

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Juli 2009 (16.07.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/087040 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 23/06 (2006.01) **B01J 23/72** (2006.01)
B01J 23/14 (2006.01) **B01J 23/745** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/067877

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Dezember 2008 (18.12.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 004 135.1 11. Januar 2008 (11.01.2008) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **H.C. STARCK GMBH** [DE/DE]; Im Schleeke 78-91, 38642 Goslar (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MEESE-MARK-TSCHEFFEL, Juliane** [DE/DE]; Theodor-Heuss-Ring 2, 38642 Goslar (DE). **OLBRICH, Armin** [DE/DE]; Alte Dorfstr. 20, 38723 Seesen (DE). **JAHN, Matthias** [DE/DE]; Eulenburg 7, 38642 Goslar (DE). **MAIKOWSKA, Gerd** [DE/DE]; Bleicheweg 39, 38642

Goslar (DE). **GUTKNECHT, Wilfried** [DE/DE]; Wilhelm-Söffge-Weg 10, 38642 Goslar (DE). **KÖNIG, Theodor** [DE/DE]; Hübelstr. 7, 79725 Laufenburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts



WO 2009/087040 A2

(54) Title: CATALYST POWDER

(54) Bezeichnung: KATALYSATORPULVER

(57) Abstract: The invention relates to novel catalyst powders, methods for producing them, and their use for producing carbon nanotubes and/or fibres.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft neuartige Katalysatorpulver, Verfahren zu deren Herstellung, sowie deren Verwendung zur Erzeugung von Kohlenstoffnanoröhrchen und/oder Fasern.

Katalysatorpulver

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige Katalysatorpulver, insbesondere zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT = carbon nano tubes).

In neuerer Zeit haben Kohlenstofffasern (Kohlenstoffnanoröhrchen) mit Durchmessern im Nanometerbereich von 3 bis 200 nm zunehmend Interesse
10 gefunden. Derartige hohle Fasern mit Graphitstruktur entstehen durch thermische Zersetzung von niedermolekularen Kohlenstoffverbindungen an katalytisch wirksamen Metallen bzw. Metallverbindungen (CCVD-Verfahren = catalytic carbon vapour deposition) bei Temperaturen von 400 bis 1100°C, vorzugsweise 450 bis 700°C. Die Kontaktierung von katalytisch wirksamen
15 Metallen mit der gasförmigen Kohlenstoffverbindung, insbesondere niedermolekularen Kohlenwasserstoffen, erfolgt im Festbett (Pulverschüttung), im bewegten Festbett oder im Wirbelbett. Der Katalysator wird in kalzinierter Form im Reaktor eingesetzt, wobei der Beginn der Reaktion die aktiven Zentren des Katalysators vom Oxid zu Metall reduziert werden.

20

Der Durchmesser der Kohlenstoffnanoröhrchen und Fasern wird im Wesentlichen durch die Abmessung der katalytisch wirksamen Metallpartikel bestimmt. Zur Trennung der Metallpartikel, deren Abmessungen im Nanometerbereich liegen müssen, und zur Gewährleistung der Handhabbarkeit
25 der Katalysatoren werden diese auf katalytisch inerte Trägermaterialien, meistens Oxidkeramiken, die durch Wasserstoff bei der katalytischen Reaktion nicht reduziert werden, aufgebracht, so dass sie oberflächliche Domänen von katalytisch wirksamen Metallen bilden, deren Abmessung den Durchmesser der Fasern bestimmt.

30

Nachteilig an dem CCVD-Verfahren ist, dass der Katalysator bei der Reaktion inaktiv wird, indem durch die gebildeten Fasern der Zutritt der gasförmigen Kohlenstoffverbindung zu den katalytisch aktiven Domänen zunehmend

behindert wird. Die Ausbeute an CNT pro g Katalysator ist abhängig von den Ausgangs-Kohlenstoffverbindungen, dem Katalysatortyp, seiner Struktur und den Verfahrensbedingungen wie Temperatur, Druck, Konzentration, usw..

5 Die EP 1401763 B1 geht von feinteiligem Aluminiumhydroxid als Trägermaterial, das aus einem Gel durch Trocknen und Mahlen gewonnen wird, aus, das mit einer Lösung aus Kobaltazetat und Eisennitrat in einem Mörser vermischt und anschließend getrocknet wird. Andere Trägermaterialien wie Oxide, Hydroxide und Carbonate von Calcium, Magnesium, Cer, Titan und
10 Lanthan sowie deren Kombinationen sowie katalytisch aktive Metalle Ni, Cu, V, Mo und Sn sowie deren Mischungen werden ebenfalls beschrieben. Das Gewichtsverhältnis von Trägermaterial zu katalytisch aktiven Metallen beträgt etwa 30:1. Es wird eine Ausbeute von bis zu 200% Kohlenstoffnanoröhrchen bzw. Fasern bezogen auf das Gewicht des Katalysators erzielt. Der Katalysator
15 muß daher von den Kohlenstoffnanoröhrchen bzw. Fasern aufwendig entfernt werden. Zudem ist ein derartiges mehrstufiges Herstellungsverfahren für den Katalysator aufwendig und führt nur zu einem geringen Anteil an katalytisch aktiven Metallen, dementsprechend geringen Ausbeuten an CNT bezogen auf den Katalysator.

20

Gemäß WO 2006/050903 wird auch bereits ein einstufiges Fällungsverfahren für den Katalysator offenbart, bei dem Trägermaterial und aktive Metalle gemeinsam aus wässrigen Lösungen der jeweiligen Nitrats gefällt werden. Die Lehre der WO-Schrift befasst sich insbesondere mit der Optimierung der
25 Zusammensetzung der katalytisch wirksamen Metalle zur Erzielung einer hohen Ausbeute an CNT bezogen auf den eingesetzten Katalysator, wobei mit Aktivmetallzusammensetzungen Mn-Co, die gegebenenfalls weiterhin Mo enthalten können, mit MgO als Trägermaterial, mit 60 Mol.-% Aktivmetall und 40 Mol.-% Trägermetall Ausbeuten von dem 5 bis 350-fachen an CNT bezogen
30 auf das Gewicht des Katalysators erzielt werden. Eine Abtrennung des Katalysators ist daher in den meisten Anwendungsfällen nicht erforderlich. Die gemeinsame Fällung von katalytisch aktiven Metallen und Trägermaterial ist allerdings in Bezug auf die gewünschten Eigenschaften zur Herstellung von

CNT (reproduzierbare katalytische Aktivität und Gleichmäßigkeit der Abmessungen der katalytisch aktiven Domänen) schwer zu kontrollieren. Zudem ist die schon aus Umweltschutzgründen erforderliche Aufarbeitung der Nitrat-haltigen Mutterlauge aus der Fällung aufwendig.

5

Weiterhin ist es erwünscht, dass die aus Trägermaterialien und Domänen aus katalytisch aktiven Metallen bestehenden Katalysatorteilchen einerseits eine im Hinblick auf die Handhabbarkeit ausreichende Fließfähigkeit aufweisen, also mindestens eine mittlere Teilchengröße im Bereich von einigen µm ausweisen, und andererseits während des katalytischen Prozesses zerfallen, so dass die katalytisch aktiven Domänen bzw. Primärteilchen auch bei wachsenden CNT gut für die gasförmige Ausgangskohlenstoffverbindung zugänglich bleiben bzw. zugänglich werden. Durch die gemeinsame Fällung von Trägermaterialien und katalytisch aktiven Metallen als Hydroxide und anschließende thermische Überführung in Oxide kommt es zu einer zu starken, den Zerfall der Katalysatorteilchen behindernden Versinterung sowie zum Einschluss von katalytisch aktiven Domänen, die dann keine katalytische Aktivität entfalten können.

20 Aufgabe der Erfindung ist es, ein einfaches Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren anzugeben, das die Nachteile des Standes der Technik überwindet.

Erfindungsgemäß erfolgt die Fällung von katalytisch aktiven Metallen und Trägermaterialien aus entsprechenden Salzlösungen örtlich getrennt ohne Zwischenaufarbeitung vor der Vereinigung der örtlich getrennt entstehenden Fällungssuspensionen. Hierdurch wird es möglich, insbesondere die Fällung der katalytisch aktiven Metalle im Sinne einer gleichmäßigen Partikelgröße zur Erzeugung gleichmäßiger Durchmesser der CNT zu steuern und klar getrennte Primärteilchen von Trägermaterialien und katalytisch aktiven Metallen zu erzeugen.

30

- Das erfindungsgemäße Verfahren geht vorzugsweise von einem Sulfatsystem aus, d.h. die Ausgangsverbindungen für die katalytisch aktiven Metalle und die Trägermaterialien werden als wässrige Sulfatlösungen eingesetzt. Die Verwendung von Chloriden führt ebenfalls zu guten Produkten und ist bezüglich des Abwassers unproblematisch. Die Fällung erfolgt bevorzugt mittels Alkalilauge, insbesondere Ammoniak und/oder Natronlauge, so dass nach Abtrennung des gefällten Feststoffs eine leicht aufzuarbeitende Ammoniumsulfat und/oder Natriumsulfat enthaltende Mutterlauge entsteht.
- 10 Vorzugsweise erfolgt die Fällung in einem gemeinsamen Behälter mit zwei Bereichen zur Vermischung der die katalytisch aktiven Metalle enthaltenden Salzlösung mit der Basenlösung einerseits und der Trägermaterialsalszlösung mit der Mutterlauge bzw. weiterer Basenlösung andererseits. Dies erlaubt die getrennte Steuerung der Fällungsbedingungen wie pH-Wert, Konzentration und
- 15 Temperatur für die Fällung von katalytisch aktiven Metallen einerseits und Trägermaterialien andererseits. Die zwei Mischungsbereiche sind zweckmäßig mit je einem Rührer ausgestattet. Die Mischung kann auch durch z.B. tangentielle oder Gegenstrom-Injektion der jeweiligen Reaktionslösungen in den jeweiligen Mischungsbereich erfolgen. Der Mischungsbereich zur Fällung der
- 20 katalytisch aktiven Metalle beträgt vorzugsweise weniger als 1/100, besonders bevorzugt weniger als 1/500, und mehr als 1/3000 des Behältervolumens, mit entsprechend kurzer Verweilzeit im Mischungsbereich von weniger als einer Minute.
- 25 Es ist ebenfalls möglich, die Fällung der katalytisch aktiven Metalle in einem dem Hauptreaktor vorgeschalteten kleinen Reaktor durchzuführen, dessen Volumen weniger als 1/100, vorzugsweise weniger als 1/500 des Hauptreaktors beträgt, wobei eine schnelle Überführung in den Hauptreaktor erfolgen soll, um eine Agglomeration der Fällungsprodukte der katalytisch aktiven Metall
- 30 untereinander zu vermeiden.

Als katalytisch aktive Metalle sind instabile Carbide bildende Metalle, insbesondere Fe, Ni, Co, Cu, Mn, Sn und Zn und deren Mischungen, geeignet.

Sie liegen nach der Fällung als Hydroxide oder Oxyhydroxide vor. Besonders bevorzugt sind Mischungen von Co und Mn im Mengenverhältnis von 1:3 bis 3:1 molar, gegebenenfalls weiterhin modifiziert durch Mo in einer Menge bis 10% molar.

5

Die Metallsalzlösungen der katalytisch aktiven Metalle werden in den Bereich eines ersten Rührers eingetragen, wobei eine hohe Übersättigung der Mutterlauge im Bereich des ersten Rührers erzeugt wird, vorzugsweise durch gleichzeitigen überschüssigen Eintrag von Alkalilauge in den Bereich dieses ersten Rührers. Der pH-Wert im Bereich des ersten Rührers wird nach Vermischen der eingetragenen Salz- und Alkalilösungen vorzugsweise ≥ 12 , bevorzugt ≥ 13 , besonders bevorzugt $\geq 13,5$ gehalten. Durch die hohe Übersättigung kommt es im Bereich des ersten Rührers spontan zu Bildung einer hohen räumlichen Dichte von Keimkristallen der Hydroxide der katalytisch aktiven Metalle. Durch Steuerung von Konzentration, pH-Wert, Temperatur und Verweilzeit (in Abhängigkeit von den eingesetzten katalytisch aktiven Metallen) im Bereich des ersten Rührers gelingt es, die Partikelgröße der Hydroxide der katalytisch aktiven Metalle auf die gewünschte Größe einzustellen.

20 Ferner kann in den Bereich des ersten Rührers Sauerstoff bzw. sauerstoffhaltiges Gas wie Luft eingedüst werden, um eine gleichzeitige Oxidation beispielsweise von Co^{2+} zu CoOOH oder Mn^{2+} zu MnOOH bzw. MnO_2 zu bewirken. Hierdurch kann die Partikelgröße des Fällungsproduktes in Richtung feinere Teilchen gesteuert werden.

25

Bevorzugt ist ein mittlerer Durchmesser der Hydroxide der katalytisch aktiven Metalle von 5 bis 200 nm, insbesondere bevorzugt zwischen 10 und 100 nm. Durch die nahezu vollständige Fällung der katalytisch aktiven Metalle in kürzester Zeit und die anschließende Vermischung mit der Mutterlauge des Fällungsreaktors, bei der die Konzentration der Hydroxide auf weniger als 1/100, vorzugsweise auf weniger als 1/500, herabgesetzt wird, gelingt es, Hydroxide der katalytisch aktiven Metalle mit einer engen Teilchengrößenverteilung zu erzielen.

30

- Die Trägermetallsalzlösungen werden in den zweiten Rührerbereich eingeleitet und hier mit der alkalischen Mutterlauge vermischt, wobei die Hydroxide des Trägermetalls ausgefällt werden. Je nach gewünschter Abmessung der
- 5 Trägermetallhydroxide kann zusätzlich eine basische Lösung, vorzugsweise wie im ersten Rührerbereich Ammoniak- und/oder Natriumhydroxidlösung zur Erhöhung der Übersättigung eingespeist werden. Ein pH-Wert von 8 bis 11 ist hier im Allgemeinen ausreichend. Besonders bevorzugt erfolgt die Fällung der Trägermaterialien bei einem pH-Wert von 9 bis 10,5.
- 10 Bevorzugte Trägermetalle sind Mg, Al, Ca, Si, Ti, Y, Zr und deren Mischungen, die durch Gehalte an V, Mo und/oder W modifiziert werden können. Bevorzugt sind Mg oder Al, insbesondere Mg, weiter bevorzugt mit bis zu 10 Mol% Mo.
- 15 Die Fällungsbedingungen für die Trägermetallhydroxide werden so eingestellt, dass Hydroxidteilchen mit einem mittleren Durchmesser von dem 2- bis 10-fachen des Durchmessers der Hydroxidteilchen der katalytisch aktiven Metalle entstehen.
- 20 Vorzugsweise werden die Salze der katalytisch aktiven Metalle und die Salze der Trägermetalle im molaren Verhältnis zwischen 0,2 und 2, vorzugsweise zwischen 0,7 und 1,3, gerechnet als Oxide, in den Reaktor eingeführt.
- Nach Fällung der jeweiligen Hydroxide wird die erhaltene Suspension noch
- 25 einen Zeitraum gerührt, so dass eine Agglomeration der Hydroxidteilchen bewirkt wird. Dieser Zeitraum kann sich über 0,5 bis 10 Stunden, vorzugsweise 1 bis 3 Stunden, erstrecken. Dabei lagern sich bevorzugt zunächst unterschiedliche Hydroxidteilchen aneinander an, so dass in den Agglomeraten überwiegend Trägermaterialprimärteilchen mit oberflächlichen
- 30 Aktivmaterialteilchen porös agglomeriert sind. Überwiegend werden dabei sphäroidische Agglomeratteilchen erhalten, die einen mittleren Agglomeratdurchmesser von bis zu 80 µm, vorzugsweise 2 bis 50 µm, insbesondere bevorzugt weniger als 20 µm, aufweisen. Die sphärischen

Agglomeratteilchen weisen eine Porosität von > 5 Vol %, bevorzugt > 10 Vol % und besonders bevorzugt von > 20 Vol % auf.

Die erhaltenen, aus Träger-Primärteilchen und katalytisch aktiven
5 Primärteilchen bestehenden Agglomerate werden von der Mutterlauge abgetrennt, neutral gewaschen und getrocknet und an Luft bei 350 bis 500°C kalziniert.

Die Kalzinierung im Anschluss an die Trocknung kann auch unmittelbar vor der
10 Durchführung des katalytischen Prozesses vor oder im Rahmen der Aktivierungsphase erfolgen.

Es ist in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle nicht erforderlich den kalzinierten Katalysator einem Mahlvorgang zu unterwerfen.

Fig. 1 zeigt schematisch einen für die vorzugsweise kontinuierliche
15 Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeigneten Reaktor 1. Der Reaktor weist einen Reaktorbehälter 2 mit zwei Rührern 3 und 4 auf, mit entsprechenden Vermischungsbereichen, in denen die Rührer auf die Behälterflüssigkeit Scherwirkung entfalten. Der Rührerbereich für die Fällung der katalytisch aktiven Metalle ist durch ein zylindrisches, in vertikaler Richtung
20 offenes Abschirmblech 5 abgeschirmt. In den volumenmäßig kleinen Rührerbereich bei dem Rührer 3 wird über Leitung 6 im bevorzugten Falle wässrige Aktivmetallsulfatlösung und über Leitung 7 Natronlauge und/oder wässrige Ammoniaklösung eingespeist. In den Bereich des Hauptrührers 4 werden über Leitung 8 die Trägermetallsulfate und über Leitung 9
25 gegebenenfalls Natronlauge und/oder Ammoniaklösung eingespeist. Ferner kann über Leitung 10 Verdünnungswasser zur Kontrolle des Reifungs- und Agglomerierungsprozesses der in den Rührerbereichen gefällten Hydroxide eingespeist werden. An geeigneter Stelle, beispielsweise am Boden des Behälters 2, wird über Leitung 11 Fällungssuspension abgezogen.

30

In Fig. 2 ist schematisch ein Reaktor dargestellt, der einen dritten Rührer 12 und eine Abschirmung 13 zur stärker getrennten Fällung der Trägermetalle

aufweist. Im Übrigen bezeichnen gleiche Bezugszeichen wie in Fig.1 gleiche Elemente.

Die Abtrennung von Partikeln aus der Mutterlauge kann durch an sich bekannte
5 Verfahren, beispielsweise durch Sedimentation, in Zyklonen,
Rotationsabscheidern oder durch Filtration, erfolgen.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorpulver können zur Herstellung von
Kohlenstoffnanoröhrchen und/oder Kohlenstofffasern eingesetzt werden.

10 Die Erfindung wird nachfolgend am Beispiel der Herstellung von
Katalysatorpartikeln mit Kobalt/Mangan-Aktivmetallen und
Magnesium/Aluminium-Trägermetallen näher erläutert.

Beispiele 1 bis 7:

15

Es wird ein Reaktor gemäß Fig. 1 eingesetzt. Der Laborreaktor hat ein
Flüssigkeitsvolumen von 10 l. Der Rührerbereich 3 hat ein Volumen von 20 ml.
Die Stoffströme 6 bis 10 entsprechend den Bezugszeichen in Fig. 1 werden bei
Raumtemperatur in der in Tabelle 1 angegebenen Menge und Konzentration
20 zugeführt. Die Stoffströme werden gravimetrisch geregelt. Jeweils nach
Einstellung stationärer Verhältnisse wird über 3 Stunden Feststoff von der
Mutterlauge abfiltriert, auf dem Filter neutral gewaschen und bei 150°C
getrocknet und bei 420°C an Luft kalziniert.

25 Die mittlere Katalysatorpartikelgröße wird optisch zu 35 bis 40 µm
Durchmesser bestimmt. Die Partikel bestehen aus sphärisch agglomerierten
Trägerpartikeln, die oberflächlich mit einer Vielzahl kleinerer Oxidpartikel der
katalytisch aktiven Metalle belegt sind.

30 Die Aktivität der Katalysatorpulver wird wie folgt getestet: Jeweils 0,5 g des
Katalysatorpulvers werden in dünner Schicht in ein Quarzschiffchen gefüllt, das
in ein Quarzglasrohr eingeschoben wird. Das Quarzglasrohr wird in einen
Rohröfen eingelegt und beidseitig an Gasleitungen angeschlossen. Das

Quarzglasrohr wird mit einer Mischung aus 60 Vol.-% Wasserstoff und 40 Vol.-% Argon gespült und unter strömendem Spülgas langsam auf 630°C aufgeheizt, wobei die Oxidteilchen der katalytisch aktiven Metalle zum Metall reduziert werden. Aufgrund der dadurch bedingten Volumenabnahme der katalytisch aktiven Primärteilchen kommt es in den Agglomeraten zu Spannungen, die zum Zerfall der Agglomerate führen. Nach 60 Minuten wird dann 50% des Spülgases durch Ethen (Ethylen) ersetzt.

10

Tabelle 1:

Stoffstrom		6		7	8		9	10
Beispiel		CoSO ₄	MnSO ₄	NaOH	MgSO ₄	Al ₂ (SO ₄) ₃	NH ₃	H ₂ O
1	l/h	0,2		1,2	1,35		0,13	0,9
	g/l	320	34,2	82	43	172	149	
2	l/h	0,2		1,2	0,94		0,13	0,9
	g/l	120	120	60	43	172	133	
3	l/h	0,25		1,2	0,35		0,2	1
	g/l	120	120	31	43	172	74	
4	l/h	0,2		1,2	0,2		0,13	1,2
	g/l	120	120	21	105	113	117	
5	l/h	0,2		1,2	0,29		0,13	0,9
	g/l	140	115	25	163	58,5	107	
6	l/h	0,3		1,2	0,32		0,13	-
	g/l	120	120	31	225	-	77	
7	l/h	0,2		1,26	0,4		0,13	0,9
	l/h	120	120	31	-	214	112	

Nach 120 Minuten wird unter Spülgas wieder langsam abgekühlt, das Quarzschiffchen entnommen und das Gewicht des Produktes bestehend aus CNT und Katalysatorpulver bestimmt. Das Ergebnis ist in Tabelle 2 dargestellt.

15

Tabelle 2:

Beispiel	1	2	3	4	5	6	7
g	26	47	94	106	126	112	53

Patentansprüche:

1. Katalysatorpulver umfassend Pulverteilchen mit einem Kern aus einem Trägermaterial und einer Vielzahl auf der Oberfläche des Trägermaterials angeordnete Teilchen aus Verbindungen von Metallen mit Katalysatoraktivität mit einer mittleren Querabmessung von 10 bis 200 nm, wobei die Trägermaterialpulverteilchen sphäroidisch porös agglomeriert sind.
2. Katalysatorpulver nach Anspruch 1, wobei das Trägermaterial Oxide und/oder Hydroxide der Elemente der 2., 3. und/oder 4. Hauptgruppe und/oder der 3. und 4. Nebengruppe des Periodensystems umfasst.
3. Katalysatorpulver nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Teilchen mit Katalysatoraktivität mindestens eines der Metalle Fe, Ni, Co, Cu, Mn, Zn, Sn und/oder deren Mischungen umfassen.
4. Katalysatorpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Agglomeratpulverteilchen einem mittleren Durchmesser von 2 bis 80 µm aufweisen.
5. Katalysatorpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Agglomeratpulverteilchen sphärische Morphologie aufweisen.
6. Verwendung der Katalysatorpulver nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen und/oder Fasern.
7. Verfahren zur Herstellung von Katalysatorpulveragglomeraten aus Trägermaterialprimärteilchen und Primärteilchen mit katalytischer Aktivität, dadurch gekennzeichnet, dass Vorläufer der Trägermaterialien und der Teilchen mit Katalysatoraktivität aus entsprechenden Salzlösungen lokal getrennt in Gegenwart von basischen Fällmitteln gefällt werden und die die Fällungsprodukte enthaltenden Fällungslösungen vereinigt werden,

wobei sich die Primärteilchen mit Katalysatoraktivität an den Trägermaterialprimärteilchen anlagern, und agglomeriert werden, die erhaltenen Feststoffe abgetrennt werden und in die Katalysatorpulverteilchen überführt werden.

5

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Fällung der Teilchen mit katalytischer Aktivität bei einem pH-Wert von ≥ 12 erfolgt.

10

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Fällung der Trägermaterialien bei einem pH-Wert von 8 bis 11 erfolgt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Salzlösungen Chlorid-, Acetat- oder Sulfat-Lösungen, insbesondere Sulfatlösungen, sind.

15

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Fällungslösungen vereinigt werden, bevor das Trägermaterial vollständig ausgefallen ist.

20

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallsalze mit Katalysatoraktivität und die Metallsalze zur Erzeugung der Trägermaterialien in einem molaren Verhältnis von 0,2 bis 2, vorzugsweise 0,7 bis 1,3, eingesetzt werden.

25

30

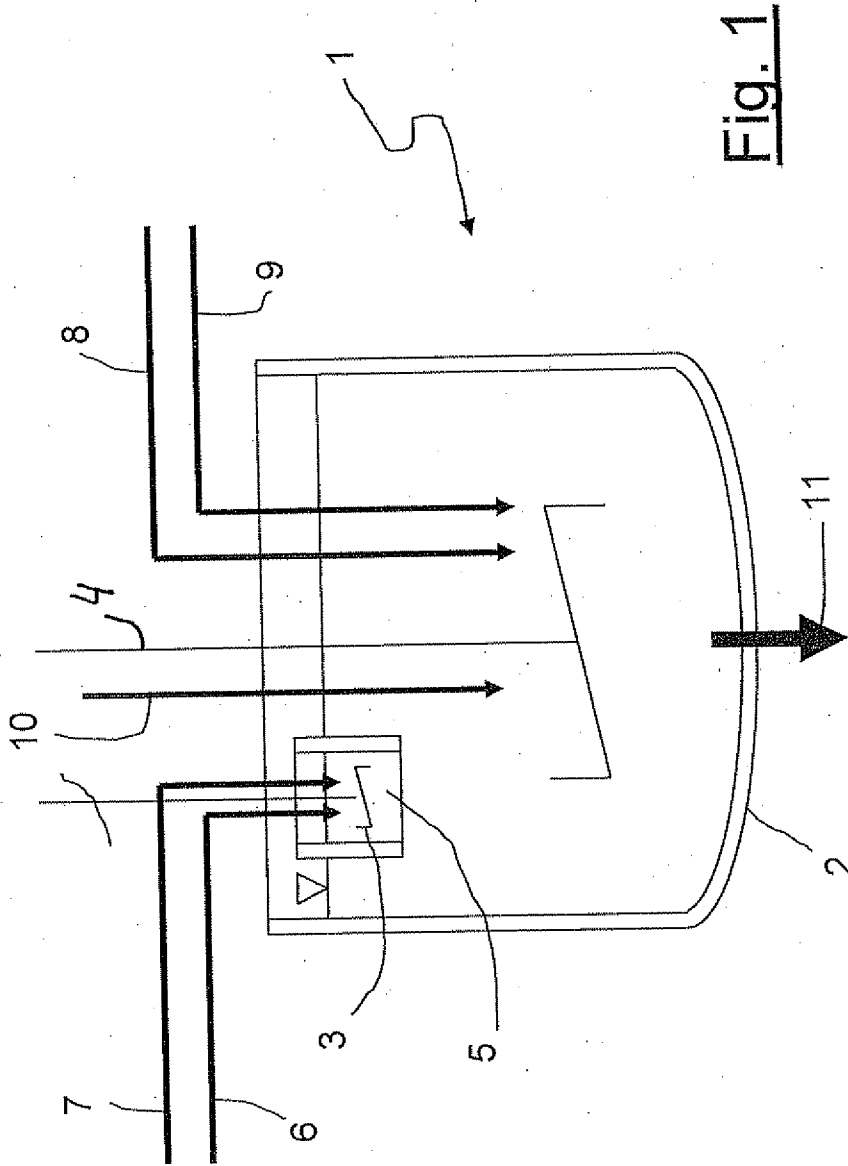


Fig. 1

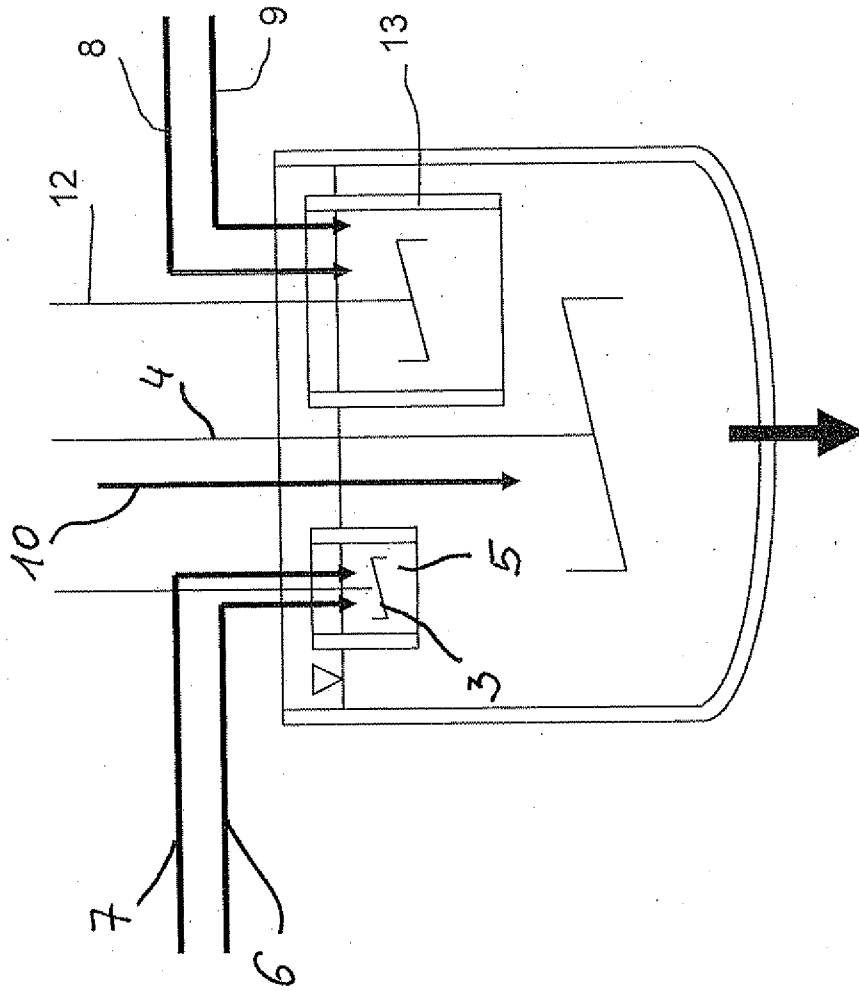


Fig. 2