DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Ausschließungspatent**

(19) **DD** (11) **239 347 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) **B 01 J 21/06**
B 01 J 23/22
B 01 J 23/70

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP B 01 J / 278 876 5	(22)	23.07.85	(44)	24.09.86
(31)	3679/84	(32)	27.07.84	(33)	CH

(71) siehe (73)
(72) Franzen, Volker, Prof. Dr., DE; Güntherodt, Hans-Joachim, Prof. Dr., DE; Baiker, Alfons, Dr., CH; Armbruster, Erich, Dipl.-Phys., CH; Baris, Halim, Dipl.-Chem.-Ing., TR
(73) LONZA AG Gampel/Wallis, 4002 Basel, CH

(54) Verfahren zur Herstellung von katalytisch wirksamen, glasig erstarrten Metallen

(57) Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von katalytisch wirksamen, glasig erstarrten Metallen aus mindestens einem Element aus der Gruppe IVA des periodischen Systems, beispielsweise Zr oder Ti, und mindestens einem Element aus einer der Gruppen IB, beispielsweise Cu oder VA, beispielsweise V oder VIII, beispielsweise Co, Ni, Pd und Fe, selbstaktiviert oder durch eine oxidative und/oder reduktive Behandlung aktiviert, zur Verwendung als Katalysatoren, beispielsweise für Hydrierungen, Oxidationen oder Isomerisierungen.

ISSN 0433-6461

5 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von katalytisch wirksamen, glasig erstarrten Metallen, **dadurch gekennzeichnet,** daß glasig erstarrte Metalle aus mindestens einem Element aus den Nebengruppen des periodischen Systems und mindestens einem Element aus den Hauptgruppen des periodischen Systems hergestellt und durch Selbstaktivierung oder durch eine oxidative und/oder reduktive Behandlung aktiviert werden.
2. Verfahren nach Patentanspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß das glasig erstarrte Metall mindestens ein Element aus der Gruppe IV A des periodischen Systems und mindestens ein Element der Gruppe I B, der Gruppe V A oder der Gruppe VIII des periodischen Systems enthält.
3. Verfahren nach Patentansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet,** daß das glasig erstarrte Material Ti oder Zr und Cu oder V oder Fe, Co, Ni, Pd oder Pt enthält.
4. Verfahren nach Patentansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet,** daß das glasig erstarrte Metall aus $Fe_{91}Zr_9$ oder $Fe_{91}Ti_9$ oder aus $(Fe_{91}Zr_9)_{95}$-Mo_5 oder $(Fe_{91}Ti_9)_{95}$-Mo_5 oder aus $Fe_{24}Zr_{76}$ oder $Fe_{24}Ti_{76}$ oder $Ni_{24}Zr_{76}$ oder $Ni_{64}Zr_{36}$ oder $Ni_{24}Ti_{76}$ oder $Ni_{64}Ti_{36}$ besteht und durch Selbstaktivierung durch Ammoniak, Wasserstoff und/oder Stickstoff bei der Ammoniaksynthese aktiviert wird.
5. Verfahren nach Patentansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet,** daß das glasig erstarrte Metall aus $Cu_{70}Zr_{30}$ besteht und mit Wasserstoff aktiviert und als Hydrierkatalysator für die Hydrierung von 1,3-Butadien verwendet wird.
6. Verfahren nach Patentansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet,** daß das glasig erstarrte Metall aus $Cu_{70}Zr_{30}$ oder $Cu_{70}Ti_{30}$ besteht und durch Behandlung mit einer Säure, vorzugsweise HNO_3, anschließend mit Sauerstoff und anschließend mit Wasserstoff aktiviert und als Hydrierkatalysator verwendet wird.
7. Verfahren nach Patentansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet,** daß das glasig erstarrte Metall aus $V_{36}Zr_{64}$ oder $V_{36}Ti_{64}$ besteht und durch Behandlung mit einer Säure, vorzugsweise HNO_3, aktiviert und für die Oxidation von cyclischen Kohlenwasserstoffen verwendet wird.
8. Katalytisch wirksame, glasig erstarrte Metalle, enthaltend mindestens ein Element aus den Nebengruppen des periodischen Systems und mindestens ein Element aus den Hauptgruppen des periodischen Systems.
9. Katalytisch wirksame, glasig erstarrte Metalle, enthaltend mindestens ein Element aus der Gruppe IV A des periodischen Systems und mindestens ein Element der Gruppe I B, der Gruppe V A oder der Gruppe VIII des periodischen Systems.
10. Katalytisch wirksame, glasig erstarrte Metalle nach Patentanspruch 9, enthaltend Ti oder Zr und Cu oder V oder Fe, Co, Ni, Pd oder Pt.
11. Katalytisch wirksame, glasig erstarrte Metalle nach Patentansprüchen 9 und 10, enthaltend Zr oder Ti und Fe.
12. Katalytisch wirksame, glasig erstarrte Metall nach Patentansprüchen 9 und 10, enthaltend Zr oder Ti und Cu.
13. Katalytisch wirksame, glasig erstarrte Metalle nach Patentansprüchen 9 und 10, bestehend aus Zr oder Ti und Fe und Mo, vorzugsweise mit der Formel $(Fe_{91}Zr_9)_{95}$-Mo_5 oder $(Fe_{91}Ti_9)_{95}$-Mo_5.
14. Katalytisch wirksame, glasig erstarrte Metalle nach Patentansprüchen 9, 10 und 11 mit der Formel $Fe_{91}Zr_9$ oder $Fe_{91}Ti_9$.
15. Katalytisch wirksame, glasig erstarrte Metalle nach Patentansprüchen 9, 10 und 11 mit der Formel $Fe_{24}Zr_{76}$ oder $Fe_{24}Ti_{76}$.
16. Katalytisch wirksame, glasig erstarrte Metalle nach Patentansprüchen 9, 10 und 11 mit der Formel $Ni_{24}Zr_{76}$ oder $Ni_{24}Ti_{76}$.
17. Katalytisch wirksame, glasig erstarrte Metalle nach Patentansprüchen 8, 9 und 12 mit der Formel $Cu_{70}Zr_{30}$ oder $Cu_{70}Ti_{30}$.
18. Katalytisch wirksame, glasig erstarrte Metalle nach Patentansprüchen 9, 10 und 12 mit der Formel $Cu_{70}Zr_{30}$, aktiviert im Wasserstoffstrom.
19. Katalytisch wirksame, glasig erstarrte Metalle nach Patentansprüchen 9 und 10 mit der Formel $Ni_{64}Zr_{36}$ oder $Ni_{64}Ti_{36}$.
20. Katalytisch wirksame, glasig erstarrte Metalle nach Patentansprüchen 9 und 10 mit der Formel $V_{36}Zr_{64}$ oder $V_{36}Ti_{64}$.
21. Verwendung der katalytisch wirksamen, glasig erstarrten Metalle, hergestellt nach Patentanspruch 1, als Hydrierungs-, Oxidations- oder Isomerisierungskatalysator.
22. Verwendung der katalytisch wirksamen, glasig erstarrte Metalle, hergestellt nach Patentanspruch 1, als Katalysator für die Synthese von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff.
23. Verwendung der katalytisch wirksamen, glasig erstarrten Metalle, hergestellt nach Patentanspruch 1, für die Hydrierung von Olefinen.
24. Verwendung der katalytisch wirksamen, glasig erstarrten Metalle, hergestellt nach Patentanspruch 1, für die Oxidation von cyclischen Kohlenwasserstoffen.
25. Verwendung der katalytisch wirksamen, glasig erstarrten Metalle nach Patentanspruch 1 als Katalysator für die Isomerisierung von Kohlenwasserstoffen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von katalytisch wirksamen, glasig erstarrten Metallen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß bestimmte amorphe Metall-Legierungen Hydrierungsreaktionen, z. B. von Cyclohexenderivaten (G. V. Smith et al, J. of Catalysis **83** [1983] 238) oder Kohlenmonoxid (Fisher-Tropsch-Reaktion) katalysieren (A. Yokoyama et al, Chemistry Letters **1983**, 195).

Die katalytische Wirkung soll auf dem amorphen Zustand der Metalle beruhen. Es ist aber auch beschrieben, daß bei dem System $Pd_{80}Si_{20}$ keine signifikanten Unterschiede bezüglich Selektivität bei Hydrierungsreaktionen zwischen amorphen und kristallinem Zustand besteht (B. Giessen et al, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Bd. 18, **1982**, 255).
Es ist zu beachten, daß in vorliegender Terminologie glasig erstarrte Metalle die gleiche Bedeutung haben sollen, wie amorphe Metalle.
Bei den meisten Untersuchungen sind Oberflächen und Ordnungszustand der aus amorphen Metallen bestehenden Katalysatoren nicht ausreichend untersucht worden, so daß der Vergleich zwischen amorphem und kristallinem System nicht zulässig ist. Es stellte sich beispielsweise heraus, daß sich die katalytische Wirksamkeit, aus Unkenntnis der Zusammenhänge zwischen amorphem und kristallinem System, nicht ableiten ließ.

Ziel der Erfindung

Aufgabe vorliegender Erfindung war es, ein neues Verfahren zur Herstellung von katalytisch wirksamen, glasig erstarrten Metallen, die nach dem Verfahren hergestellten neuen Katalysatoren und deren neue Verwendung zu beschreiben.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Erfindungsgemäß werden die eingangs erwähnten Metalle dadurch hergestellt, daß glasig erstarrte Metalle aus mindestens einem Element aus den Nebengruppen des periodischen Systems und mindestens einem Element aus den Hauptgruppen des periodischen Systems hergestellt und durch Selbstaktivierung oder durch eine oxidative und/oder reduktive Behandlung aktiviert werden.
Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wandeln sich die glasig erstarrten Metalle derart um, daß die Umwandlungsprodukte, deren Natur nicht exakt beschrieben werden kann, unerwartete katalytische Wirksamkeit zeigen. Möglicherweise liegen nebeneinander in hochdispersen Formen amorphe und kristalline Bezirke vor. Es ist ferner beachtlich, daß die Zusammensetzung der Oberfläche vielfach nicht die gleiche ist, wie die der Masse.
Ausgehend von amorphen Legierungen lassen sich nach dem Verfahren der Erfindung Katalysatoren herstellen, die nach den bisher bekannten Methoden und Verfahren der Katalysatorherstellung oder aus den entsprechenden kristallinen Legierungen nicht erhältlich waren.
Der Vorteil, amorphe Metalle als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Katalysatoren nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur benutzen, beruht u. a. darin, daß die Metalle im amorphen Zustand außerordentlich verteilt sind; es können Aggregationen von nur wenigen Atomen sein. Bei den bisher benutzten Verfahren zur Katalysatorherstellung sind zwar bezüglich Dispersionsgrad große Fortschritte erzielt worden, doch führt keines der industriell genutzten Verfahren zu ähnlich hohem Dispersionsgrad, wie nach dem Verfahren der Erfindung.
Nach der Erfindung enthalten die katalytisch wirksamen, glasig erstarrten Metalle mindestens ein Element aus den Nebengruppen des periodischen Systems und mindestens ein Element aus den Hauptgruppen des periodischen Systems. Zu den Hauptgruppen werden in vorliegendem Fall auch die Elemente der Gruppe V A gerechnet.
Die erfindungsgemäßen glasig erstarrten Metalle können mindestens ein Element aus der Gruppe IV A des periodischen Systems und mindestens ein Element der Gruppe I B, der Gruppe V A oder der Gruppe VIII des periodischen Systems enthalten. Bevorzugt werden aus der Gruppe IV die Elemente Ti und insbesondere Zr, aus der Gruppe I B das Element Cu, aus der Gruppe V A das Element V (Vanadium) und aus der Gruppe VIII die Elemente Co, Ni, Pd und insbesondere Fe.
Die Bezeichnung der Gruppen des periodischen System im Text und in den Ansprüchen 2 und 8 stützt sich auf die Tabelle „Das periodische System der Elemente" aus „Römpps Chemie-Lexikon", Bd. 4, 7. Auflage 1974, Seite 2557.
Geeignete glasig erstarrte Metalle können Zr und Fe, Ti und Fe, Zr und Cu, Ti und Cu, Zr und V, Ti und V, Zr und Ni oder Ti und Ni enthalten, vorzugsweise bestehen sie aus Metallen mit der Formel $Fe_{91}Zr_9$, mit der Formel $Fe_{91}Ti_9$, mit der Formel $Fe_{24}Zr_{76}$, mit der Formel $Fe_{24}Ti_{76}$, mit der Formel $Ni_{24}Zr_{76}$ oder $Ni_{24}Ti_{76}$, mit der Formel $Cu_{70}Zr_{30}$ oder $Cu_{70}Ti_{30}$, mit der Formel $V_{36}Zr_{64}$ oder $V_{36}Ti_{64}$ oder mit der Formel $Ni_{64}Zr_{36}$ oder $Ni_{64}Ti_{36}$.
Die erfindungsgemäßen glasig erstarrten Metalle sind amorphe Metall-Legierungen mit ungeordneter Struktur, die sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Glasig erstarrte Metalle neigen zur Rekristallisation, wenn die Reaktionstemperatur der katalytischen Umsetzung über der Glasumwandlungstemperatur liegt. Durch Legierungsbestandteile bis zu 5 Atom-%, z. B. Molybdän oder Wolfram, läßt sich aber die Glasumwandlungstemperatur so weit heraufsetzen, daß eine Stabilisierung des eigentlichen Katalysators erreicht wird, ohne daß dessen Aktivität allzusehr beeinflußt wird.
Stabilisierte, glasig erstarrte Metalle können beispielsweise aus Zr oder Ti, Fe und Mo bestehen, vorzugsweise mit der Formel $(Fe_{91}\text{-}Zr_9)_{95}\text{-}Mo_5$ oder $(Fe_{91}Ti_9)_{95}\text{-}Mo_5$.
Die katalytisch wirksamen, glasig erstarrten Metalle können als solche als Katalysatoren eingesetzt werden, da sie sich vielfach selbst aktivieren, teilweise unter Vergrößerung der Oberfläche, ein Beispiel eines derartigen Metalls weist die Formel $Fe_{91}Zr_9$ oder $Fe_{91}Ti_9$ auf.
Für verschiedene glasig erstarrte Metalle im Rahmen der Erfindung, z. B. $Ni_{64}Zr_{36}$ oder $Ni_{64}Ti_{36}$, kann es aber auch zweckmäßig sein, eine Katalysatoraktivierung vorzunehmen. Solche Katalysatoraktivierungen umfassen Verfahren wie Behandeln mit Säuren, zweckmäßig verdünnten Säuren, vorzugsweise wäßriger HNO_3, um Oxidschichten zu entfernen, und anschließender Behandlung mit Sauerstoff und nachfolgend mit Wasserstoff.
Die Aktivierung besteht demnach in einer Behandlung in oxidierender Atmosphäre und darauffolgender Behandlung in reduzierender Atmosphäre. Entsprechend dem beabsichtigten Einsatzzweck kann die Behandlung auch umgekehrt werden.
Die glasig erstarrten, also amorphen Metalle nach der Erfindung sind auch als Ausgangsprodukte für Katalysatoren ohne Träger geeignet. Man kann beispielsweise eine der Phasen durch chemische Umsetzung derart umwandlen, daß sie wie ein Träger im konventionellen Sinne wirkt. Als möglicher Nachteil ist ebenfalls eine geringere spezifische Oberfläche, die aus den verschiedenen Herstellungsverfahren resultiert, zu nennen.
Die glasig erstarrten Metalle können auf an sich bekannte Weise hergestellt werden. Beispielsweise mit dem Schmelz-Spinn-Verfahren, als flache oder getrennte Blättchen und nach dem Spalt-Cooling-Verfahren.

Es hat sich aber gezeigt, daß die nach dem Schmelz-Spinn-Verfahren erhaltenen Bänder auch leicht bei tiefer Temperatur zu Pulver zerkleinert werden und auch in pulveriger Form eingesetzt werden können. Amorphe Metalle lassen sich aber auch direkt als Pulver herstellen. Aus Bändern oder Folien von amorphen Metallen können auch Formkörper, z. B. Kolonnenfüllkörper, hergestellt werden, die dann zum Katalysator aktiviert und als solche eingesetzt werden.
In einer Reihe von Fällen, z. B. bei $Cu_{70}Zr_{30}$ oder $Cu_{70}Ti_{30}$, zeigen Katalysatoren aus amorphen Metallen Aktivität bereits bei tieferen Temperaturen, als die entsprechenden Katalysatoren basierend auf kristallinem Ausgangsmaterial. Wichtig ist, daß die Reaktionstemperatur ausreichend tiefer als die Glasumwandlungstemperatur des metallischen Glases ist.
Die glasig erstarrten Metalle der Formel $Cu_{70}Zr_{30}$ können im Wasserstoffstrom aktiviert werden und eignen sich dann als Hydrierkatalysator, z. B. zur Hydrierung von 1,3-Butadien. Für diese Reaktion ist es vorteilhaft, das glasig erstarrte Metall mit der Formel $Cu_{70}Zr_{30}$ während etwa 2 bis 8 Stunden bei 160 bis 240 °C im Wasserstoffstrom zu reduzieren. Während der Hydrierung soll ein Verhältnis von Butadien zu Wasserstoff von 2:1 bis 1:1 und eine Temperatur von 90 bis 220 °C, vorzugsweise 95 bis 130 °C eingehalten werden.
Die aus den glasig erstarrten Metallen erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren eignen sich für Hydrierungsreaktionen, beispielsweise die Synthese von Ammoniak aus Wasserstoff und Stickstoff, von Kohlenwasserstoffen aus Olefinen oder Hydrierung von Nitroaromaten, für katalytische Oxidationen, beispielsweise von cyclischem Kohlenwasserstoff, wie Toluol, und Isomerisierungen, z. B. Methylcyclopentan.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1
Synthese von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff.
Für die Umsetzung wurde eine Gasumsetzung von 75 % Wasserstoff und 25 % Stickstoff eingesetzt. Das Gemisch war frei von Kohlenmonoxid. Der Druck betrug 9 bar. In einen mikrokontinuierlichen Reaktor wurden 2 g Katalysator eingefüllt, die Länge des Katalysatorbettes betrug 20 mm, die Durchflußmenge lag zwischen 20 und 200 Mikromol. sec^{-1}.

Ausgangsmaterial	Gleichgewichtsumsatz Nano mol. sec^{-1}			Bemerkung
	380 °C	400 °C	420 °C	
Konventioneller Halder-Topsöe-Katalysator	250	450	700	nach 2 000 h nicht stabil
$Fe_{91}Zr_9$-Glas	800	1 400	2 000	stabil nach 2 000 h
$Fe_{91}Zr_9$-kristallin	140	260	400	stabil nach 2 000 h
$(Fe_{91}Zr_9)_{95}$-Mo_5-Glas	180	330	500	stabil
$Ni_{64}Zr_{36}$-Glas	190	340	600	

Ein Nickel-Zirkon-Katalysator, auf konventionellem Wege hergestellt, zeigt unter den Bedingungen keine Wirksamkeit. Unter Gleichgewichtsumsatz ist der auf die Oberfläche der Ausgangsmaterialien normierte Umsatz pro Kontaktzeit (= durchschnittliche Aufenthaltszeit eines Gasmoleküls im Kontaktvolumen) angegeben. Der Halder-Topsöe-Katalysator ist gegenüber Sauerstoff empfindlicher als das $Fe_{91}Zr_9$-Glas.

Beispiel 2
Synthese von Ammoniak.
Die Umsetzung wurde in einem Integral-Reaktor aus rostfreiem Stahl (40 cm Länge, 1,5 cm Durchmesser) mit gereinigten Gasen durchgeführt. Analyse der Reaktionsprodukte mittels IR-Gasanalysator. Der Druck betrug 4 bar, der Totalgasdurchfluß 30 bis 40 $ml_N \cdot min^{-1}$ Katalysatormenge 8 bis 10 g. Die Bänder aus amorphem Metall wurden entfettet und in Stücke von 1 bis 2 cm Länge zerschnitten.

Ausgangsmaterial	Temp. °C	Umsetzungsgrad $\eta = \frac{[NH_3]}{[NH_3]eq}$
$Fe_{91}Zr_9$ amorph	350	0.001704
$Fe_{91}Zr_9$ krist.	350	0.001309
Fe rein krist.	380	0.000144
$Fe_{91}Zr_9$ amorph	380	0.005089
$Fe_{91}Zr_9$ krist.	380	0.004801
Fe rein krist.	450	0.00835
$Fe_{91}Zr_9$ krist.	450	0.03268
$Fe_{24}Zr_{76}$ amorph	450	0.08170
$Fe_{24}Zr_{76}$ amorph	380	0.002880
Verhältnis N_2:H_2 = 1:2		

Daß zwischen den Metallen in dem eigentlich wirksamen Katalysator Wechselwirkungen bestehen, zeigt sich im Vergleich der Umsatzzahlen für die Ammoniaksynthese beim System Eisen-Zirkon. Während reines Eisen bei 350 °C keinen aktiven Katalysator ergibt, bilden Fe_9Zr_{91}- und $Fe_{24}Zr_{76}$-Gläser aktive Katalysatoren. Während bei 400 °C $Fe_{91}Zr_9$ aktiver als $Fe_{24}Zr_{76}$ ist, übertrifft bei höheren Temperaturen $Fe_{24}Zr_{76}$ die Aktivität von $Fe_{91}Zr_9$. Die Möglichkeiten über amorphe Metalle hochaktive katalytische Systeme zu erhalten, sind sehr vielfältig.

Beispiel 3
Hydrierung von Ethylen.
Die Untersuchung wurde in einem Kreislaufreaktor durchgeführt, die Produkte mittels Gaschromatographie analysiert. Die amorphen Metalle wurden als Streifen von etwa 1 cm Länge eingesetzt, nachdem sie entfettet waren. Das Reaktionsgemisch bestand aus Ethylen und Wasserstoff.
Amorphes $Ni_{64}Zr_{36}$ wurde erst mit verd. Salpetersäure, dann mit Sauerstoff und nachfolgend mit Wasserstoff behandelt. Nach dieser Vorbehandlung zeigte das Material katalytische Aktivität.
$Fe_{91}Zr_9$-Glas zeigte auch nach Vorbehandlung keine Aktivität. $Cu_{70}Zr_{30}$-Glas zeigte bei der Behandlung mit Wasserstoff eine deutliche Vergrößerung der Oberfläche und hervorragende katalytische Aktivität.

Katalysator	Reduktion	Aktivität
$Cu_{70}Zr_{30}$	200 °C	sehr aktiv auch bei 80 °C
amorph	H_2 4 h	
$Cu_{70}Zr_{30}$	200 °C	
krist.	H_2 4 h	—
	H_2 8 h	—
Cu	200 °C	
	H_2 4 h	—

Mit amorphem $Cu_{70}Zr_{30}$ wurde nach Aktivierung bei 200 °C in 24 min. parallel quantitativer Umsatz gemessen. In der gleichen Zeit betrug der Umsatz bei 80 °C bereits 40 %.
Der Unterschied zwischen amorphem und kristallinem Ausgangsmaterial zeigte sich ganz besonders deutlich bei der Hydrierung von Ethylen mittels $Cu_{70}Zr_{30}$. Nur das amorphe Ausgangsmaterial ergab einen aktiven Katalysator.

Beispiel 4
Oxidation von Toluol.
Die Umsetzung wurde in einem Mikropulsreaktor bei 300 °C durchgeführt. Der Reaktor wurde mit 2 g von amorphem $V_{36}Zr_{64}$ beschichtet, das zuvor mit verd. HNO_3 behandelt wurde. Ein Luftstrom wurde mit Toluol gesättigt und durch den Mikropulsreaktor gegeben. Nach 2 Std. hatte sich der Katalysator aktiviert, pro Durchgang wurden 12,5 % der eingesetzten Toluolmenge zu Benzoesäure oxidiert.
Unter gleichen Bedingungen ergab ein V_2O_5-Katalysator auf SiO_2 einen Umsatz von 8,9 %.

Beispiel 5
Hydrierung von 1,3-Butadien.
Die Reaktionen wurden in einem Batch-Kreislaufreaktor durchgeführt und die Produkte, bestehend aus 1-Buten, cis-2-Buten, trans-2-Buten und Butan, wurden mittels Gaschromatographie analysiert.
Amorphe und kristalline Proben der Zusammensetzung $Cu_{70}Zr_{30}$ wurden bei 200 °C 4 Std. lang in Wasserstoffstrom reduziert. Diese Vorbehandlung verursachte bei der amorphen Probe eine Vergrößerung der Oberfläche von 0,015 m2/g auf 0,56 m2/g, während die Oberfläche der kristallinen Probe unverändert bei 0,008 m2/g blieb.
Um die Aktivität dieser Proben vergleichen zu können, wurden Katalysatormengen so gewählt, daß im Reaktor gleich große Oberflächen vorhanden waren. Diese Versuche unter identischen Versuchsbedingungen (T = 130 °C, p = 0,8 bar, Butadien: H_2 = 1:1) zeigen deutlich, daß amorphes $Cu_{70}Zr_{30}$ viel aktiver als die entsprechende kristalline Probe war.

t (min)	0,12 g Amorph Umsatz %	8,0 g Kristallin Umsatz %
25	4,59	0,0
70	13,04	0,0
90	16,76	0,0
130	23,00	0,9
130	26,00	1,1

Mit der amorphen Probe wurde die Selektivität bezüglich Buten näher untersucht. Bei 90 % Umsatz betrug die Selektivität bei 130 °C 75 % und bei 95 °C 96 %.

Beispiel 6
Selektive Hydrierung von Butadien.
Diese, besonders 1,3-Butadien, verursachen Desaktivierung des Katalysators bei der Hydroformylierung und bilden Polymere bei Crackoperationen. Deshalb sollen sie von den Olefinen entfernt werden.
4 g amorphes $Cu_{70}Zr_{30}$ wurde gemäß Beispiel 5 als Katalysator eingesetzt. Die Hydrierung des Gemisches mit der Zusammensetzung: 73 % 1-Buten, 24 % cis-2-Buten und 3 % 1,3-Butadien wurde bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Bei Temperaturen höher als 90 °C wurden auch Olefine hydriert und es entstand eine große Menge von Butan. Bei 75 °C wurde Butadien selektiv hydriert und die Produktverteilung nach einer Reaktionszeit von 80 Min. besteht aus: 1,63 % Butan, 1,35 % trans-2-Buten, 22,6 % cis-2-Buten, 74,41 % 1-Buten und 0,0 % Butadien.
Die Wasserstoffkonzentration war dabei 2–4mal größer als die Butadienkonzentration. In diesem Bereich wies die Wasserstoffkonzentration keinen großen Einfluß auf die Selektivität auf. Die selektive Hydrierung von Butadien im Gemisch von Ethylen und Butadien erfolgte auch bei tieferen Temperaturen. Die Reaktionstemperatur von 75 °C ermöglichte die Hydrierung von Butadien mit 93 % Selektivität an Butenen; Ethylen wurde dabei gar nicht hydriert. Höhere Temperaturen verursachten jedoch auch die Hydrierung von Ethylen.