



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2004 054 959 A1** 2006.05.18

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 054 959.1**

(22) Anmeldetag: **13.11.2004**

(43) Offenlegungstag: **18.05.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **B01J 23/84** (2006.01)  
**B82B 3/00** (2006.01)

(71) Anmelder:

**Bayer Technology Services GmbH, 51373  
Leverkusen, DE**

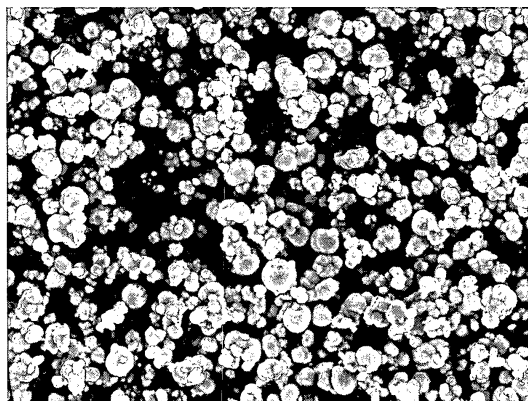
(72) Erfinder:

**Buchholz, Sigurd, Dr., 50825 Köln, DE; Gordon,  
Daniel, Dr., 51373 Leverkusen, DE; Michele, Volker,  
Dr., 51065 Köln, DE; Mieczko, Leslaw, Prof., Dr.,  
41542 Dormagen, DE; Münnich, Christian, Dr.,  
51061 Köln, DE; Rudolf, Reiner, Dr., 51373  
Leverkusen, DE; Wolf, Aurel, Dr., 42489 Wülfrath,  
DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Katalysator zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen durch Zersetzung von gas-förmigen Kohlenverbindungen an einem heterogenen Katalysator**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen, insbesondere solcher mit einem Durchmesser von 3-150 nm und einem Aspektverhältnis Länge : Durchmesser (L : D) > 100 durch Zersetzung von Kohlenwasserstoffen an einem heterogenen Katalysator, der Mn, Co, bevorzugt auch Molybdän, sowie ein inertes Trägermaterial enthält, sowie den Katalysator und die Kohlenstoffnanoröhrchen selbst und deren Verwendung.



4696 : 1

5µm

### Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen, insbesondere solcher mit einem Durchmesser von 3–150 nm und einem Aspektverhältnis Länge:Durchmesser (L:D) > 100 durch Zersetzung von Kohlenwasserstoffen an einem heterogenen Katalysator der Mn, Co, bevorzugt auch Molybdän, sowie ein inertes Trägermaterial enthält sowie den Katalysator und die Kohlenstoffnanoröhrchen selbst und deren Verwendung

**[0002]** Unter Kohlenstoffnanoröhrchen werden hauptsächlich zylinderförmige Kohlenstoffröhren mit einem Durchmesser zwischen 3 und 80 nm verstanden, die Länge beträgt ein Vielfaches, mindestens 100-faches, des Durchmessers. Diese Röhrchen bestehen aus Lagen geordneter Kohlenstoffatome und weisen einen in der Morphologie unterschiedlichen Kern auf. Diese Kohlenstoffnanoröhrchen werden beispielsweise auch als „carbon fibrils“ oder „hollow carbon fibres“ bezeichnet. Die beschriebenen Kohlenstoffnanoröhrchen haben aufgrund ihrer Dimensionen und ihrer besonderen Eigenschaften eine technische Bedeutung für die Herstellung von Kompositmaterialien. Wesentliche weitere Möglichkeiten liegen in Elektronik-, Energie- und weiteren Anwendungen.

### Stand der Technik

**[0003]** Kohlenstoffnanoröhrchen sind ein seit längerer Zeit bekanntes Material. Obwohl Iijima in 1991 (S. Iijima, Nature 354, 56–58, 1991) allgemein als Entdecker der Nanotubes bezeichnet wird, sind diese Materialien, insbesondere faserförmige Graphitmaterialien mit mehreren Graphitschichten schon länger bekannt. So wurde z.B. bereits in den 70er und frühen 80er Jahren die Abscheidung von sehr feinem faserförmigen Kohlenstoff aus der katalytischen Zersetzung von Kohlenwasserstoffen beschrieben (GB 1469930A1, 1977 und EP 56004 A2, 1982, Tate und Baker). Allerdings werden die auf Basis kurzkettiger Kohlenwasserstoffe hergestellten Kohlenstofffilamente nicht näher im Bezug auf ihren Durchmesser charakterisiert. Die Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen mit Durchmessern kleiner 100 nm ist unter anderem auch in EP 205 556 B1 bzw. WO A 86/03455 beschrieben. Für die Herstellung werden hier leichte (d. h. kurz- und mittelkettige aliphatische oder ein- oder zweikernige aromatische) Kohlenwasserstoffe und ein auf Eisen basierender Katalysator beschrieben, an dem Kohlenstoffträger bei Temperaturen oberhalb von 800–900°C zersetzt werden. Die bekannten Methoden umfassen beispielsweise Lichtbogen-, Laserablations- und katalytische Verfahren. Bei vielen dieser Verfahren werden Ruß, amorpher Kohlenstoff und Fasern mit hohen Durchmessern als Nebenprodukte gebildet. Bei den katalytischen Verfahren kann zwischen der Abscheidung an geträgerten Katalysatorpartikeln und der Abscheidung an in-situ gebildeten Metallzentren mit Durchmessern im Nanometerbereich (sogenannte Flow-Verfahren) unterschieden werden. Bei der Herstellung über die katalytische Abscheidung von Kohlenstoff aus bei Reaktionsbedingungen gasförmigen Kohlenwasserstoffen (im folgenden CCVD; Catalytic Carbon Vapour Deposition) werden als mögliche Kohlenstoffspender Acetylen, Methan, Ethan, Ethylen, Butan, Buten, Butadien, Benzol und weitere, Kohlenstoff enthaltende Edukte genannt. Die Katalysatoren beinhalten in der Regel Metalle, Metalloxide oder zersetzbare bzw. reduzierbare Metallkomponenten. Beispielsweise sind im Stand der Technik als Metalle Fe, Mo, Ni, V, Mn, Sn, Co, Cu und weitere genannt. Die einzelnen Metalle haben meist zwar eine Tendenz Nanotubes zu bilden, allerdings werden laut Stand der Technik hohe Ausbeuten und geringe Anteile amorpher Kohlenstoffe vorteilhaft mit Metallkatalysatoren erreicht, die eine Kombination der oben genannten Metalle enthalten. Besonders vorteilhafte Systeme basieren gemäß Stand der Technik auf Kombinationen, die Fe oder Ni enthalten. Die Bildung von Kohlenstoffnanoröhrchen und die Eigenschaften der gebildeten Röhrchen hängen in komplexer Weise von der als Katalysator verwendeten Metallkomponente oder einer Kombination mehrerer Metallkomponenten, dem verwendeten Trägermaterial und der Wechselwirkung zwischen Katalysator und Träger, dem Eduktgas und dessen Partialdruck, einer Beimischung von Wasserstoff oder weiteren Gasen, der Reaktionstemperatur und der Verweilzeit bzw. dem verwendeten Reaktor ab. Eine Optimierung stellt eine besondere Herausforderung für einen technischen Prozess dar.

**[0004]** Anzumerken ist, dass die bei der CCVD verwendete und als Katalysator bezeichnete Metallkomponente im Laufe des Syntheseprozesses verbraucht wird. Dieser Verbrauch ist auf eine Desaktivierung der Metallkomponente zurückzuführen, z.B. aufgrund von Abscheidung von Kohlenstoff auf dem gesamten Partikel, die zur vollständigen Bedeckung des Partikels führt (dem Fachmann ist dies als „Encapping“ bekannt). Eine Reaktivierung ist in der Regel nicht möglich bzw. wirtschaftlich nicht sinnvoll. Es werden oftmals nur maximal wenige Gramm Kohlenstoffnanoröhrchen pro Gramm Katalysator erhalten, wobei der Katalysator hier die verwendete Gesamtheit von Träger und Katalysator umfasst. Aufgrund des geschilderten Verbrauchs an Katalysator stellt eine hohe Ausbeute an Kohlenstoffnanoröhrchen bezogen auf den eingesetzten Katalysator eine wesentliche Anforderung an Katalysator und Verfahren dar.

**[0005]** Für eine technische Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen z.B. als Bestandteil zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften oder Leitfähigkeit von Kompositmaterialien ist wie bei allen technischen Verfahren eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute bei Erhaltung der besonderen Eigenschaften der Nanoröhrchen sowie Minimierung der aufzuwendenden Energie und Betriebsstoffe anzustreben. Auf der Laserablation von Kohlenstoff basierende Anwendungen liefern oftmals nur geringe Produktionsraten und hohe Anteile an amorphem Kohlenstoff bzw. Ruß. Die Überführung dieser Aufbauten im Labormaßstab mit Produktionsraten weniger Gramm pro Tag in einen technischen Maßstab ist meist nur schwer möglich. So ist auch die Laser-Ablation teuer und ein Scale-Up schwierig. Auch verschiedene in der Literatur beschriebene Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen durch CCVD zeigen zwar die prinzipielle Eignung verschiedener Katalysatoren, weisen oftmals aber nur eine geringe Produktivität auf. Für die Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen werden auch Katalysatoren und besondere Reaktionsschritte beschrieben, die neben dem Reaktionsschritt der Abscheidung auch die gezielte Vorbehandlung in besonderen Reaktionsatmosphären, wie insbesondere reduzierende Wasserstoffatmosphären, beschreiben.

**[0006]** Die folgenden Beispiele aus der Literatur und insbesondere Patentreliteratur sowie die darin enthaltenen Verweise sollen den Stand der Technik illustrieren.

**[0007]** Zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen sind verschiedene Verfahren und Katalysatoren bekannt. Bereits in EP 0205 556 A1 (Hyperion Catalysis International) werden solche Kohlenstoffnanoröhrchen beschrieben. Die zitierte Schutzrechtsanmeldung beschreibt einen eisenhaltigen Katalysator und die Umsetzung verschiedenster Kohlenwasserstoffe bei hohen Temperaturen oberhalb von 800–1000°C. Ebenfalls wird die Verwendung von Ni als Katalysator beschrieben z.B. Dissertation M.G. Nijkamp, Universiteit Utrecht, NL, 2002 „Hydrogen Storage using Physisorption Modified Carbon Nanofibers and Related Materials“. Ebenfalls werden von Shaikhutdinov et al. (Shamil' K. Shaikhutdinov, L.B. Avdeeva, O.V. Goncharova, D.I. Kochubey, B.N. Novgorodov, L.M. Plyasova, „Coprecipitated Ni-Al and Ni-Cu-Al catalysts for methane decomposition and carbon deposition I.“, Applied Catalysis A: General, 126, 1995, Seiten 125-139) Ni-basierende Systeme als aktiv in der Zersetzung von Methan zu Kohlenstoffnanomaterialien beschrieben. Einen weiteren Überblick über Methoden zur Herstellung geben beispielsweise Geus und DeJong in einem Übersichtsartikel (K.P. De Jong und J.W. Geus in Catal. Rev.-Sci. Eng., 42(4), 2000, Seiten 481–510). Es können sowohl reine Metalle als auch Kombinationen verschiedener Metalle eingesetzt werden, wie z.B. die Anmeldungen WO 03/004410 (Nanocyl), US 6 358 878 B1 (Hyperion Catalysis International) US 6 518 218 B1 (General Electric), CN 1443708 (Universität Zhejiang) offenbaren. Die optimale Ausbeute an Kohlenstoffröhrchen ist meist jedoch immer noch unbefriedigend, oder es muss ein erhöhter technischer Aufwand getrieben werden, um Materialien mit den gewünschten Eigenschaften zu erhalten, wie im weiteren erläutert wird. Die technische Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Aufgrund der in diesen Abschnitten beschriebenen Bedeutung des Katalysators für die Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrchen sind die verwendeten Reaktionsapparate eng mit dem verwendeten Katalysator und den resultierenden Eigenschaften des hergestellten Nanomaterials verknüpft. Es können zwar vergleichbare katalytisch aktive Elemente oder deren Kombinationen eingesetzt werden, die optimalen Bedingungen der technischen Reaktionsführungen ergeben sich jedoch erst durch das komplizierte Wechselspiel von Eduktgas und -konzentration, Katalysatoreigenschaften, Hydrodynamik im Reaktor und Produkteigenschaften.

**[0008]** In EP 1 375 424 A1 wird eine technische Vorrichtung zur Herstellung von Kohlenstoffnanomaterialien beschrieben und auch eine sehr allgemeine Katalysatorzusammensetzung genannt. Die Katalysatorzusammensetzung wird mit der Anwesenheit der Elemente Fe, Ni oder Co angegeben. Es wird jedoch keine genaue, besonders geeignete Zusammensetzung genannt. In einer Arbeit von Cassell et. al. werden verschiedene Katalysatoren für die Herstellung von Single Wall Carbon Nanotubes beschrieben, die auf Eisen/Molybdänsystemen basieren. Es werden bei Einsatz von 5 g Katalysator gerade 1,5 g Kohlenstoffnanoröhrchen hergestellt (Cassell et. al. „Large Scale Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes“, Journal of Physical Chemistry, 1999, 103 (31), Seiten 6484-6492). Wang et al (Y. Wang, F. Wie, G. Gu und H. Yu, „Agglomerated carbon nanotubes and its mass production in a fluidized bed reactor“ Physica B, 2002, 323, Seiten 327–329) beschreiben die Verwendung eines reinen Fe-Katalysators für die Herstellung von Agglomeraten kleine als 100 µm. Die Verwendung poröser Materialien (z.B. Silika, Alumina oder Zeolithe) führt zu den Nachteilen, dass eine erhöhte Bildung von Ruß und/oder amorphem Kohlenstoff beobachtet wird und diese Trägermaterialien aufgrund ihrer chemischen Beständigkeit nur schwer von den Kohlenstoffmaterialien zu trennen sind, ohne dass diese durch die Reinigung angegriffen werden (Hiura et. al., NEC Corporation, US 5698175).

**[0009]** Für die Reinigung der Kohlenstoffnanoröhrchen von Katalysatorbestandteilen kommen z.B. Reinigungsschritte mit verdünnten oder stark oxidierenden mineralischen Säuren, verdünnten oder konzentrierten Basen oder Kombinationen daraus in Betracht (K. Hernadi et. al., Solid State Ionics, 141–142, 2001, 203–209,

M. Toebes et. al., Catalysis, 42, 2004, 307–315).

**[0010]** In EP 1 318 102 A1 und WO 03/004410 A1 (Nanocyl S.A.) werden Katalysatoren auf Basis der Elemente Fe, Co, Ni, V, Mo, Cu auf besonders ausgewählten Trägern aufgeführt. Die maximalen Ausbeuten liegen immer bei Werten von  $m_{\text{Nanoröhren}}/m_{\text{Katalysator}} \leq 5-6$ . Die ausgewählten Träger sollen zu einer leichten Reinigung bei vorteilhaften Eigenschaften der hergestellten Nanoröhren führen. Als besondere Träger werden Hydroxide und Carbonate angeführt, diese wandeln sich jedoch, wie dem Fachmann bekannt ist, bei den zur Synthese von Kohlenstoffnanomaterialien notwendigen Temperaturen in die entsprechenden Oxide um. Darüber hinaus müssen diese Träger separat hergestellt werden und die Aktivkomponente bestehend aus einem oder mehreren Metalloxiden bzw. reduzierbaren Metallverbindungen auf diese Träger aufgebracht werden. Hierbei ist die aufbringbare Menge an Aktivkomponenten begrenzt, da nur geringe Beladungen mit einer Aktivkomponente zu einer hohen Dispersion und kleinen Primärpartikeldurchmessern führen und somit die Bildung von Kohlenstoffnanoröhren ermöglichen (G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Handbook of Heterogeneous Catalysis, VCH, Weinheim, Germany, 1997, Voll. S. 191 ff., K.P. De Jong, J.W. Geus, Catal. Rev. Sci. Eng., 2000, 42, 4, 481–510, Dissertation M.S. Hoogenraad, Universiteit Utrecht, NL, 1995).

**[0011]** In EP 1368505 A1 (Electrovac) wird das Coaten eines Substrates mit einem Ni oder Co-basierenden Katalysator beschrieben. Hierbei besteht ein hoher technischer Aufwand in der Herstellung des Substrates mit einer besonderen Schicht an stromlos abgeschiedenem Ni- oder Co-basiertem Katalysator. Des weiteren wird der Katalysator in dem nur batchweise zu betreibenden Verfahren einer thermischen Aktivierungsphase in reduzierender Atmosphäre unterworfen, was einen zusätzlichen Aufwand bedeutet.

**[0012]** Durch besondere Träger / Partikelkonfigurationen sollen optimale Strukturen erhalten werden, die eine gute Einarbeitbarkeit, insbesondere Dispergierbarkeit, erlauben. Hierbei wurde insbesondere die Struktur der Kohlenstoffnanomaterialien optimiert. Für die Herstellung einer besonderen Modifikation der Kohlenstoffnanoröhren speziell für die Anwendung in Polymeren wird auch z.B. in US 6,358,878 B1 (Hyperion Catalysis International Inc.) die Verwendung von Trägern mit wohl definierter Struktur berichtet. Eine teilweise parallele Ausrichtung der langen Nanoröhren und Fasern zu Bündeln wird durch die Verwendung von Trägermaterialien erreicht, die eine Struktur aus spaltbaren planaren Flächen aufweisen oder aus Kristalliten mit eben solchen spaltbaren Flächen bestehen. Diese Materialien liefern zwar ein Material, dass für die Polymeranwendung besonders geeignet ist, allerdings werden die aktiven Komponenten bevorzugt durch Tränk- und Imprägnierverfahren aufgebracht. Wie allgemein in der Literatur zur Herstellung heterogener Katalysatoren bekannt ist, ist jedoch die Menge der Katalysatorbeladung bei gleichzeitig hoher Dispergierung limitiert. Für das Kohlenstoffnanoröhrenwachstum vorteilhaft sind aber sehr hohe Dispergierungen bzw. geringe Durchmesser der aktiven Katalysatorkomponenten. Geringe Aktivkomponentendurchmesser werden bei Imprägnierungen oder Auffällungen auf Katalysatorträger nur bei geringen Beladungen und hoher Dispersion erzielt. Dadurch wird die Leistungsfähigkeit der verwendeten Katalysatoren stark begrenzt. In US 6,358,878 B1 werden typische Ausbeuten in der Größenordnung des 20-25-fachen der eingesetzten Katalysatormasse genannt. Höhere Ausbeuten werden nicht offenbart. Bei den dargelegten Katalysatoren ist der Gehalt an Katalysator- und Trägerresten so hoch, dass diese Reste für die weitere Verwendung entfernt werden müssen. Hieraus ergibt sich ein erhöhter technischer Aufwand, der mehrere weitere Verfahrensschritte nach sich zieht. Weiterhin werden durch die Aufarbeitung und Reinigung unter Umständen die Morphologie und Eigenschaften der Kohlenstoffnanoröhren je nach gewählter Verfahrensweise beeinflusst.

**[0013]** Eine leichte Entfernung des Katalysators ist beispielsweise auch das Ziel in der oben genannten Anmeldung WO 03/004410 A1. Als Lösung für dieses Problem wird die Verwendung von Hydroxiden und/oder Carbonaten von Ca, Mg, Al, Ce, Ti, La als Träger genannt.

**[0014]** Grundsätzlich haben die als Stand der Technik bekannten Verfahren und Katalysatoren das Problem, dass das Verhältnis Katalysatormenge/Menge an erzeugten CNTs nicht zufriedenstellend ist.

#### Aufgabenstellung

**[0015]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand ausgehend vom Stand der Technik nunmehr darin, einen Katalysator und ein Verfahren für die Herstellung der oben beschriebenen Kohlenstoffnanoröhren zu entwickeln, die die Herstellung von mehrlagigen Kohlenstoffnanoröhren mit Durchmessern von 3 bis 200 nm, bevorzugt 3–150 nm besonders bevorzugt 3–60 nm und einem Aspektverhältnis von  $L:D > 100$ , bevorzugt  $> 500$  besonders bevorzugt  $> 3000$  auf eine technisch effiziente Art und Weise, d.h. insbesondere möglichst hohe Eduktumsätze und eine geringe Katalysatorzugabe ermöglichen.

**[0016]** Gegenstand der Erfindung ist daher ein Katalysator und ein Verfahren zur Abscheidung von Carbon Nanotubes unter Verwendung eines solchen Katalysators aus der Gasphase an heterogenen Katalysatoren mit den Basiskomponenten Mn und Co, vorzugsweise Mn und Co in ähnlichen Verhältnissen, bevorzugt in zusätzlicher Anwesenheit von Mo und ggf. weiteren Übergangsmetallen, wobei als Edukt unter Reaktionsbedingungen gasförmige Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden.

**[0017]** Überraschenderweise zeigte sich in den Versuchen zur heterogen katalysierten Abscheidung von Carbon Nanotubes, dass ein auf den Elementen Mn-Co-basierender Katalysator nicht nur Carbon Nanotubes in sehr guter Qualität und mit hohem graphitischem Anteil produzierte, sondern dass die Ausbeute an Kohlenstoffnanoröhrchen bezogen auf die eingesetzte Katalysatormasse unter geeigneten Reaktionsbedingungen auch besonders hoch ist. Überraschenderweise werden höhere Erträge als mit vergleichbar hergestellten Fe- und Fe-/Mo-Katalysatoren erhalten.

**[0018]** Die Kohlenstoffnanoröhrchen wachsen dabei überraschenderweise in Form eines „Expanding Universe“, wobei die in den Katalysatoragglomeraten enthaltenen Katalysatorprimärteilchen durch die statistisch in alle Richtungen wachsenden Nanoröhrchen auseinandergetrieben werden und ein lockeres Material mit einer Schüttdichte  $< 500 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  entsteht.

**[0019]** Der erfindungsgemäße Katalysator basiert auf den Komponenten Mangan und Kobalt. Vorteilhaft ist eine Zugabe von Molybdän. Zusätzlich zu den Basiskomponenten kann die Zugabe von einer oder mehreren Metallkomponenten erfolgen. Beispiele für letztere sind alle Übergangsmetalle, bevorzugt auf den Elementen Fe, Ni, Cu, W, V, Cr, Sn basierende Metallkomponenten. Der erfindungsgemäße Katalysator enthält bevorzugt 2–98 mol.-% Mn und 2–98 mol.-% Co bezogen auf den Gehalt aktiver Komponenten in metallischer Form. Besonders bevorzugt ist ein Gehalt von 10–90 mol.-% Mn und 10–90 mol.-% Co, besonders bevorzugt ist ein Gehalt von 25–75 mol.-% Mn und 25–75 mol.-% Co. Die Summe der Anteile von Mn und Co, bzw. Mn, Co und Mo ergibt dabei nicht zwangsläufig 100 %, insofern weitere Elemente, wie oben genannt, zugegeben werden. Bevorzugt ist eine Zugabe von 0,2–50% von einer oder mehreren weiteren Metallkomponenten. Besonders bevorzugt ist ein Gehalt von 10–90 mol.-% Mn, 10–90 mol.-% Co und 0–10 mol.-% Molybdän. Ganz besonders bevorzugt ist ein Gehalt von 25–75 mol.-% Mn, 25–75 mol.-% Co und 0–25 mol.-% Molybdän.

**[0020]** Insbesondere bevorzugt sind Katalysatoren, die ähnliche Massenanteile Mn und Co aufweisen. Bevorzugt ist ein Verhältnis Mn/Co von 2:1 bis 1:2, besonders bevorzugt 1,5:1 bis 1:1,5.

**[0021]** Der erfindungsgemäße Katalysator kann auf verschiedene Art und Weise hergestellt werden. Denkbar ist die Auffällung auf Trägermaterialien, die Imprägnierung von Trägermaterialien, die Cofällung der katalytisch aktiven Substanzen in Anwesenheit eines Trägers, eine Cofällung der katalytisch aktiven Metallverbindungen zusammen mit dem Trägermaterial oder eine Cofällung der katalytisch aktiven Metallverbindungen zusammen mit einer inerten Komponente, die in weiteren Schritten der Katalysatorbehandlung ein Trägermaterial formt.

**[0022]** Es können verschiedene Ausgangsverbindungen eingesetzt werden, sofern diese im verwendeten Lösungsmittel löslich sind, bzw. im Falle einer Auf- oder Cofällung auch gemeinsam gefällt werden können. Beispiele für diese Ausgangsverbindungen sind Acetate, Nitrate, Chloride und weitere lösliche Verbindungen. Die Fällung kann z.B. durch eine Änderung der Temperatur, der Konzentration (auch durch Verdampfen des Lösungsmittels), durch eine Änderung des pH-Wertes und/oder durch die Zugabe eines Fällungsgenozes oder Kombinationen daraus herbeigeführt werden. Bevorzugt sind leichte Alkohole und / oder Wasser als Lösungsmittel. Besonders bevorzugt sind wässrige Syntheserouten.

**[0023]** Vorteilhaft und daher bevorzugt ist die Cofällung der Komponenten, insbesondere aus wässriger Lösung, z.B. unter Zugabe von Ammoniumcarbonat, Ammoniumhydroxid, Harnstoff, Alkalicarbonat und -Hydroxide. Die Fällung kann sowohl absatzweise als auch kontinuierlich erfolgen. Zur Verbesserung des Fällverhaltens und zur Oberflächenmodifikation der hergestellten Feststoffe können oberflächenaktive Substanzen (z.B. ionische oder nicht-ionische Tenside oder Carbonsäuren) zugegeben werden. Der in Form eines Feststoffs anfallende Katalysator kann nach dem Fachmann bekannten Methoden wie z.B. Filtrieren, Zentrifugieren, Eindampfen und Einengen von den Eduktlösungen getrennt werden. Bevorzugt sind die Zentrifugation und die Filtration. Der erhaltene Feststoff kann weiter gewaschen oder direkt, wie erhalten, weiter eingesetzt werden. Für eine verbesserte Handhabbarkeit des erhaltenen Katalysators kann dieser getrocknet werden. Wie bei heterogenen Katalysatoren bekannt, kann eine weitere Konditionierung der Katalysatoren von Vorteil sein. Diese Konditionierung kann die Kalzinierung und thermische Behandlung sowie die Behandlung mit reaktiven Atmosphären oder z.B. Wasserdampf mit dem Ziel der Verbesserung der katalytischen Eigenschaften sein. Bevorzugt ist eine thermische Vorbehandlung in oxidierender Atmosphäre bei Temperaturen zwischen 300°C und

900°C. Der Konditionierung vor- oder nachgeschaltet kann eine Formgebung und/oder Klassierung sein. In bestimmten Fällen kann die Vorbehandlung des technisch einzusetzenden Katalysators mit einem Reaktivgas wie z.B. H<sub>2</sub>, Kohlenwasserstoffen, CO oder mit Gemischen der genannten Gase von Vorteil sein. Über eine solche Vorbehandlung können die enthaltenen Metallverbindungen in Ihrem Oxidationszustand verändert, aber auch die Morphologie der Katalysatorstruktur beeinflusst werden.

**[0024]** Bevorzugt ist der direkte Einsatz des Katalysators, eine reduktive Vorbehandlung oder aber die gänzliche oder teilweise Überführung der katalytisch aktiven Substanzen in die korrespondierenden Carbide.

**[0025]** Das erfindungsgemäße Verfahren kann in verschiedenen Reaktortypen durchgeführt werden. Beispielsweise seien hier Festbettreaktoren, Rohrreaktoren, Drehrohrreaktoren, Wanderbettreaktoren, Reaktoren mit einem blasenbildenden, turbulenten oder durchstrahlten Wirbelbett, intern oder extern zirkulierende Wirbelbetten genannt. Es ist auch möglich, den Katalysator in einen mit Partikeln gefüllten Reaktor zu geben, der beispielsweise unter die oben genannten Klassen fällt. Diese Partikel können Inertpartikel sein und/oder ganz oder teilweise aus einem weiteren katalytisch aktiven Material bestehen. Diese Partikel können auch Agglomerate von Kohlenstoffnanoröhrchen sein. Das Verfahren lässt sich beispielsweise kontinuierlich oder diskontinuierlich durchführen, wobei sich kontinuierlich oder diskontinuierlich sowohl auf die Zufuhr des Katalysators als auch die Abfuhr der gebildeten Kohlenstoffnanoröhrchen mit dem verbrauchten Katalysator bezieht.

**[0026]** Als Eduktgase kommen leichte Kohlenwasserstoffe wie Aliphate und Olefine in Betracht. Es können aber auch Alkohole, Kohlenoxide, insbesondere CO, aromatische Verbindungen mit und ohne Heteroatomen und funktionalisierte Kohlenwasserstoffe wie z.B. Aldehyde oder Ketone eingesetzt werden, solange diese am Katalysator zersetzt werden. Es können auch Gemische der oben genannten Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden. Geeignet sind insbesondere z.B. Methan, Ethan, Propan, Butan oder höhere Aliphaten, Ethylen, Propylen, Buten, Butadien oder höhere Olefine oder aromatische Kohlenwasserstoffe oder Kohlenoxide oder Alkohole oder Kohlenwasserstoffe mit Heteroatomen. Bevorzugt werden kurz- und mittelkettige, also mit einer C-Anzahl von 1 bzw. 2 bis 10, aliphatische bzw. olefinische Kohlenwasserstoffe oder ein- oder zweikernige aromatische Kohlenwasserstoffe eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Aliphaten (C<sub>x</sub>H<sub>2x+2</sub>) und Olefine (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) mit einer C-Anzahl x von x = 1–4 bzw. 2–4 eingesetzt.

**[0027]** Das Kohlenstoff abgebende Edukt kann gasförmig zugeführt werden oder im Reaktionsraum oder einem geeigneten vorgeschalteten Apparat verdampft werden. Dem Eduktgas kann Wasserstoff oder ein Inertgas, beispielsweise Edelgase oder Stickstoff zugegeben werden. Es ist möglich, das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Carbon Nanotubes unter Zugabe eines inerten Gases oder einer Mischung mehrerer inerten Gase mit und ohne Wasserstoff in beliebiger Kombination durchzuführen. Bevorzugt besteht das Reaktionsgas aus Kohlenstoffträger, Wasserstoff und gegebenenfalls aus einer inerten Komponente zur Einstellung vorteilhafter Reaktandenpartialdrücke. Denkbar ist auch die Zugabe einer in der Reaktion inerten Komponente als interner Standard für die Analyse des Edukt- oder Produktgases oder aber als Detektionshilfe in der Prozessüberwachung.

**[0028]** Die Herstellung kann bei Drücken oberhalb und unterhalb des Atmosphärendrucks erfolgen. Das Verfahren kann bei Drücken von 0,05 bar bis 200 bar durchgeführt werden, bevorzugt sind Drücke von 0,1 bis 100 bar, besonders bevorzugt sind Drücke von 0,2 bis 10 bar. Die Temperatur kann im Temperaturbereich von 300°C bis 1600°C variiert werden. Sie muss jedoch so hoch sein, dass die Abscheidung von Kohlenstoff durch Zersetzung mit genügender Geschwindigkeit stattfindet und darf nicht zu einer deutlichen Selbstpyrolyse des Kohlenwasserstoffs in der Gasphase führen. Dies würde zu einem hohen Anteil von nicht bevorzugtem amorphen Kohlenstoff im resultierenden Material führen. Der vorteilhafte Temperaturbereich liegt zwischen 500°C und 800°C. Bevorzugt ist eine Zersetzungstemperatur von 550°C bis 750°C.

**[0029]** Der Katalysator kann batchweise oder kontinuierlich in den Reaktionsraum gebracht werden. Der Katalysator kann vor dem Einbringen in den eigentlichen Reaktionsraum wie beschrieben reduziert werden, in einer oxidischen Form der hauptsächlich katalytisch aktiven Metalle oder sogar in der Form der gefällten Hydroxide oder Carbonate zugegeben werden.

**[0030]** Die so hergestellten Kohlenstoffnanoröhrchen können meist, soweit dies die Applikation zulässt, aufgrund des geringen Katalysatorgehaltes im Endprodukt ohne vorherige Aufarbeitung eingesetzt werden. Gegebenenfalls können die Materialien aufgereinigt werden, z.B. durch chemisches Lösen der Katalysator- und Trägerreste, durch Oxidation der in sehr geringen Mengen gebildeten Anteile amorphen Kohlenstoffs oder durch eine thermische Nachbehandlung in einem Inert- oder Reaktivgas. Es ist möglich die hergestellten Kohlenstoffnanoröhrchen chemisch zu funktionalisieren um z.B. verbesserte Einbindungen in eine Matrix zu erhal-

ten oder die Oberflächeneigenschaften gezielt an die gewünschte Anwendung anzupassen.

**[0031]** Die erfindungsgemäß erzeugten Kohlenstoffnanoröhrchen eignen sich zur Verwendung als Additive in Polymeren, insbesondere zur mechanischen Verstärkung und zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit. Die erzeugten Kohlenstoffnanoröhrchen können ferner als Material für die Gas und Energiespeicherung, zur Färbung und als Flammschutzmittel eingesetzt werden. Aufgrund der guten elektrischen Leitfähigkeit können die erfindungsgemäß hergestellten Kohlenstoffnanoröhrchen als Elektrodenmaterial oder zur Herstellung von Leiterbahnen und leitfähigen Strukturen eingesetzt werden. Es ist auch möglich, die erfindungsgemäß hergestellten Kohlenstoffnanoröhrchen als Emitter in Displays einzusetzen. Bevorzugt werden die Kohlenstoffnanoröhrchen in Polymerkompositmaterialien, Keramik- oder Metallkompositmaterialien zur Verbesserung der elektrischen oder Wärme-Leitfähigkeit und mechanischen Eigenschaften, zur Herstellung von leitfähigen Beschichtungen und Kompositmaterialien, als Farbstoff, in Batterien, Kondensatoren, Displays (z.B. Flat Screen Displays) oder Leuchtmitteln, als Field Effect Transistor, als Speichermedium z.B. für Wasserstoff oder Lithium, in Membranen z.B. für die Reinigung von Gasen, als Katalysator oder als Trägermaterial z.B. für katalytisch aktive Komponenten in chemischen Reaktionen, in Brennstoffzellen, im medizinischen Bereich z.B. als Gerüst zur Wachstumssteuerung von Zellgewebe, im diagnostischen Bereich z.B. als Marker, sowie in der chemischen und physikalischen Analytik (z.B. in Rasterkraftmikroskopen) eingesetzt.

**[0032]** Im Folgenden werden das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäßen Katalysatoren anhand einiger Beispiele illustriert, wobei die Beispiele jedoch nicht als Einschränkung des Erfindungsgedankens zu verstehen sind.

#### Ausführungsbeispiel

#### Erfindungsgemäße Beispiele

Beispiel 1: Herstellung der Katalysatoren mit unterschiedlicher Stöchiometrie, Lösungsmittel, Fällungsgagens, Temperatur

**[0033]** Katalysatoren wurden bevorzugt durch eine gemeinsame Fällung hergestellt.

**[0034]** Katalysator 1 (MCN0062\_23Mn\_27Co\_11Mo\_39Al): Es wurden drei Lösungen hergestellt von 2,5 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in 50 ml deionisiertem Wasser, 17,8 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 50 ml deionisiertem Wasser und 15,4 g  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in 50 ml deionisiertem Wasser. Die Lösungen wurden bei Raumtemperatur vereinigt und 5 min gerührt. Die erhaltene nicht-trübe Mischung wurde mit einer Lösung von 50,0 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  in 35 ml Wasser vereinigt und gerührt. Austrübungen wurden durch tropfenweise Zugabe von verdünnter  $\text{HNO}_3$  gelöst. Die so erhaltene Lösung wird weiter als Lösung A bezeichnet. Eine im folgenden als Lösung B bezeichnete Lösung wurde hergestellt durch Einrühren von 70,0 g  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  in 225 ml deionisiertes Wasser. Bei Raumtemperatur wurden beide Lösungen A und B unter intensivem Rühren in einen Mehrhalsrundkolben mit einer Vorlage von 200 ml deionisiertem Wasser getropft wobei der pH-Wert bei  $\text{pH} = 7$  gehalten wurde. Nach Dosierung (ca. 20 Minuten) wurde noch 5 min nachgerührt und der erhaltene Feststoff filtriert. Der Feststoff wurde zweimal in Wasser aufgeschlämmt und durch Rühren für 5 min dispergiert und filtriert. Der Filterkuchen wurde über Nacht bei  $180^\circ\text{C}$  an Luft getrocknet und nachfolgend bei  $400^\circ\text{C}$  an Luft für 4 h kalzinieren. Nach Kalzinierung wurden 14,9 g eines schwarzen Feststoffs erhalten. Das theoretische Verhältnis der eingesetzten Aktivmetalle bezogen auf das Trägermaterial beträgt  $\text{Mn}:\text{Co}:\text{Mo}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 23:7:11:39$ .

**[0035]** Von dem hergestellten Katalysator wurden nach der Trocknung und nach der Kalzinierung für 2 h bei  $650^\circ\text{C}$ , d.h. bei einer Temperatur die der Reaktionstemperatur entspricht, Rem (Raster-Elektronen-Mikroskop)-Aufnahmen angefertigt. Diese zeigen, dass es sich bei dem coprecipitierten Produkt um Agglomerate von sphärischen Kristallen handelt (Bild 1 und 2). Nach Temperaturbehandlung (Bild 3 und 4) hat sich die Größe der sphärischen Primärkristalliten vergrößert, die Agglomeratstruktur bleibt jedoch vergleichbar.

**[0036]** Katalysator 2 (MCN0071\_20Mn\_21Co\_20Mo\_39Al): Es wurden drei Lösungen hergestellt von 6,8 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in 50 ml deionisiertem Wasser, 19,8 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 50 ml deionisiertem Wasser und 16,8 g  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in 50 ml deionisiertem Wasser. Die Lösungen wurden bei Raumtemperatur vereinigt und 5 min gerührt. Die erhaltene nicht-trübe Mischung wurde mit einer Lösung von 50,0 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  in 35 ml Wasser vereinigt und gerührt. Die so erhaltene Lösung wird weiter als Lösung A bezeichnet. Eine im folgenden als Lösung B bezeichnete Lösung wurde hergestellt durch einrühren von 70,0 g  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  in 225 ml deionisiertes Wasser. Bei Raumtemperatur wurden beide Lösungen A und B unter intensivem Rühren in einen Mehrhalsrundkolben mit einer Vorlage von 200 ml deionisiertem Wasser getropft wobei der pH-Wert bei

pH = 7 gehalten wurde. Nach Dosierung (ca. 20 Minuten) wurde noch 5 min nachgerührt und der erhaltene Feststoff filtriert. Der Feststoff wurde zweimal in Wasser aufgeschlämmt und durch Rühren für 5 min dispergiert und filtriert. Der Filterkuchen wurde über Nacht bei 180°C an Luft getrocknet und nachfolgend bei 400°C an Luft für 4 h kalziniert. Nach Kalzinierung wurden 17,7 g eines schwarzen Feststoffs erhalten. Das theoretische Verhältnis der eingesetzten Aktivmetalle bezogen auf das Trägermaterial beträgt Mn:Co:Mo:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 23:7:11:39.

**[0037]** Katalysator 3 (MCN0068\_5Mn\_45Co\_11Mo\_39Al): Es wurden drei Lösungen hergestellt von 2,5 g (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O in 50 ml deionisiertem Wasser, 34,5 g Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O in 50 ml deionisiertem Wasser und 3,2 g Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O. Die Lösungen wurden bei Raumtemperatur vereinigt und 5 min gerührt. Die erhaltene nicht-trübe Mischung wurde mit einer Lösung von 50,0 g Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O in 35 ml Wasser vereinigt und gerührt. Die so erhaltene Lösung wird weiter als Lösung A bezeichnet. Eine im folgenden als Lösung B bezeichnete Lösung wurde hergestellt durch einrühren von 70,0 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 225 ml deionisiertes Wasser. Bei Raumtemperatur wurden beide Lösungen A und B unter intensivem Rühren in einen Dreihalskolben mit einer Vorlage von 200 ml deionisiertem Wasser getropft wobei der pH-Wert bei pH = 7 gehalten wurde. Nach Dosierung (ca. 20 Minuten) wurde noch 5 min nachgerührt und der erhaltene Feststoff filtriert. Der Feststoff wurde zweimal in Wasser aufgeschlämmt und durch Rühren für 5 min dispergiert und filtriert. Der Filterkuchen wurde über Nacht bei 180°C an Luft getrocknet und nachfolgend bei 400°C an Luft für 4 h kalziniert. Nach Kalzinierung wurden 16,8 g eines schwarzen Feststoffs erhalten. Das theoretische Verhältnis der eingesetzten Aktivmetalle bezogen auf das Trägermaterial beträgt Mn:Co:Mo:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5:45:11:39.

**[0038]** Katalysator 4 (MCN0070\_35Mn\_15Co\_11Mo\_39Al): Es wurden drei Lösungen hergestellt von 2,5 g (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O in 50 ml deionisiertem Wasser, 11 g Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O in 100 ml deionisiertem Wasser und 24 g Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O in 10 ml deionisiertem Wasser. Die Lösungen wurden bei Raumtemperatur vereinigt und 5 min gerührt. Die erhaltene nicht-trübe Mischung wurde mit einer Lösung von 50,0 g Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O in 35 ml Wasser vereinigt und gerührt. Die so erhaltene Lösung wird weiter als Lösung A bezeichnet. Eine im Folgenden als Lösung B bezeichnete Lösung wurde hergestellt durch einrühren von 70,0 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 225 ml deionisiertes Wasser. Bei Raumtemperatur wurden beide Lösungen A und B unter intensivem Rühren in einen Dreihalskolben mit einer Vorlage von 200 ml deionisiertem Wasser getropft wobei der pH-Wert bei pH = 7 gehalten wurde. Nach Dosierung (ca. 20 Minuten) wurde noch 5 min nachgerührt und der erhaltene Feststoff filtriert. Der Feststoff wurde zweimal in Wasser aufgeschlämmt und durch Rühren für 5 min dispergiert und filtriert. Der Filterkuchen wurde über Nacht bei 180°C an Luft getrocknet und nachfolgend bei 400°C an Luft für 4 h kalziniert. Nach Kalzinierung wurden 16,8 g eines schwarzen Feststoffs erhalten. Das theoretische Verhältnis der eingesetzten Aktivmetalle bezogen auf das Trägermaterial beträgt Mn:Co:Mo:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 35:15:11:39.

**[0039]** Katalysator 5 (MCN0074\_29Mn\_3Co\_39Al): Es wurden zwei Lösungen hergestellt von 29,5 g Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O in 50 ml deionisiertem Wasser und 25,1 g Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O in 50 ml deionisiertem Wasser. Die Lösungen wurden bei Raumtemperatur vereinigt und 5 min gerührt. Die erhaltene nicht-trübe Mischung wurde mit einer Lösung von 50,0 g Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O in 35 ml Wasser vereinigt und gerührt. Die so erhaltene Lösung wird weiter als Lösung A bezeichnet. Eine im Folgenden als Lösung B bezeichnete Lösung wurde hergestellt durch Einrühren von 70,0 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 225 ml deionisiertes Wasser. Bei Raumtemperatur wurden beide Lösungen A und B unter intensivem Rühren in einen Dreihalskolben mit einer Vorlage von 200 ml deionisiertem Wasser getropft wobei der pH-Wert bei pH = 7,5 gehalten wurde. Nach Dosierung (ca. 20 Minuten) wurde noch 5 min nachgerührt und der erhaltene Feststoff filtriert. Der Feststoff wurde zweimal in Wasser aufgeschlämmt und durch Rühren für 5 min dispergiert und filtriert. Der Filterkuchen wurde über Nacht bei 180°C an Luft getrocknet und nachfolgend bei 400°C an Luft für 4 h kalziniert. Nach Kalzinierung wurden 21,8 g eines schwarzen Feststoffs erhalten. Das theoretische Verhältnis der eingesetzten Aktivmetalle bezogen auf das Trägermaterial beträgt Mn:Co:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 29:32:39.

**[0040]** Katalysator 6 (MCN0072\_23Mn\_27Co\_11Mo\_39Mg): Es wurden drei Lösungen hergestellt von 2,5 g (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O in 50 ml deionisiertem Wasser, 17,8 g Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O in 100 ml deionisiertem Wasser und 15,4 g Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O in 50 ml deionisiertem Wasser. Die Lösungen wurden bei Raumtemperatur vereinigt und 5 min gerührt. Die erhaltene nicht-trübe Mischung wurde mit einer Lösung von 41,0 g Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O in 35 ml Wasser vereinigt und gerührt. Die so erhaltene Lösung wird weiter als Lösung A bezeichnet. Eine im Folgenden als Lösung B bezeichnete Lösung wurde hergestellt durch Einrühren von 70,0 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 225 ml deionisiertes Wasser. Bei Raumtemperatur wurden beide Lösungen A und B unter intensivem Rühren in einen Dreihalskolben mit einer Vorlage von 200 ml deionisiertem Wasser getropft wobei der pH-Wert bei pH = 7 gehalten wurde. Nach Dosierung (ca. 20 Minuten) wurde noch 5 min nachgerührt und der erhaltene Feststoff filtriert. Der Feststoff wurde zweimal in Wasser aufgeschlämmt und durch Rühren für 5 min dispergiert und filtriert. Der Filterkuchen wurde über Nacht bei 180°C an Luft getrocknet und nachfolgend bei 400°C an Luft für

4 h kalziniert. Nach Kalzinierung wurden 7,9 g eines schwarzen Feststoffs erhalten. Das theoretische Verhältnis der eingesetzten Aktivmetalle bezogen auf das Trägermaterial beträgt Mn:Co:Mo:MgO = 23:27:11:39.

**[0041]** Katalysator 7 (MCN0076\_28Mn\_33Co\_39Mg): Es wurden zwei Lösungen hergestellt von 21,8 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 50 ml deionisiertem Wasser und 18,4 g  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in 50 ml deionisiertem Wasser. Die Lösungen wurden bei Raumtemperatur vereinigt und 5 min gerührt. Die erhaltene nicht-trübe Mischung wurde mit einer Lösung von 41,0 g  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 35 ml Wasser vereinigt und gerührt. Die so erhaltene Lösung wird weiter als Lösung A bezeichnet. Eine im Folgenden als Lösung B bezeichnete Lösung wurde hergestellt durch Einrühren von 70,0 g  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  in 225 ml deionisiertes Wasser. Bei Raumtemperatur wurden beide Lösungen A und B unter intensivem Rühren in einen Dreihalskolben mit einer Vorlage von 200 ml deionisiertem Wasser getropft wobei der pH-Wert bei  $\text{pH} = 7$  gehalten wurde. Nach Dosierung (ca. 20 Minuten) wurde noch 5 min nachgerührt und der erhaltene Feststoff filtriert. Der Feststoff wurde zweimal in Wasser aufgeschlämmt und durch Rühren für 5 min dispergiert und filtriert. Der Filterkuchen wurde über Nacht bei  $180^\circ\text{C}$  an Luft getrocknet und nachfolgend bei  $400^\circ\text{C}$  an Luft für 4 h kalziniert. Nach Kalzinierung wurden 10,4 g eines schwarzen Feststoffs erhalten. Das theoretische Verhältnis der eingesetzten Aktivmetalle bezogen auf das Trägermaterial beträgt Mn:Co:MgO = 28:33:39.

**[0042]** Katalysator 8 (MCN0079\_28Mn\_33Co\_39Mg): Es wurden zwei Lösungen hergestellt von 21,8 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 50 ml deionisiertem Wasser und 18,4 g  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in 50 ml deionisiertem Wasser. Die Lösungen wurden bei Raumtemperatur vereinigt und 5 min gerührt. Die erhaltene nicht-trübe Mischung wurde mit einer Lösung von 41,0 g  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 35 ml Wasser vereinigt und gerührt. Die so erhaltene Lösung wird weiter als Lösung A bezeichnet. Eine im Folgenden als Lösung B bezeichnete Lösung wurde hergestellt durch Einrühren von 20,0 g NaOH in 200 ml deionisiertes Wasser. Bei Raumtemperatur wurden beide Lösungen A und B unter intensivem Rühren in einen Dreihalskolben mit einer Vorlage von 200 ml deionisiertem Wasser getropft wobei der pH-Wert bei  $\text{pH} = 10$  gehalten wurde. Nach Dosierung (ca. 20 Minuten) wurde noch 5 min nachgerührt und der erhaltene Feststoff filtriert. Der Feststoff wurde zweimal in Wasser aufgeschlämmt und durch Rühren für 5 min dispergiert und filtriert. Der Filterkuchen wurde über Nacht bei  $180^\circ\text{C}$  an Luft getrocknet und nachfolgend bei  $400^\circ\text{C}$  an Luft für 4 h kalziniert. Nach Kalzinierung wurden 16,8 g eines schwarzen Feststoffs erhalten. Das theoretische Verhältnis der eingesetzten Aktivmetalle bezogen auf das Trägermaterial beträgt Mn:Co:MgO = 28:33:39.

#### Beispiel 2: Aufwachsen von Carbon Nanotubes, Festbett, Labor

**[0043]** Die Katalysatoren wurden in einer Festbettapparatur im Labormaßstab getestet. Hierzu wurde eine definierte Menge an Katalysator in einem von außen durch einen Wärmeträger beheizten Quarzrohr mit einem inneren Durchmesser von 9 mm vorgelegt. Die Temperatur der Feststoffschüttungen wurde über eine PID-Regelung des elektrisch beheizten Wärmeträgers geregelt. Die Temperatur der Katalysatorschüttung bzw. der Katalysator-/Nanotubes-Mischung wurde durch ein mit einer inerten Quarzkapillare umgebenes Thermoelement bestimmt. Eduktgase und inerte Verdünnungsgase wurden über elektronisch gesteuerte Massendurchflussregler in den Reaktor geleitet. Die Katalysatorproben wurden zunächst in einem Strom aus Wasserstoff und Inertgas aufgeheizt. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur wurde das Eduktgas zugeschaltet. Das Volumenverhältnis der Eduktgasmischung betrug  $\text{Ethen}:\text{H}_2:\text{Ar} = 45:60:5$ . Der Gesamtvolumenstrom wurde auf  $110 \text{ mL}_\text{N} \cdot \text{min}^{-1}$  eingestellt. Die Beaufschlagung des Katalysators mit den Eduktgasen erfolgte für einen Zeitraum von 100–120 Minuten in der Regel bis zur vollständigen Desaktivierung des Katalysators. Danach wurde die Menge an abgeschiedenem Kohlenstoff durch Auswiegen bestimmt. die Struktur und Morphologie des abgeschiedenen Kohlenstoffs wurde mit Hilfe von REM- und TEM-Analysen ermittelt. Die Menge an abgeschiedenem Kohlenstoff im Bezug auf eingesetzten Katalysator, im weiteren als Ertrag bezeichnet, wurde auf Basis der Masse an Katalysator nach Kalzinierung ( $m_{\text{kat},0}$ ) und dem Gewichtszuwachs nach Reaktion ( $m_{\text{gesamt}} - m_{\text{kat},0}$ ) definiert:  $\text{Ertrag} = m_{\text{gesamt}} - m_{\text{kat},0}$ . Im Folgenden werden Beispiele aufgeführt, die die Erfindung illustrieren. Man erkennt, dass auf Mn-Co-Mo-Verbindungen basierende Katalysatoren eine hohe Ausbeute liefern.

**Tabelle 1** Übersicht über Versuche zur Katalysatorstestung in einer Festbettapparatur

	Versuch	Zusammensetzung	Aufheizen in	Aufheizzeit, min	Reaktions- temperatur, °C	Reaktions- gas	Reaktionszeit, min	Ertrag g <sub>CNT</sub> /g <sub>Kat,0</sub>	Bildung MWNT
Katalysator 1	MCN0062- 20040727	Mn:Co:Mo:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 23:27:11:39	H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> =1:1	72	650	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> :Ar:H <sub>2</sub> = 0,9:0,1:1,4	116	46,4	Ja
Katalysator 1	MCN0062- 2-20040804- 680C-40_60	Mn:Co:Mo:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 23:27:11:39	H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> =1:1	88	680	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> :Ar:H <sub>2</sub> = 0,9:0,1:0,8	120	38,2	Ja
Katalysator 2	MCN0071- 20040813.	Mn:Co:Mo:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 20:21:30:39	H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> =1:0, 67	73	650	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> :Ar:H <sub>2</sub> = 0,9:0,1:1,3	71	54,6	Ja
Katalysator 3	MCN0068- 20040810	Mn:Co:Mo:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 5:45:11:39	H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> =1:1	71	650	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> :Ar:H <sub>2</sub> = 0,9:0,1:1,3 5	73	5,0	Ja
Katalysator 4	MCN0070- 20040813	Mn:Co:Mo:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 35:15:11:39	H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> =1:1	73	650	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> :Ar:H <sub>2</sub> = 0,9:0,1:1,3 5	79	35,2	Ja
Katalysator 5	MCN0074- 20040823	Mn:Co:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 29:32:39	H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> =1:1	73	650	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> :Ar:H <sub>2</sub> = 0,9:0,1:1,3	94	53,9	Ja

	Versuch	Zusammensetzung	Aufheizen in	Aufheizzeit, min	Reaktions- temperatur, °C	Reaktions- gas	Reaktionszeit, min	Ertrag g <sub>CNT</sub> /g <sub>Kat,0</sub>	Bildung MWNT
Katalysator 6	MCN0072- R2 20040824	Mn:Co:Mo:MgO = 23:27:11:39	H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> =1:1	73	650	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> :Ar:H <sub>2</sub> = 0,9:0,1:1,3 5	121	182,2	Ja
Katalysator 7	MCN0076- 20040831	Mn:Co:MgO = 28:33:39	H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> =1:1	73	650	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> :Ar:H <sub>2</sub> = 0,9:0,1:1,3 5	108	350,3	Ja
Katalysator 8	MCN0079- 20040902	Mn:Co:MgO = 28:33:39	H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> =1:1	73	650	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> :Ar:H <sub>2</sub> = 0,9:0,1:1,3 5	120	96,1	Ja

Buchholz: Schlage vor, Katalysator 3 in das Gegenbeispiel aufzunehmen (außerhalb des bevorzugten Bereichs)

## Beispiel 4: Gegenbeispiele Katalysatorherstellung

**[0044]** Katalysator 9 (MCN0063\_52Co\_9Mo\_39Al): Es wurden zwei Lösungen hergestellt von 2,5 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in 50 ml deionisiertem Wasser und 36 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 50 ml deionisiertem Wasser. Die Lösungen wurden bei Raumtemperatur vereinigt und 5 min gerührt. Die erhaltene nicht-trübe Mischung wurde mit einer Lösung von 50,0 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  in 35 ml Wasser vereinigt und gerührt. Austrübungen wurden durch tropfenweise Zugabe von verdünnter  $\text{HNO}_3$  gelöst. Die so erhaltene Lösung wird weiter als Lösung A bezeichnet. Eine im folgenden als Lösung B bezeichnete Lösung wurde hergestellt durch Einrühren von 70,0 g  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  in 225 ml deionisiertes Wasser. Bei Raumtemperatur wurden beide Lösungen A und B unter intensivem Rühren in einen Mehrhalsrundkolben mit einer Vorlage von 200 ml deionisiertem Wasser getropft wobei der pH-Wert bei  $\text{pH} = 6$  gehalten wurde. Nach Dosierung (ca. 20 Minuten) wurde noch 5 min nachgerührt und der erhaltene Feststoff filtriert. Der Feststoff wurde zweimal in Wasser aufgeschlämmt und durch Rühren für 5 min dispergiert und filtriert. Der Filterkuchen wurde über Nacht bei  $180^\circ\text{C}$  an Luft getrocknet und nachfolgend bei  $400^\circ\text{C}$  an Luft für 4 h kalziniert. Nach Kalzinierung wurden 12,3 g eines schwarzen Feststoffs erhalten. Das theoretische Verhältnis der eingesetzten Aktivmetalle bezogen auf das Trägermaterial beträgt  $\text{Co}:\text{Mo}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 52:9:39$ .

**[0045]** Katalysator 10 (MCN0064\_40Fe\_20Co40Al): Es wurden zwei Lösungen hergestellt von 40 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  in 40 ml deionisiertem Wasser und 13 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 40 ml deionisiertem Wasser. Die Lösungen wurden bei Raumtemperatur vereinigt und 5 min gerührt. Die erhaltene nicht-trübe Mischung wurde mit einer Lösung von 50,0 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  in 35 ml Wasser vereinigt und gerührt. Austrübungen wurden durch tropfenweise Zugabe von verdünnter  $\text{HNO}_3$  gelöst. Die so erhaltene Lösung wird weiter als Lösung A bezeichnet. Eine im folgenden als Lösung B bezeichnete Lösung wurde hergestellt durch Einrühren von 70,0 g  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  in 225 ml deionisiertes Wasser. Bei Raumtemperatur wurden beide Lösungen A und B unter intensivem Rühren in einen Dreihalskolben mit einer Vorlage von 200 ml deionisiertem Wasser getropft wobei der pH-Wert bei  $\text{pH} = 6$  gehalten wurde. Nach Dosierung (ca. 20 Minuten) wurde noch 5 min nachgerührt und der erhaltene Feststoff filtriert. Der Feststoff wurde zweimal in Wasser aufgeschlämmt und durch Rühren für 5 min dispergiert und filtriert. Der Filterkuchen wurde über Nacht bei  $180^\circ\text{C}$  an Luft getrocknet und nachfolgend bei  $400^\circ\text{C}$  an Luft für 4 h kalziniert. Nach Kalzinierung wurden 16,8 g eines schwarzen Feststoffs erhalten. Das theoretische Verhältnis der eingesetzten Aktivmetalle bezogen auf das Trägermaterial beträgt  $\text{Fe}:\text{Co}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 40:20:40$ .

**[0046]** Katalysator 11 (MCN0038\_13Fe\_4Mo\_Pural MG70): Es wurden 100 g Pural MG70 der Firma Sasol in 1500 ml deionisiertem Wasser aufgeschlämmt und bei  $75^\circ\text{C}$  für 2 h gerührt und abkühlen gelassen Mittels  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung wurde der pH-Wert auf  $\text{pH} = 9,4$  eingestellt. Es wurden zwei Lösungen hergestellt von 7,3 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in 40 ml deionisiertem Wasser und 94 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  in 135 ml deionisiertem Wasser. Die Lösungen wurden bei Raumtemperatur vereinigt und 5 min gerührt und dann langsam zu der Pural-Suspension getropft, wobei der pH-Wert nicht unter  $\text{pH} = 8,95$  sank. Die Dosierung erfolgte über 2 h und es wurde noch 1 h nachgerührt. Die so erhaltene Suspension wird weiter als Suspension A bezeichnet. Eine im folgenden als Lösung B bezeichnete Lösung wurde hergestellt durch einrühren von 400,0 g  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  in 1200 ml deionisiertes Wasser. Bei Raumtemperatur wurden Lösung B zu Suspension A unter intensivem Rühren getropft. Nach Dosierung wurde noch 5 min nachgerührt und der erhaltene Feststoff filtriert. Der Feststoff wurde zweimal mit je 2,5 l 1 N Ammoniumacetatlösung gewaschen. Der Filterkuchen wurde über Nacht bei  $160^\circ\text{C}$  an Luft getrocknet und nachfolgend bei  $400^\circ\text{C}$  an Luft für 4 h kalziniert. Nach Kalzinierung wurden 107,9 g eines rötlichen Feststoffs erhalten. Das theoretische Verhältnis bezogen auf die eingesetzten metallischen Elemente beträgt  $\text{Fe}:\text{Mo} = 13:4$ .

**[0047]** Katalysator 12 (MCN0022\_40Fe\_60Al): Es wurde eine Lösung hergestellt von 34,4 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  und 99,3 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  in 350 ml deionisiertem Wasser. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur und 5 min gerührt. Austrübungen wurden durch tropfenweise Zugabe von verdünnter  $\text{HNO}_3$  gelöst. Die so erhaltene Lösung wird weiter als Lösung A bezeichnet. Eine im folgenden als Lösung B bezeichnete Lösung wurde hergestellt durch Einrühren von 63,6 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in 600 ml deionisiertes Wasser. Bei Raumtemperatur wurden beide Lösungen A und B unter intensivem Rühren in einen Mehrhalsrundkolben mit einer Vorlage von 200 ml deionisiertem Wasser getropft wobei der pH-Wert bei  $\text{pH} = 7,6$  gehalten wurde. Nach Dosierung (ca. 60 Minuten) wurde noch 60 min nachgerührt und der erhaltene Feststoff filtriert. Der Feststoff wurde zweimal bei  $80^\circ\text{C}$  mit Wasser gewaschen. Der Filterkuchen wurde über Nacht bei  $80^\circ\text{C}$  an Luft getrocknet und nachfolgend bei  $450^\circ\text{C}$  an Luft für 5 h kalziniert. Nach Kalzinierung wurden 20 g eines schwarzen Feststoffs erhalten. Das theoretische Verhältnis der eingesetzten Aktivmetalle bezogen auf das Trägermaterial beträgt  $\text{Fe}:\text{Co}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 40:20:40$ .

**[0048]** Katalysator 13 (MCN0037\_50Fe\_11Mo\_39Al): Es wurden zwei Lösungen hergestellt von 12,5 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in 250 ml deionisiertem Wasser und 245 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  in 250 ml deionisiertem Wasser. Die Lösungen wurden bei Raumtemperatur vereinigt und 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene nicht-trübe Mischung wurde mit einer Lösung von 245 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  in 163 ml Wasser vereinigt und gerührt. Austrübungen wurden durch tropfenweise Zugabe von verdünnter  $\text{HNO}_3$  gelöst. Die so erhaltene Lösung wird weiter als Lösung A bezeichnet. Eine im Folgenden als Lösung B bezeichnete Lösung wurde hergestellt durch Einrühren von 350,0 g  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  in 1050 ml deionisiertes Wasser. Bei Raumtemperatur wurden beide Lösungen A und B unter intensivem Rühren in einen Mehrhalsrundkolben mit einer Vorlage von 1000 ml deionisiertem Wasser getropft wobei der pH-Wert bei  $\text{pH} = 6$  gehalten wurde. Nach Dosierung (ca. 90 Minuten) wurde noch 5 min nachgerührt und der erhaltene Feststoff filtriert. Der Feststoff wurde zweimal in Wasser aufgeschlämmt und durch Rühren für 5 min dispergiert und filtriert. Der Filterkuchen wurde über Nacht bei  $180^\circ\text{C}$  an Luft getrocknet und nachfolgend bei  $400^\circ\text{C}$  an Luft für 4 h kalziniert. Nach Kalzinierung wurden 99,3 g eines schwarzen Feststoffs erhalten. Das theoretische Verhältnis der eingesetzten Aktivmetalle bezogen auf das Trägermaterial beträgt  $\text{Fe}:\text{Mo}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 50:11:39$ .

**[0049]** Katalysator 14 (MCN0044\_8Fe\_1Mo\_1Co auf Pural MG30): Es wurden zwei Lösungen hergestellt von 0,1 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  in 5,5 ml deionisiertem Wasser sowie 4 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  und 0,275 g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 10 ml deionisiertem Wasser. Die Lösungen wurden bei Raumtemperatur vereinigt und 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Ein Drittel der erhaltene nicht-trüben Lösung wurde mittels incipient wetness impregnation auf 20 g Pural MG30 aufgebracht, das vorher 4 h bei  $180^\circ\text{C}$  getrocknet wurde. Nach Trocknung für 2 h bei  $120^\circ\text{C}$  und anschließender Kalzinierung in Luft für 3 h bei  $450^\circ\text{C}$  wurde die restliche metallionenhaltige Lösung in zwei weiteren analogen Imprägnierungs-, Trocknungs- und Kalzinierungsschritten aufgebracht. Das theoretische Verhältnis der eingesetzten Aktivmetalle bezogen auf das Trägermaterial beträgt  $\text{Fe}:\text{Mo}:\text{Co}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 8:1:1:90$ .

#### Beispiel 5 Gegenbeispiel Katalysatortestung Festbett

**[0050]** Die unter Beispiel 4 erhaltenen Katalysatoren wurden wie unter Beispiel 2 beschrieben ebenfalls in der Laborapparatur getestet. Die erzielten Erträge an Kohlenstoffnanoröhrchen sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Erträge der dort unter vergleichbaren Bedingungen oder durch Auffällung hergestellten Katalysatoren sind deutlich niedriger als die in Beispiel 2 und Beispiel 3 beschriebenen Erträge.

Tabelle 2 Zusammenstellung der Versuchsergebnisse zu Beispiel 5 (Gegenbeispiel)

Katalysator	Versuch	Zusammensetzung	Aufheizen in	Aufheizzeit, min	Reaktions- temperatur, °C	Reaktions- gas	Reaktionszeit, min	Ertrag g <sub>CNT</sub> /g <sub>Kat,0</sub>	Bildung MWNT
Katalysator 9	MCN0063- 20040802	Co:Mo:Al = 52:9:39	H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> =1:1	67	650	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> :Ar:H <sub>2</sub> = 0,9:0,1:1,4	112	3,8	Ja
Katalysator 10	MCN0064- 20040810	Fe:Co:Al = 40:20:40	H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> =1:1	75	650	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> :Ar:H <sub>2</sub> = 0,9:0,1:0,8 6	123	16,9	Ja
Katalysator 11	MCN0038- 20040528	Fe:Co = 13:4 auf Pural MG70	H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> =1:1	90	650	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> :Ar:H <sub>2</sub> = 0,9:0,1:1,2	59	9,181	Ja
Katalysator 12	MCN0022- 20040823	Fe:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 40:60	H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> =1:1	73	650	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> :Ar:H <sub>2</sub> = 0,9:0,1:1,2	70	10,3	Ja
Katalysator 13	MCN0037- 20040528	Fe:Mo:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 50:11:39	H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> =1:1	71	650	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> :Ar:H <sub>2</sub> = 0,9:0,1:1,2	71	23,2	Ja
Katalysator 14	MCN0044- 20040629	Fe:Mo:Co:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 8:1:1:90	H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> =1:1	113	650	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> :Ar:H <sub>2</sub> = 0,9:0,1:1,2	63	5,4	Ja

**Patentansprüche**

1. Zusammensetzung enthaltend Mn, Co und ein Trägermaterial, wobei Co und Mn in Mengen von 2–98 mol.-%, bezogen auf den Gehalt aktiver Komponenten in metallischer Form enthalten sind.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich Mo enthält.
3. Verwendung von Zusammensetzungen nach Anspruch 1 als Katalysatoren zur Herstellung von Carbon Nanotubes.
4. Verfahren zur Herstellung von Carbon Nanotubes, dadurch gekennzeichnet, dass Zusammensetzungen nach Anspruch 1 als Katalysatoren eingesetzt werden.
5. Verfahren zur Herstellung von Carbon Nanotubes mit einem hauptsächlichen Durchmesser von 3 nm bis 150 nm durch Zersetzung eines gasförmigen Kohlenwasserstoffs an einem heterogenen Katalysator gemäß Anspruch 1.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Edukte leichte Kohlenwasserstoffe wie Aliphate und Olefine, einzeln oder als Mischung verwandt werden.
7. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 5 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt wird, wobei sich kontinuierlich oder diskontinuierlich auf die Zufuhr des Katalysators und die Abfuhr der gebildeten Kohlenstoffnanoröhrchen mit dem verbrauchten Katalysator bezieht.
8. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in den Reaktionsraum in einer Form eingebracht wird, in der die hauptsächlich katalytisch aktiven Komponenten als Oxide, teilweise oder ganz reduziert oder als Hydroxid zugegeben werden.
9. Kohlenstoffnanoröhrchen erhältlich nach dem Verfahren gemäß Ansprüche 5 bis 8.
10. Verwendung der Kohlenstoffnanoröhrchen nach Anspruch 9 in Polymerkompositmaterialien, Keramik- oder Metallkompositmaterialien zur Verbesserung der elektrischen oder Wärme-Leitfähigkeit und mechanischen Eigenschaften, zur Herstellung von leitfähigen Beschichtungen und Kompositmaterialien, als Farbstoff, in Batterien, Kondensatoren, Displays (z.B. Flat Screen Displays) oder Leuchtmitteln, als Field Effect Transistor, als Speichermedium z.B. für Wasserstoff oder Lithium, in Membranen z.B. für die Reinigung von Gasen, als Katalysator oder als Trägermaterial z.B. für katalytisch aktive Komponenten in chemischen Reaktionen, in Brennstoffzellen, im medizinischen Bereich z.B. als Gerüst zur Wachstumssteuerung von Zellgewebe, im diagnostischen Bereich z.B. als Marker, sowie in der chemischen und physikalischen Analytik (z.B. in Rasterkraftmikroskopen).

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

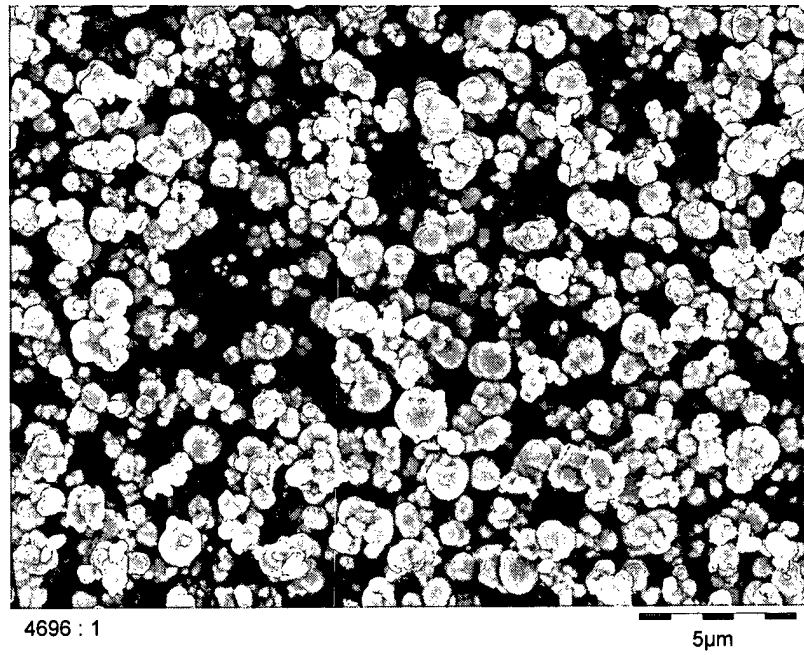


Abbildung 1 REM-Aufnahme des Katalysator 1, MCN0062

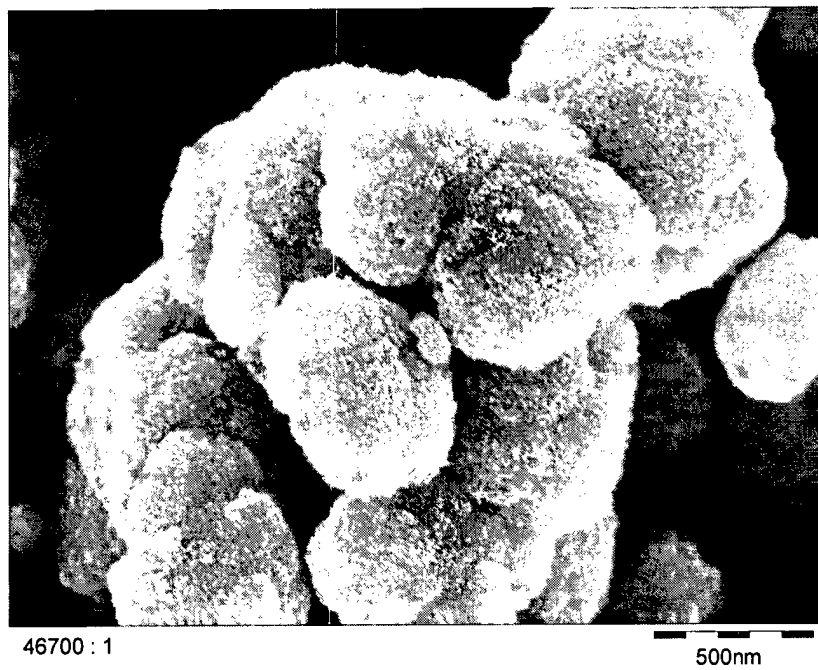
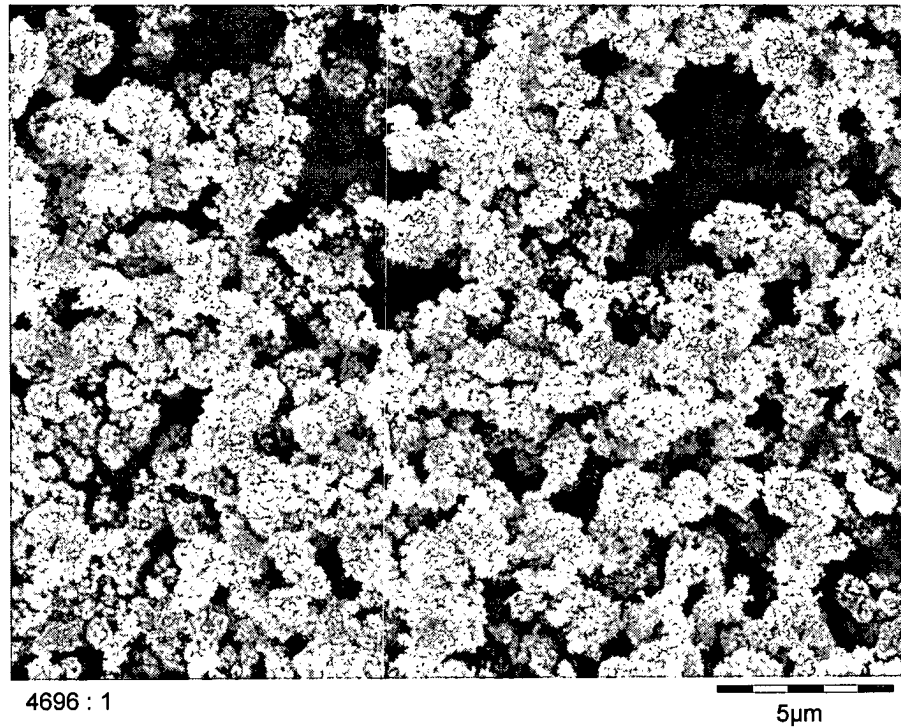
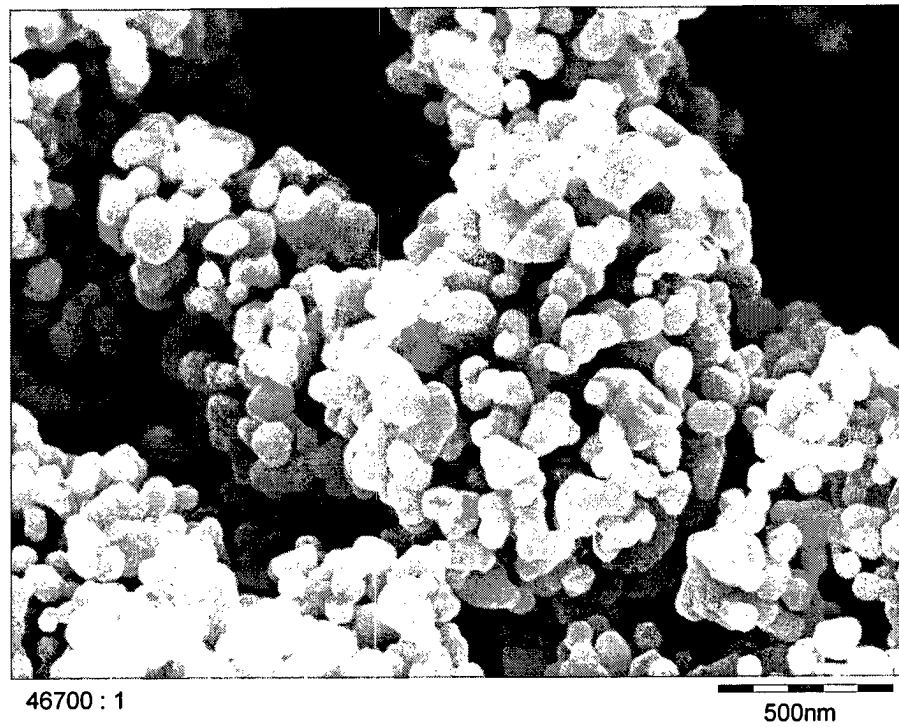


Abbildung 2 REM-Aufnahme des Katalysator 1, MCN0062



**Abbildung 3** REM-Aufnahme des Katalysator 1, MCN0062 nach Kalzinierung für 2 h bei 650°C



**Abbildung 4** REM-Aufnahme des Katalysator 1, MCN0062 nach Kalzinierung für 2 h bei 650°C