



NORGE

CORRECTED FRONT PAGE/KORRIGERT FORSIDE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **304660**

(13) B1

(51) Int Cl<sup>6</sup> D 01 F 9/127

Patentstyret

|                   |            |                                      |                            |
|-------------------|------------|--------------------------------------|----------------------------|
| (21) Søknadsnr    | 19893803   | (86) Int. inng. dag og søknadsnummer | 28.01.1989, PCT/US89/00322 |
| (22) Inng. dag    | 25.09.1989 | (85) Videreføringsdag                | 25.09.1989                 |
| (24) Løpedag      | 28.01.1989 | (30) Prioritet                       | 28.01.1988, US, 149573     |
| (41) Alm. tilgj.  | 25.09.1989 |                                      |                            |
| (45) Meddelt dato | 25.01.1999 |                                      |                            |

|                  |                                                                                                                                                                                                              |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (73) Patenthaver | Hyperion Catalysis International, 128 Spring Street, Lexington, MA 02173, US                                                                                                                                 |
| (72) Oppfinner   | Carl E. Snyder, Silver Lake, OH, US<br>W. Harry Mandeville, Lynnfield, MA, US<br>Howard G. Tennent, Kennet Square, PA, US<br>Larry K. Truesdale, North Andover, MA, US<br>James J. Barber, Arlington, MA, US |
| (74) Fullmektig  | Jan E. Helgerud, Bryns Patentkontor AS, 0106 Oslo                                                                                                                                                            |

(54) Benevnelse      **Fremgangsmåte for fremstilling av et volum av karbonfibriller**

(56) Anførte publikasjoner      JP A 57-117622, JP A 59-152299, US 4663230

(57) Sammendrag

Et volum av karbonfibriller som inkluderer en multiplisitet av fibriller med en morfologi bestående av vermikulære rør som er frie for et kontinuerlig termisk karbontoppbelegg og har grafittsjikt som i det vesentlige er parallelle med fibrillaksen.

Det beskrives en fremgangsmåte for fremstilling av slike fibriller.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av et volum av karbonfibriller.

5 Nærmere bestemt angår oppfinnelsen en fremgangsmåte for fremstilling av et volum av karbonfibriller omfattende at en metallkatalysator bringes i kontakt med en karbonholdig gass i en reaktor ved en temperatur i området 400 til 850°C, idet fibrillene har en morfologi bestående av vermikulære rør frie for et kontinuerlig, termisk karbonoverbelegg og har 10 grafittiske sjikt, der lengden av projeksjonen av de grafittiske sjikt på fibrillaksen forløper langs aksens i en lengde av minst to fibrilldiametere.

Karbonavsetninger inntreffer generelt i tre hovedformer, nemlig 15 amorft, som plater eller vermikulært. Karbonfibriller er vermikulære karbonavsetninger med diametre på under 500 nm. Disse fibriller eksisterer i et antall former inkludert filamenter (fast kjerne) og rør (hul kjerne) og er fremstilt ved katalytisk dekomponering på metalloverflater av forskjellige karbonholdige gasser. 20

Tennent beskriver i US-PS 4 663 230 karbonfibriller som er frie for et kontinuerlig termisk karbonbelegg og som har flere grafittiske yttersjikt som i det vesentlige er parallele med fibrillaksen. De fremstilles ved kontakt mellom en 25 karbonholdig gass og en jern-, kobolt- eller nikkelholdig katalysator ved en temperatur mellom 850 og 1200°C.

Foreliggende oppfinnelse angår fremstilling av karbonfibriller av den generelle type som er beskrevet av Tennent i 30 US-PS 4 663 230. Den overveiende morfologi langs lengden av en individuell karbonfibrill er den til et vermikulært rør som er fritt for kontinuerlig termisk karbon (pyrolytisk avsatt karbon som oppstår ved termisk krakking av gassråstoffet som benyttes for å fremstille fibrillene) toppsjikt 35 og har grafittiske sjikt som i det vesentlige er parallele med fibrillaksen. Det totale overflateareal som dekkes av det

termiske dekk sjikt er fortrinnsvis mindre enn 50%, helst 25% og aller helst mindre enn 5% og lengden av projeksjonen av grafittsjiktene på fibrillaksen strekker seg langs aksene i en avstand av minst to (fortrinnsvis minst fem eller flere) fibrilldiametre. I et slikt volum av karbonfibriller har fortrinnsvis en brukbar mengde av fibrillene (bestemt av den spesielle tilsiktede anvendelse) den ovenfor beskrevne morfologi. Også foretrukket er fibrillvolumer hvori minst 10% av fibrillene (minst 50% og aller helst minst 75%) har den ovenfor beskrevne morfologi.

I henhold til dette angår foreliggende oppfinnelse en fremgangsmåte av den innledningsvis nevnte art og denne fremgangsmåte karakteriseres ved at det benyttes en metallkatalysator omfattende jern og minst et element valgt fra gruppen omfattende V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, lantanider eller blandinger derav.

Fibrillene fremstilles ved kontakt mellom en metallkatalysator og en karbonholdig gass i en reaktor under reaksjonsbetingelser som inkluderer en temperatur tilstrekkelig til å gi fibrillene med den ovenfor beskrevne morfologi. Foretrukne reaksjonstemperaturer er 400 til 850°C, fortrinnsvis 600 til 750°C. Fibrillene fremstilles fortrinnsvis kontinuerlig ved å bringe reaktoren til reaksjonstemperatur, tilsetning av metallkatalysatorpartikler og derefter kontinuerlig å bringe katalysatoren i kontakt med den karbonholdige gass. Eksempler på egnede gasser er alifatiske hydrokarboner som etylen, propylen, propan og metan; karbonmonoksyd; aromatiske hydrokarboner som benzen, naftalen og toluen; og oksygenerte hydrokarboner. Fibrillene dyrkes fortrinnsvis gjennom volumet av reaktoren (i motsetning til å være begrenset til reaktorveggene) idet vekt:vekt-forholdet av fibriller:metallinnhold i katalysatoren fortrinnsvis ligger fra 1:1000 til 1000:1.

Katalysatorene er ikke-vandige, (det vil si at de fremstilles ved bruk av ikke-vandige oppløsningsmidler) og inneholder

jern og fortrinnsvis minst et element valgt blant gruppe V som vanadium, gruppe VI som molybden, wolfram eller krom, gruppe VII som mangan eller lanthanidene som cerium. Ikke-vandige katalysatorer er foretrukket fordi de gir god  
5 reproduserbarhet og ikke krever omhyggelig kontroll av pH-verdien eller katalysatorens termiske historie. Katalysatoren som fortrinnsvis foreligger i form av metallpartikler kan avsettes på en bærer, for eksempel aluminiumoksyd (fortrinnsvis "fumed" aluminiumoksyd). Disse katalysatorer er brukbare  
10 for fremstilling av karbonfibriller generelt så vel som fibriller av den type som er beskrevet av Tennent. Fortrinnsvis er krominnholdet i katalysatoren mindre enn 8 vekt-%.

Karbonfibriller som fremstilles på denne måte har et  
15 lengde:diameter-forhold på minst 5, fortrinnsvis minst 100. Mer foretrukket er fibriller hvis lengde:diameter-forhold er minst 1000. Veggtykkelsen for fibrillene er ca. 0,1 til 0,4 ganger fibrillens eksterne diameter.

20 Den eksterne diameter for fibrillene er fortrinnsvis mellom 3,5 og 75 nm. Uttrykkene ved fibrilldiameterfordeling er en brukbar mengde fibriller (bestemt ved den spesielle til-siktede anvendelse) med den ønskede morfologi av diametre innen et på forhånd bestemt område, fortrinnsvis 3,5 til 75  
25 nm. Fortrinnsvis har minst 10%, helst 50% og aller helst fortrinnsvis 75% av fibrillene diametre som faller innenfor dette området. Ved anvendelser der høystyrkefibriller er nødvendige (for eksempel der fibrillene benyttes som armeringer) varierer fortrinnsvis den eksterne fibrill-diameter ikke med mer enn 15% over en lengde på minst 3  
30 fibrilldiametre (fortrinnsvis minst 10 diametre og helst minst 25 diametre).

Oppfinnelsen tilveiebringer karbonfibriller med en morfologi  
35 og en mikrostruktur (i det vesentlige parallelle grafittiske sjikt, høye lengde:diameter-forhold, mangel på kontinuerlig termisk karbontoppbelegg) som gir gode mekaniske egenskaper,

for eksempel strekkstyrke. De relativt lave temperaturer som benyttes, koblet med evnen til å benytte hele reaktorvolumet, gjør prosessen økonomisk og effektiv.

5      Fibrillene er brukbare for et antall anvendelser. For eksempel kan de benyttes som armeringer i fiberforsterkede komposittstrukturer eller hybride komposittstrukturer (kompositter inneholdende armeringer som kontinuerlige fibre i tillegg til fibriller). Komposittene kan videre inneholde  
10      fyllstoffer som sot og siliciumdioksyd, alene eller i kombinasjon med hverandre. Eksempler på armerbare matriksmaterialer er uorganiske og organiske polymerer, keramer som Portland-sement, karbon og videre metaller som bly eller kobber. Når matriksen er en organisk polymer, kan den være  
15      en termoherdet harpiks som epoksy-, bismaleimid-, polyimid- eller polyesterharpiks; en termoplastisk harpiks; eller en reaksjonssprøytetøpt harpiks. Fibrillene kan også benyttes for å forsterke kontinuerlige fibre. Eksempler på kontinuerlige fibre som kan forsterkes eller inkluderes i hybridkompositter er aramid-, karbon- og glassfibre, alene eller i  
20      kombinasjon med hverandre. De kontinuerlige fibre kan være vevede, strikket, krympet eller rette.

Komposittene kan foreligge i mange former inkludert skum og  
25      filmer og finner anvendelse for eksempel som strålingsabsorberende materialer (for eksempel radar- eller synlig stråling), adhesiver eller som friksjonsmaterialer for clutcher og bremses. Spesielt foretrukket er fibrillarmerte kompositter der matriksen er en elastomer, for eksempel  
30      styrenbutadiengummi, cis-1,4-polybutadien eller naturlig gummi; slike elastomerbaserte kompositter kan videre inneholde fyllstoffer som sot og silisiumdioksyd, alene eller i kombinasjon. Disse kompositter (med eller uten sot eller silisiumdioksydfyllstoffer) er brukbare når de er formet i  
35      form av et dekk; fibrillene tillater at mer olje kan tilsettes til dekket.

I tillegg til armeringene kan fibrillene kombineres med et matriksmateriale for å gi kompositter med øket termisk og elektrisk konduktivitet og forbedrede optiske egenskaper. Videre kan fibrillene benyttes for å øke overflatearealet av dobbeltplatekapasitorplater eller -elektroder. De kan også omdannes til en matte (for eksempel et papir eller en bundet non-woven tekstil), og benyttes som filter, isolasjon (for eksempel for å absorbere varme eller lyd), armering eller adheert til overflaten av sot for å gi "fuzzy"-sot. Videre kan fibrillene benyttes som adsorpsjonsmiddel, for eksempel for kromatografisk separering.

Det er også oppdaget at komposittene forsterket med et volum av karbonfibriller som er vermikulære rør med diametre mindre enn 500 nm kan fremstilles der mengden av fibrillvolumet i komposittmaterialet er betydelig mindre (for eksempel mindre enn 50, fortrinnsvis mindre enn 25 og helst mindre 10 deler) sammenlignet med andre typer forsterkninger som, overraskende, gir gode mekaniske egenskaper (for eksempel modul og rivestyrke) på tross av den lave mengde armering. Fortrinnsvis er fibrillene frie for kontinuerlig termisk toppbelegg og har grafittiske sjikt som i det vesentlige er parallelle med fibrillaksen som beskrevet ovenfor.

Andre trekk og fordeler ved oppfinnelsen vil fremgå av den følgende beskrivelse av foretrukne utførelsesformer og fra kravene.

Oppfinnelsen skal illustreres også under henvisning til tegningene, der:

Figur 1 er et planriss av en del av en fibrill ifølge oppfinnelsen; og

Figur 2 er et planriss av en del av en fibrill uten i det vesentlige parallelle grafittiske sjikt.

35

Fremstillingen av karbonfibriller er beskrevet ved hjelp av de følgende eksempler.

Eksempel 1

Karbonfibriller fremstilles ved tilmatning, enten ved tyngdekraften eller gassinjeksjon (for eksempel ved bruk av en inertgass) av metallholdige katalysatorpartikler til en strøm av karbonholdig gass i en vertikal rørreaktor ved ca. 530 til 850°C; katalysatorpartiklene kan også dannes in situ ved dekomponering av en forløperforbindelse, for eksempel ferrocen. Reaktoren inkluderer et kvartsrør utstyrt med en indre kvartsullplugg for å motta katalysatorpartiklene og et termopar for å overvåke reaktortemperaturen. Innløpsåpningene gjennom hvilke katalysator, reaktantgass og spylegass, for eksempel argon, tilsettes, er også tilveiebragt, så vel som en utløpsåpning for lufting av reaktoren.

Egnede karbonholdige gasser er mettede hydrokarboner som metan, etan, propan, butan, heksan og cykloheksan; umettede hydrokarboner som etylen, propylen, benzen og toluen; oksygenerte hydrokarboner som aceton, metanol og tetrahydrofuran; og karbonmonoksyd. De foretrukne gasser er etylen og propan. Fortrinnsvis tilsettes også hydrogengass. Karakteristisk ligger forholdet karbonholdig gass:hydrogengass i området 1:20 til 20:1. Foretrukne katalysatorer er jern-, molybden-jern-, krom-jern-, cerium-jern- og mangan-jernpartikler avsatt på dampet siliciumdioksyd.

For å dyrke fibrillene blir reaktorrøret oppvarmet til 550 til 850°C, mens de spyles med for eksempel argon. Når røret nærmer seg temperaturen (målt ved hjelp av termopar) startes strømmen av hydrogen og karbonholdig gass. For et 2,5 cm rør er en hydrogenstrømningshastighet på ca. 100 ml/minutt og en karbonholdig gasstrømningshastighet på ca. 200 ml/minutt, egnet. Røret spyles med reaktantgassene i minst 5 minutter ved denne hastighet, hvorefter katalysatoren faller mot kvartsullpluggen. Reaktantgassene tillates så å reagere med katalysatoren ut gjennom reaktorvolumet (karakteristisk mellom ½ og 1 time). Etter at reaksjonsperioden er over blir

strømmen av reaktantgasser stanset og reaktoren tillatt avkjøling til romtemperatur under spyling med en karbonfri gass som argon. Fibrillene høstes så fra røret og veies.

Karakteristisk er fibrillutbytteforholdet minst 30 ganger  
5 jerninnholdet i katalysatoren.

Den ovenfor beskrevne prosedyre gir et volum av karbonfibriller hvori en brukbar mengde (fortrinnsvis minst 10%, helst minst 50% og aller helst minst 75%) av fibrillene har  
10 de følgende morfologiske trekk: De er vermikulære grafitt-rør med diameter i området 3,5 til 75 nm med lengder innen området minst 5 til mer enn 1000 ganger diameteren. Grafitt-sjiktene som utgjør de vermikulære rør er i det vesentlige  
15 parallelle med fibrillaksen som beskrevet i større detalj nedenfor. Fibrillene er også frie for kontinuerlige termiske karbontoppsjikt.

Figur 1 viser en karbonfibrill 10 fremstilt som beskrevet ovenfor. Fibrillen 10 inneholder et hult kjerneområde 14  
20 omgitt av grafittsjikt 12 som i det vesentlige er parallelle med fibrillaksen 16.

Et trekk ved utstrakt parallellisme er at projeksjonen 18 av et representativt grafittsjikt 13 strekker seg en relativt  
25 lang avstand uttrykt ved den ytre diameter 20 for fibrillen 10 (for eksempel minst 2 fibrilldiameter og fortrinnsvis minst 5 slike). Dette er i motsetning til fibrillen 20 som vises i figur 2. Der er projeksjonen 28 på fibrillaksen 26 av et grafittsjikt 22 som omgir en hul kjerne 20 betydelig  
30 kortere enn fibrilldiameteren 30. Denne korte projeksjon gir grunn til den fiskebenlignende morfologi som vises i figur 2 i stedet for den i det vesentlige parallelle morfologi som vises i figur 1.

35 Fibrillen 10 som vises i figur 1 er også fri for et kontinuerlig termisk karbontoppbelegg. Slike toppbelegg består generelt av pyrolytisk avsatt karbon som stammer fra den

termiske krakking av gassråstoffet som benyttes for å fremstille fibrillene. Fortrinnsvis er det totale overflatearealet som dekkes av det termiske toppsjikt mindre enn 50% (helst mindre enn 25% og aller helst mindre enn 5%).

5

### Eksempel 2

Til en 3 liters rundkolbe ble det satt 80,08 g "Degussa"-dampet aluminiumdioksyd og 285 ml metanol. Blandingen ble omrørt for å gi en tykk pasta før en oppløsning av 78,26 g  
10 (0,194 mol) jern(III)nitratnonahydrat og 4,00 g (0,0123 mol molybden(VI)oksyd-bis(2,4-pentandionat) i 300 ml metanol (Fe:Mo-atomforhold 94:6) ble tilsatt langsomt. Den tykke pasta som var samlet på sidene av kolben ble vasket ned med 65 ml ytterligere metanol og blandingen ble omrørt i en time  
15 før husvakuum (28 tommer Hg) ble lagt på under omrøring over natt. Det purpurfarvede faststoff ble anbragt i en vakuumovn ved 100°C og 28 tommer Hg) i 29 timer. Det ble oppnådd til sammen 110,7 g katalysator. Katalysatoren ble oppmalt og ført gjennom en 80 mesh sikt før bruk. Analyse av katalysatoren  
20 indikerte 9,43% jern og 0,99% molybden.

En vertikal ovn inneholdende et 2,5 cm kvartsrør med en indre kvartsullplugg og termopar ble bragt i likevekt ved 650°C under en nedoverstrøm på 100 ml/minutt hydrogen og 200  
25 ml/minutt etylen. Til røret og på kvartsullpluggen ble det satt 0,1044 g av den ovenfor beskrevne katalysator. Etter 30 minutter ble etylenstrømmen stanset og ovnen tillatt avkjøling til nær romtemperatur. Til sammen 1,2434 g fibriller ble samlet for et utbytteforhold på 126 ganger  
30 jerninnholdet i katalysatoren.

### Eksempel 3

En katalysatorprøve fra eksempel 2 på 1,6371 g ble anbragt i en horisontal ovn under argon og ble oppvarmet til 300°C.  
35 Etter 30 minutter ved denne temperatur ble ovnen tettet og 1,4460 g katalysator ble gjenvunnet, dette tilsvarte 12 vekt-

% tap. Dette skulle gi tilbake 11,1% jern og 1,2% molybden i katalysatoren.

En vertikal rørovn inneholdende et 2,5 cm kvartsrør med en indre kvartsullplugg og termopar ble bragt til likevekt ved 650°C under en 100 ml/minutt nedoverstrøm av hydrogen og en 200 ml/minutt strøm av etylen. Til det varme rør ble det satt 0,1029 g av den ovenfor beskrevne katalysator. Etter 30 minutter ble etylenstrømmen stanset og ovnen tillatt avkjøling til nær romtemperatur. Tilsammen 1,3705 g av fibrillene ble isolert for et utbytte, basert på teoretisk jerninnhold, på 120 ganger jerninnholdet.

#### Eksempel 4

Den vertikale rørovn som beskrevet i eksempel 2 ble ekvilibrert ved 700°C under strømmen av 100 ml/minutt hydrogen og 200 ml/minutt propan. På kvartsullpluggen ble det bragt 0,1041 g katalysator fra eksempel 2. Etter 30 minutter ble brenngassene stanset og produktet avkjølt under argon. Tilsammen 0,3993 g fibriller ble isolert for et utbytte på 41 ganger katalysatorjerninnholdet.

#### Eksempel 5

Prosedyren fra eksempel 4 ble fulgt ved 650°C ved bruk av 0,1004 g katalysator fra eksempel 2. Tilsammen 0,3179 g fibriller ble høstet for et utbytte på 34 ganger jerninnholdet i katalysatoren.

#### Eksempel 6

Til en rundkolbe ble det satt 4,25 g Degussa-dampet aluminiumoksyd og 300 ml metanol. Blandingen ble mekanisk omrørt mens en oppløsning av 4,33 g (10,7 mmol) jern(III)-nitratnonahydrat og 0,51 g (1,56 mmol) molybden(VI)oksyd-bis(2,4-pentandionat) i 50 ml metanol langsomt ble tilsatt. Blandingen ble omrørt i en time før oppløsningsmidlet ble fjernet ved hjelp av en rotasjonsfordamper. Det resulterende fuktige faststoff ble vakuumtørket ved 105°C og 28 tommer Hg

i 18 timer. Den resulterende katalysator ble malt opp og ført gjennom en 80 mesh sikt. Tilsammen 5,10 g katalysator ble oppnådd. Analyse av katalysatoren antydte 9,04% jern og 2,18% molybden.

5 Fibrillene ble fremstilt ved å følge fremgangsmåten i eksempel 2 ved 650°C under anvendelse av 0,0936 g av den ovenfor angitte katalysator. Til sammen 0,9487 g av fibrillene ble isolert for et utbytte på 126 ganger jerninnholdet på vektbasis.

#### Eksempel 7

15 Til en rundkolbe ble det satt 3,80 g Degussa-dampet aluminiumoksyd og 30 ml metanol. Blandingen ble omrørt mekanisk mens en oppløsning av 4,33 g (10,7 mmol) jern(III)nitratnonahydrat og 2,04 g (6,25 mmol) molybden(VI)oksyd-bis(2,4-pentandionat) i 100 ml oppløsningsmiddel ble tilsatt og oppløsningsmidlet fjernet ved 105°C og 28 tommer Hg i 17 timer. Den tørkede katalysator ble siktet på en 80 mesh sikt og man oppnådde 6,10 g pulver. Analyse av katalysatoren antydte 8,61 vekt-% jern og 8,13 vekt-% molybden.

25 Fibriller ble fremstilt ved å følge prosedyren fra eksempel 2 ved 650°C ved bruk av 0,1000 g av den ovenfor angitte katalysator. Tilsammen 0,8816 g fibriller ble isolert for et utbytte på 102 ganger jerninnholdet på vektbasis.

#### Eksempel 8

30 Fremgangsmåten fra eksempel 7 ble fulgt ved 700°C ved bruk av metan og 0,1016 g katalysator. Tilsammen 0,0717 g fibriller ble isolert for et utbytte på 8,2 ganger jerninnholdet i katalysatoren.

#### Eksempel 9

35 I en 500 ml rundkolbe ble det satt 4,37 g Degussa-dampet aluminiumoksyd og 28 ml metanol. Til den omrørte blanding ble det satt en oppløsning av 4,33 g (10,7 mmol) jern(III)-

nitratnonahydrat og 0,46 g (1,32 mmol) kromacetylacetonat i 75 ml metanol. Blandingen ble omrørt i en time før den ble tørket i 18 timer ved 105°C og 28 tommer Hg. Katalysatoren ble malt og siktet over en 80 mesh sikt for å gi 5,57 g pulver. Det teoretiske metallinnhold var 11,9 vekt-% jern og 1,4 vekt-% krom.

Fibriller ble fremstilt ved å følge prosedyren fra eksempel 2 ved 650°C ved bruk av 0,0976 g av den ovenfor angitte katalysator. Tilsammen 0,9487 g fibriller ble isolert med et utbytte på 82 ganger det teoretiske jerninnhold.

#### Eksempel 10

Til en 500 ml rundkolbe ble det satt 4,40 g Degussa-dampet aluminiumoksyd og 35 ml metanol. Til den tykke pasta ble det satt 4,32 g (10,7 mmol) jern(III)nitratnonahydrat i 35 ml metanol. Blandingen ble omrørt i 45 minutter før faststoffet ble tørket ved 95°C og 28 tommer Hg i 18 timer. Katalysatoren ble oppmalt og siktet på en 80 mesh sikt.

Fibriller ble fremstilt ved å følge prosedyren i eksempel 2 ved 650°C under anvendelse av 0,0930 g av den ovenfor angitte katalysator. Til sammen 0,4890 g fibriller ble isolert for et utbytte på 46 ganger det teoretiske jerninnhold.

#### Eksempel 11

Til en rundkolbe ble det satt 4,33 g Degussa-dampet aluminiumoksyd i 30 ml metanol. Til den omrørte pasta ble det satt en oppløsning av 4,33 g (10,7 mmol) jern(III)nitratnonahydrat og 0,42 g (1,19 mmol) jern(III)acetylacetonat i 50 ml metanol. Blandingen ble omrørt i 75 minutter før tørking ved 105°C og 28 tommer Hg i 17 timer. Faststoffet ble oppmalt og siktet på en 80 mesh sikt og ga 5,87 g katalysator. Analyse viste 13,79% jern til stede i katalysatoren.

Fibriller ble fremstilt ved å følge prosedyren fra eksempel 2 ved 650°C ved bruk av 0,0939 g av den ovenfor angitte

katalysator for derved å gi 0,3962 g fibriller. Dette tilsvarer 31 ganger det teoretiske jerninnhold i katalysatoren.

5     Eksempel 12

Til en rundkolbe ble det satt 4,33 g Degussa-dampet aluminiumoksyd i 20 ml vann fulgt av en oppløsning av 4,33 g (10,7 mmol) jern(III)nitratonahydrat og 0,17 g (0,138 mmol) ammoniummolybdat i 40 ml vann. Blandingen ble mekanisk omrørt i en time. Vannet ble fjernet ved redusert trykk og 40°C over natten. Slutt tørkingen ble gjennomført ved 140°C og 26 mm Hg i 21 timer og man oppnådde 5,57 g faststoff. Analyse av katalysatoren viste 9,87% jern og 1,45% tilstedeværende molybden.

15    Fibriller ble fremstilt ved å følge prosedyren i eksempel 2 ved 650°C under anvendelse av 0,0794 g katalysator for derved å oppnå 0,8656 g fibriller. Dette tilsvarer 111 ganger jerninnholdet i katalysatoren.

20    Eksempel 13

Til en rundkolbe inneholdende 4,33 g Degussa-dampet aluminiumoksyd og 30 ml metanol ble det satt en oppløsning av 4,33 g (10,7 mmol) jern(III)nitratonahydrat og 0,16 g (0,368 mmol) ceriumnitrat i 50 ml metanol. Ytterligere 20 ml metanol ble benyttet for å vaske alle saltene inn i kolben. Blandingen ble omrørt i en time før oppløsningsmidlet ble fjernet under redusert trykk. Faststoffet ble tørket ved 130°C og 27 mm Hg i 4 timer og man oppnådde 5,32 g katalysator. Analyse av faststoffet antydte 9,40% jern og 0,89% cerium til stede.

30    Fibriller ble fremstilt ved å følge prosedyren i eksempel 2 ved 650°C under anvendelse av 0,0914 g katalysator for derved å oppnå 0,7552 g fibriller. Dette tilsvarer 88 ganger jerninnholdet i katalysatoren.

Eksempel 14

Til en rundkolbe ble det satt 4,33 g Degussa-dampet aluminiumoksyd og 30 ml metanol. På dette aluminiumoksyd ble det helt en oppløsning av 4,33 g (10,7 mmol) jern(III)nitratnonahydrat og 0,31 g (1,22 mmol) mangan(II)acetylacetonat i 50 ml metanol. Oppløsningsmidlet ble fjernet under et trykk på 27 mm Hg og det fuktige faststoff ble vakuumtørket ved 140°C for derved å gi 5,18 g faststoff. Analyse av katalysatoren antydte 9,97% jern og 1,18% mangan.

Fibriller ble fremstilt ved å følge prosedyren i eksempel 2 ved 650°C under anvendelse av 0,070 g katalysator for derved å gi 0,4948 g fibriller. Dette tilsvarer 66 ganger jerninnholdet i katalysatoren.

Eksempel 15

Til en rundkolbe ble det satt 4,33 g Degussa-dampet aluminiumoksyd og 30 ml metanol. På dette aluminiumoksyd ble det helt en oppløsning av 4,33 g (10,7 mmol) jern(III)nitratnonahydrat og 0,43 g (1,22 mmol) mangan(III)acetylacetonat i 50 ml metanol. Oppløsningsmidlet ble fjernet under redusert trykk og det fuktige faststoff ble vakuumtørket ved 140°C for derved å gi 5,27 g faststoff. Analyse av katalysatoren antydte 10,00% jern og 1,18% mangan.

Fibriller ble fremstilt ved å følge prosedyren i eksempel 2 ved 650°C ved bruk av 0,0723 g katalysator for derved å oppnå 0,7891 g fibriller. Dette tilsvarer 110 ganger jerninnholdet i katalysatoren.

Eksempel 16

400 g Degussa-dampet aluminiumoksyd og 8,0 l vann ble satt til en 22 l kolbe utstyrt med røreverk, pH-meter og sonde og to 20 l tilsetningstrakter. En trakt inneholdt en vandig oppløsning av jern(III)nitratnonahydrat (511 g oppløst i 5654 ml vann) og den andre en vandig oppløsning av natriumbikarbonat (480 g oppløst i 5700 ml vann).

pH-verdien for aluminiumoksydoppslemmingen ble først justert til 6,0 ved tilsetning av natriumbikarbonatoppløsningen for å heve den eller jern(III)nitratoppløsningen for å senke den. Derefter ble begge oppløsninger tilsatt samtidig i løpet av 3 til 4 timer under god omrøring, mens man holdt pH-verdien ved 6,0. Etter at tilsetningen var ferdig, ble omrøringen fortsatt i ytterligere en ½ time, hvorefter oppslemmingen ble filtrert på en 32 cm Büchner-trakt. Filterkaken ble så vasket med deionisert vann og bragt tilbake til 22 l kolben. Derefter ble ytterligere deionisert vann tilsatt og oppslemmingen omrørt i ytterligere en ½ time. Det hele ble så filtrert, vasket med deionisert vann og vakuumtørket ved 100°C til en konstant vekt på 475 g. Etter tørking ble den ferdige katalysator fremstilt ved oppmaling og sikting av produktet til -80 mesh.

#### Eksempel 17

Et 10 cm glassrør, lukket i bunnen, ble anbragt i en 10 cm x 60 cm lang ovn. Røret ble spylt med argon under oppvarming til 620°C. Når røret var varmt, ble gasstilmatningen endret til en blanding av 1,0 l/minutt hydrogen og 5,6 l/minutt etylen via en dypperør til bunnen av 10 cm røret. Etter 5 minutters spyling begynte katalysatortilsetningen.

25

Tilsammen 41,13 g katalysator, fremstilt som beskrevet i eksempel 16, ble satt til katalysatorreservoaret. Katalysatoren ble satt til den varme reaktor i små andeler på 0,2 g over ca. 6 timer. Reaksjonen ble tillatt å skride frem i ytterligere en time og så avkjølt til romtemperatur under argon. Fibrillene ble fjernet fra røret og veiet. Dette ga 430 g totalt utbytte.

30

#### Eksempel 18

Røret og ovnen som beskrevet i eksempel 17 ble oppvarmet til 650°C under argon. Etter at røret var varmt ble gassmatningen endret til hydrogen og etylen som beskrevet i eksempel 17.

35

Tilsammen 20,4 g katalysator (Fe-Mo), fremstilt som beskrevet i eksempel 2, ble tilsatt på en måte tilsvarende det som er beskrevet i eksempel 17. Dette ga et totalt utbytte på 255 g.

5

#### Eksempel 19

Den kontinuerlige produksjon av karbonfibriller utføres som følger.

10 En strøm bestående av resirkulerings- og oppfrisknings-CO mates til en stenuutført flyttårnreaktor med diameter 0,30 m og høyde 20 m sammen med katalysator fremstilt som i eksempel 2. Den blandede resirkulerings- og oppfrisknings-CO-strøm trer inn i tårnet ved toppen og strømmer nedover gjennom  
15 keramstrimmelvarmere for å bringe temperaturen til 1100°C. Katalysatoren tilmates ved hjelp av en stjernemater til CO-strømmen.

Gasstrømmen gjennom reaksjonssonen er 0,16 m/sekund og sonen  
20 er ca. 10 m lang. Reaksjonen kan avsluttes ved innsprøyting av kald gass av 100°C. Produktfibrillene samles på et porøst keramfilter og avløpsgassen rekomprimeres til ca. 1,3 atmosfærer. En liten spylestrøm trekkes av fra avløpsgassen for å balansere ukjente urenheter som er dannet i reaktoren  
25 og inneholdt i mate-CO-gassen. Strømmen passerer gjennom et KOH-sjikt med diameter 0,5 m og lengde 2 m før oppfrisknings-CO tilsettes. Strømmen deles derefter idet 9 g/sekund avdeles gjennom en varmeveksler og de resterende 3 g/sekund returneres til reaksjonstårnet.

30

Efter 3 timer stenges systemet og avkjøles og det keramiske filter fjernes. Karbonfibrillene oppnås festet til filteret.

#### Eksempel 20

35 Katalysatoren ble fremstilt i henhold til eksempel 2, oppmalt og ført gjennom en 500 mesh sikt. Analyse antydte nærværet av 9,84% jern og 0,95% molybden i katalysatoren.

Et 2,5 cm jernrør inneholdende en grov kvartsfritte ble anbragt vertikalt i en ovn. Reaktoren ble oppvarmet til en temperatur av 630°C, målt ved et termopar anbragt akkurat over kvartsfritten. Over fritten var temperaturen 20 til 40° høyere, avhengig av avstanden fra fritten. Mategasstrømsammensetningen var 1390 ml/minutt etylen og 695 ml/minutt hydrogen. Katalysator ble sprøytet inn i reaktoren over fritten og tillatt reaksjon i 5 minutter. Produktet ble spylt fra reaktoren ved kvadruplering av gasstrømmen i 10 sekunder. Isolasjon av produktet ble oppnådd via en cyklon. Etter en kort reekvilibreringstid ble den ovenfor angitte prosedyre gjentatt. Etter 23 cykler ble det oppnådd et utbytte på 22 ganger jerninnholdet av chargert katalysator.

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

1.

5 Fremgangsmåte for fremstilling av et volum av karbon-  
fibriller omfattende at en metallkatalysator bringes i  
kontakt med en karbonholdig gass i en reaktor ved en  
temperatur i området 400 til 850°C,  
idet fibrillene har en morfologi bestående av vermikulære rør  
frie for et kontinuerlig, termisk karbonoverbelegg og har  
10 grafittiske sjikt, der lengden av projeksjonen av de  
grafittiske sjikt på fibrillaksen forløper langs aksens i en  
lengde av minst to fibrilldiametere, k a r a k t e r i -  
s e r t v e d at det benyttes en metallkatalysator  
omfattende jern og minst et element valgt fra gruppen  
15 omfattende V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, lantanider eller  
blandinger derav.

2.

20 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t  
v e d at reaksjonen gjennomføres ved en temperatur mellom  
600 og 750°C.

3.

25 Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t  
v e d at katalysatoren ytterligere omfatter minst et gruppe  
V- eller gruppe VI-element.

4.

30 Fremgangsmåte ifølge krav 2 og 3, k a r a k t e r i -  
s e r t v e d at katalysatoren inneholder molybden, krom,  
wolfram, vanadium eller cerium.

5.

35 Fremgangsmåte ifølge krav 1 og 4, k a r a k t e r i -  
s e r t v e d at krominnholdet i katalysatoren er mindre  
enn 8 vekt-%.

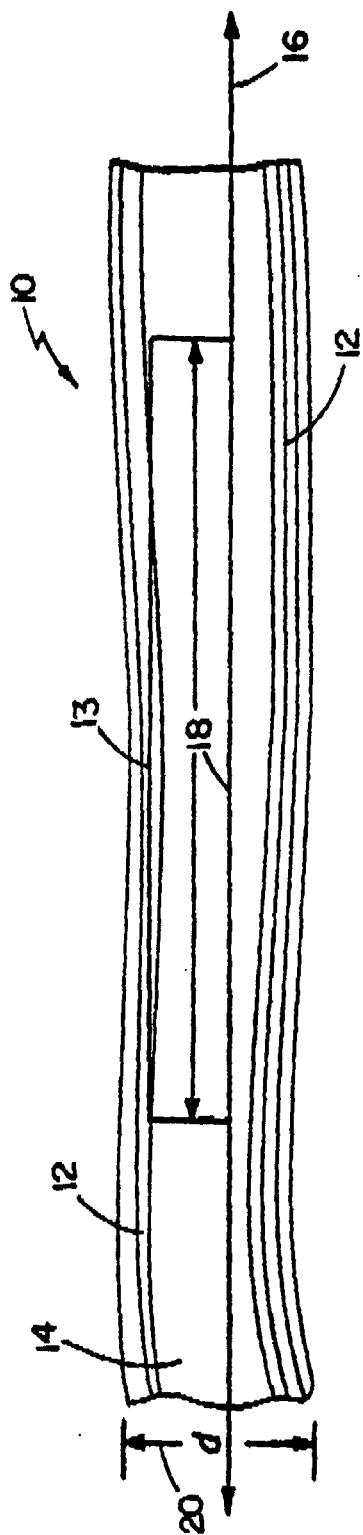


FIG. 1

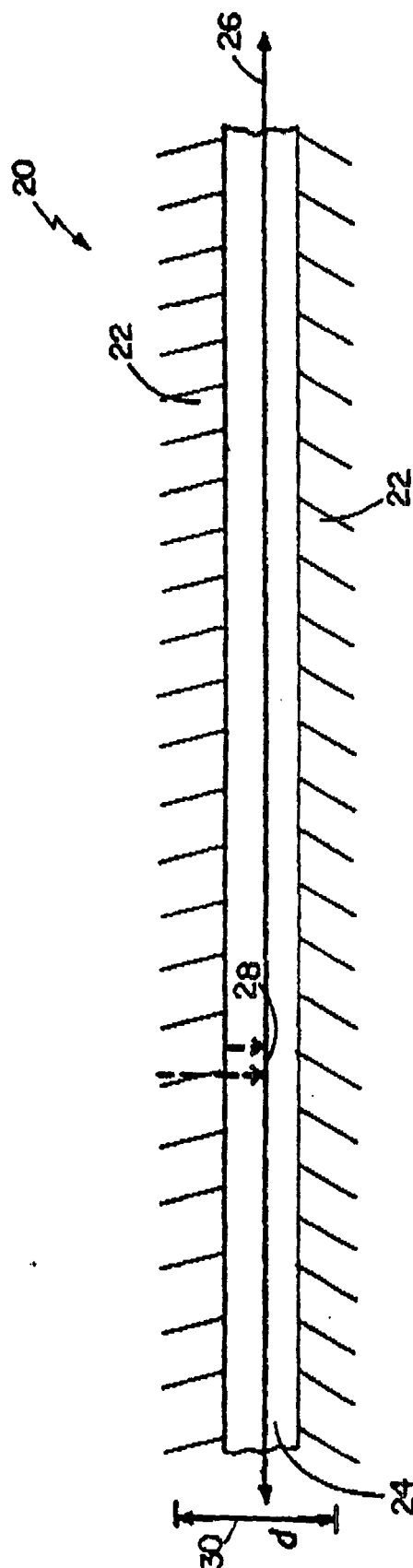


FIG. 2