能。

[0266] 分别将0.2g实施例1-82制备的颗粒状成型体作为催化剂装填在通用型固定床微型石英管反应器中, 微型石英管反应器两端封有石英砂, 在0MPa(表压)和450℃条件下, 将含有正丁烷和氧气的气体(正丁烷的浓度为1.98体积%, 正丁烷和氧气摩尔比0.5:1, 余量为作为载气的氮气)以3500h⁻¹的重时空速通入反应器中进行反应, 连续监测从反应器中输出的反应混合物的组成, 并计算正丁烷转化率和总烯烃选择性, 反应3小时和24小时的结果在表6中列出。

[0267] 测试对比例1-5

[0268] 采用与测试实施例1-82相同的方法依次测试多壁碳纳米管A、B、C、D和E的催化性能。

[0269] 表6

[0270]

编号	催化剂编号	反应时间 (h)	正丁烷转化率 (wt%)	总烯烃选择性 (wt%)
测试实施例 1	实施例 1	3	30	34
		24	27	31
测试实施例 2	实施例 2	3	23	22
		24	21	20
测试实施例 3	实施例 3	3	32	36
		24	28	32
测试实施例 4	实施例 4	3	25	24
		24	23	22
测试实施例 5	实施例 5	3	32	37

[0271]

		24	29	34
测试实施例 6	实施例 6	3	23	24
		24	20	21
测试实施例 7	实施例 7	3	30	35
		24	27	31
测试实施例 8	实施例 8	3	31	34
		24	28	30
测试实施例 9	实施例 9	3	32	33
		24	29	29
测试实施例 10	实施例 10	3	31	36
		24	29	33
测试实施例 11	实施例 11	3	32	35
		24	30	33
测试实施例 12	实施例 12	3	26	27
		24	24	25
测试实施例 13	实施例 13	3	24	23
		24	21	20
测试实施例 14	实施例 14	3	40	36
		24	36	32
测试实施例 15	实施例 15	3	29	20
		24	26	18
测试实施例 16	实施例 16	3	42	39
		24	39	36
测试实施例 17	实施例 17	3	31	23
		24	29	21
测试实施例 18	实施例 18	3	36	39
		24	32	35
测试实施例 19	实施例 19	3	34	35
		24	31	32
测试实施例 20	实施例 20	3	42	31
		24	37	28
测试实施例 21	实施例 21	3	30	18
		24	27	16
测试实施例 22	实施例 22	3	46	34
		24	43	31
测试实施例 23	实施例 23	3	27	23
		24	23	20
测试实施例 24	实施例 24	3	44	30
		24	39	27
测试实施例 25	实施例 25	3	43	29
		24	38	26
测试实施例 26	实施例 26	3	44	31
		24	40	28
测试实施例 27	实施例 27	3	31	24
		24	28	21
测试实施例 28	实施例 28	3	34	38
		24	32	35
测试实施例 29	实施例 29	3	33	34

[0272]

29		24	29	30
测试实施例 30	实施例 30	3	32	36
		24	28	32
测试实施例 31	实施例 31	3	32	35
		24	29	31
测试实施例 32	实施例 32	3	25	28
		24	23	26
测试实施例 33	实施例 33	3	43	32
		24	38	29
测试实施例 34	实施例 34	3	42	30
		24	37	27
测试实施例 35	实施例 35	3	40	31
		24	36	28
测试实施例 36	实施例 36	3	41	30
		24	37	27
测试实施例 37	实施例 37	3	42	33
		24	39	31
测试实施例 38	实施例 38	3	43	31
		24	40	29
测试实施例 39	实施例 39	3	23	24
		24	20	21
测试实施例 40	实施例 40	3	28	21
		24	25	19
测试实施例 41	实施例 41	3	42	37
		24	39	34
测试实施例 42	实施例 42	3	29	25
		24	27	23
测试实施例 43	实施例 43	3	41	34
		24	36	30
测试实施例 44	实施例 44	3	43	33
		24	39	30
测试实施例 45	实施例 45	3	44	35
		24	40	33
测试实施例 46	实施例 46	3	29	25
		24	27	23
测试实施例 47	实施例 47	3	31	44
		24	28	40
测试实施例 48	实施例 48	3	25	27
		24	23	25
测试实施例 49	实施例 49	3	34	46
		24	31	43
测试实施例 50	实施例 50	3	35	39
		24	33	37
测试实施例 51	实施例 51	3	33	36
		24	31	34
测试实施例 52	实施例 52	3	36	40
		24	34	38

[0273]

测试实施例 53	实施例 53	3	33	37
		24	30	34
测试实施例 54	实施例 54	3	34	35
		24	32	32
测试实施例 55	实施例 55	3	29	28
		24	27	26
测试实施例 56	实施例 56	3	34	34
		24	32	31
测试实施例 57	实施例 57	3	32	31
		24	30	28
测试实施例 58	实施例 58	3	42	36
		24	40	34
测试实施例 59	实施例 59	3	36	32
		24	34	30
测试实施例 60	实施例 60	3	33	30
		24	30	28
测试实施例 61	实施例 61	3	43	39
		24	41	37
测试实施例 62	实施例 62	3	41	37
		24	39	35
测试实施例 63	实施例 63	3	34	40
		24	32	38
测试实施例 64	实施例 64	3	31	35
		24	29	33
测试实施例 65	实施例 65	3	35	39
		24	33	37
测试实施例 66	实施例 66	3	34	45
		24	32	42
测试实施例 67	实施例 67	3	32	44
		24	30	41
测试实施例 68	实施例 68	3	35	41
		24	33	38
测试实施例 69	实施例 69	3	32	44
		24	29	40
测试实施例 70	实施例 70	3	30	35
		24	27	32
测试实施例 71	实施例 71	3	48	35
		24	44	32
测试实施例 72	实施例 72	3	36	30
		24	33	27
测试实施例 73	实施例 73	3	45	33
		24	42	31
测试实施例 74	实施例 74	3	39	36
		24	36	33
测试实施例 75	实施例 75	3	47	38
		24	43	35
测试实施例 76	实施例 76	3	36	49

[0274]

76		24	34	47
测试实施例 77	实施例 77	3	33	35
		24	31	33
测试实施例 78	实施例 78	3	37	50
		24	35	47
测试实施例 79	实施例 79	3	30	33
		24	27	30
测试实施例 80	实施例 80	3	29	34
		24	26	30
测试实施例 81	实施例 81	3	23	21
		24	21	19
测试实施例 82	实施例 82	3	23	22
		24	20	19
测试对比例 1	多壁碳纳米管 A	3	18	19
		24	17	18
测试对比例 2	多壁碳纳米管 B	3	14	15
		24	12	12
测试对比例 3	多壁碳纳米管 C	3	18	17
		24	16	15
测试对比例 4	多壁碳纳米管 D	3	14	15
		24	12	13
测试对比例 5	多壁碳纳米管 E	3	18	19
		24	17	17

[0275] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本发明的保护范围。另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合,为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。