

10 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
11 **DE 3247 106 A 1**

21 Aktenzeichen: P 32 47 106.8
22 Anmeldetag: 20. 12. 82
43 Offenlegungstag: 20. 6. 84

51 Int. Cl. 3:
B 01 J 23/70

B 01 J 23/89
B 01 J 12/00
C 01 C 1/00
C 10 G 45/02
C 10 G 47/02

DE 3247 106 A 1

71 Anmelder:

University of Toronto Innovations Foundation,
Toronto, Ontario, CA

74 Vertreter:

Boehnert, A., Dipl.-Ing.; Hoormann, W., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing.; Goddar, H., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., 2800
Bremen; Eitner, E., Dipl.-Ing.; Neldl-Stippler, C.,
Dipl.-Chem. Dr. phil. nat., Pat.-Anw., 8000 München;
Stahlberg, W.; Kuntze, W., 2800 Bremen; Tönnies,
J., Dipl.-Ing., Rechtsanw., 2300 Kiel

72 Erfinder:

Moskovits, Martin, Toronto, Ontario, CA

DE 3247 106 A 1

54 Heterogener Katalysator und Verfahren zu seiner Herstellung

Katalysatoren zur Beschleunigung heterogener chemischer Reaktionen, wie Hydrierungen, Cracken, Dehydrierungen und Fischer-Tropsch Reaktionen werden durch elektrolytisches Abscheiden eines katalytisch aktiven Metalls wie Nickel auf einem Aluminiumsubstrat darat hergestellt, daß die Metallpartikel in Micro-Partikelform abgelagert werden, um ihre katalytische Aktivität zu verstärken. Das Aluminiumsubstrat wird durch Reinigen und Anodisieren desselben vorbereitet, um darauf einen Aluminiumoberflächenfilm mit Microporosität abzulagern. Anschließend wird das Substrat in ein Elektrolysebad einer Salzlösung des Metalls eingetaucht, das abgeschieden werden soll, und Wechselstromelektrolyse unterworfen, um die erwünschte Abscheidung hervorzurufen. Vor der Anwendung sollten die darat hergestellten Katalysatoren erhitzt werden, um absorbierte Gase von ihren porösen Oberflächen zu entfemen.

DE 3247 106 A 1

ORIGINAL INSPECTED

UXM 167Ansprüche
=====

1. Verfahren zum Herstellen von Katalysatoren, die in heterogen katalysierten chemischen Reaktionen einsetzbar sind und ein Aluminium oder Aluminium-Metall enthaltendes Substrat, auf dem mindestens ein Metall, ausgewählt aus Nickel, Kupfer, Kobalt, Eisen, Mangan, Titan, Vanadin, Silber, Gold, Platin, Scandium, Hafnium, Niob, Chrom, Molybdän, Zirkon, Wolfram und Palladium abgeschieden ist, aufweisen, gekennzeichnet durch die Schritte:

Reinigen des Aluminium oder Aluminium-Metall enthaltenden Substrats;

Anodisieren des gereinigten Metall-Substrats, um eine geeignet mit Vertiefungen versehene oder poröse Substrat-Oberfläche herzustellen;

Spülen der anodisierten Oberfläche, im wesentlichen dazu um saure Reste, die vom Anodisierungsschritt verbleiben, zu entfernen;

Durchführen einer Wechselstrom-Elektrolyse mit dem Substrat, in Kontakt mit einer flüssigen Lösung eines Salzes von mindestens einem der Metalle um das

- 2 -

Metall auf dem Substrat in Form kleiner Partikel, in katalytisch aktiver Form abzulagern; und

Entfernen überschüssiger Lösung vom so behandelten Substrat.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat Aluminiumfolie ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren kontinuierlich durch Bewegen eines kontinuierlichen langen Aluminiumfolie-Abschnittes durch aufeinanderfolgender Reinigungs-, Anodisierungs-, Spül-, Wechselstrom-Elektrolyse- und Endreinigungsstationen mit geeigneten Verweilzeiten in jeder Station durchgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall Nickel, abgeschieden durch Wechselstrom-Elektrolyse aus einer wässrigen Nickelsulfat-Lösung, ist.

5. Katalysator zum Beschleunigen heterogener katalytischer chemischer Reaktionen, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator folgendes aufweist:

ein Aluminium-oder Aluminium-Legierungssubstrat, das einen hohen Anteil Aluminium enthält;

mindestens ein Metall ausgewählt aus Nickel, Kupfer, Kobalt, Eisen, Mangan, Titan, Vanadin, Silber, Gold,

Platin, Scandium, Hafnium, Niob, Chrom, Molybdän,
Zirkon, Wolfram und Palladium;

wobei mindestens ein Metall auf der Oberfläche des Substrats in mikropartikelartig abgeschiedener Form in Vertiefungen und Poren, die in der Substrat-Oberfläche durch ihre Anodisierung hergestellt wurden, vorhanden ist und das Metall sich in direktem Kontakt mit der das Substrat umgebenden Atmosphäre befindet.

6. Katalysator nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Metall in Vertiefungen und Poren einer Aluminiumoxid-Oberflächenschicht abgeschieden ist, welche auf der Oberfläche des Substrats durch Anodisieren desselben abgeschieden worden ist.

7. Katalysator nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall durch Wechselspannungs-Elektrolyse einer Metallsalzlösung in Kontakt mit dem anodisierten Substrat abgeschieden wird.

8. Katalysator nach Anspruch 5, 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Metall Nickel ist.

9. Verfahren zum Durchführen einer heterogenen, Katalysator-beschleunigten chemischen Reaktion, dadurch gekennzeichnet, daß es In-Kontakt-Bringen von mindestens einem Reagens mit einem Katalysator gemäß Anspruch 5 sowie Gewinnen von Reaktionsprodukten daraus aufweist.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem In-Kontakt-Bringen mit dem Reagens ein Katalysator-Herstellungsschritt, nämlich Erhitzen desselben unter reduziertem Druck, um absorbierte Gase aus dessen Oberfläche zu entfernen, durchgeführt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Reaktion eine Hydrierungsreaktion, eine Kohlenwasserstoff-Crack-Reaktion, eine Dehydrierungsreaktion, eine Kohlenstoffmonoxid/Wasserstoffreaktion, eine Ammoniak-Zersetzungsreaktion oder eine Ammoniak-Synthese-Reaktion ist..



3247106

BOEHMERT & BOEHMERT

ANWALTSSOZIOBETÄT

Boehmert & Boehmert, Postfach/P. O. Box 107127, D-2800 Bremen 1

Deutsches Patentamt
Zweibrückenstraße 12

8000 München 2

PATENTANWALT DR.-ING. KARL BOEHMERT (1933-1973)
PATENTANWALT DIPL.-ING. ALBERT BOEHMERT, BREMEN
RECHTSANWALT WILHELM J. H. STAHLBERG, BREMEN
PATENTANWALT DR.-ING. WALTER HOORMANN, BREMEN
PATENTANWALT DIPL.-PHYS. DR. HEINZ GODDAR, BREMEN
PATENTANWALT DIPL.-ING. EDMUND F. EITNER, MÜNCHEN
RECHTSANWALT WOLF-DIETER KUNTZE, BREMEN
RECHTSANWALT DIPL.-ING. JAN G. TÖNNIES, BREMEN
PATENTANWALT DIPL.-CHEM. DR. CORNELIA NEIDL, MÜNCHEN

Ihr Zeichen
Your ref.

Ihr Schreiben vom
Your letter of

Unser Zeichen
Our ref.

Bremen,
Hollerallee 32

Neuanmeldung
(Pat.)

UXM 167

20.12.1982

University of Toronto Innovations Foundation,
203 College Street, Toronto, Ontario M5T 1P9,
Canada

Heterogener Katalysator und Verfahren zu seiner Herstellung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren, die in heterogen katalysierten chemischen Reaktion einsetzbar sind und ein Aluminium oder Aluminium-Metall enthaltendes Substrat, auf dem mindestens ein Metall, ausgewählt aus Nickel, Kupfer, Kobalt, Eisen, Mangan, Titan, Vanadin, Silber, Gold, Platin, Scandium, Hafnium, Niob, Chrom, Molybdän, Zirkon, Wolfram und Palladium abgeschieden ist, aufweisen einen Katalysator zum Beschleunigen heterogener katalytischer chemischer Reaktionen, sowie ein
832

Büro Bremen / Bremen Office:

Postfach / P. O. Box 107127
Hollerallee 32, D-2800 Bremen 1
Telephon: (0421) *349071
Telekopierer / Telecopier: CCITT 2
Telegr. / Cables: Diagramm Bremen
Telex: 244958 bopat d

Konten / Accounts Bremen:
Bremer Bank, Bremen

(BLZ 29080010) 100144 900

Deutsche Bank, Bremen

(BLZ 29070050) 1112002

Bank für Gemeinwirtschaft, München

(BLZ 70010111) 17907 70200

PSchA Hamburg

Büro München / Munich Office (nur Patentanwälte)

Postfach / P. O. Box 220137

Schlotthauerstraße 3, D-8000 München 22

Telephon: (089) 223311

Telekop. / Telecop.: (089) 221569 CCITT 2

Telegr. / Cables: Forbopat München

Telex: 524282 forbo d

6

- 2 -

Verfahren zum Durchführen einer heterogenen, Katalysator-beschleunigten chemischen Reaktion.

Diese Erfindung bezieht sich also auf heterogene Katalysatoren und Verfahren zu ihrer Herstellung. Insbesondere bezieht es sich auf Verfahren und Katalysatoren, bei denen katalytisch aktive Metalle auf einem Träger-Substrat, nämlich Aluminiumoxid, abgetrennt sind, und sich zum Beschleunigen von chemischen Reaktionen in der Gasphase eignen.

Eine große Anzahl handelsüblicher katalytischer chemischer Prozesse, wie Hydrierung, Cracken, Dehydrierung und Fischer-Tropsch-Verfahren werden in Gegenwart von festen Zusammensetzungen, die kleine Metallpartikel, dispergiert auf Trägermaterialien, die üblicherweise Oxide wie die von Silicium, Aluminium, Titan oder Zirkon sind, aufweisen, durchgeführt. Diese Zusammensetzungen wirken als Katalysator, der die erwünschte chemische Reaktion auf eine hinreichende Geschwindigkeit beschleunigt, um sie kommerziell nutzbar zu machen.

Zur Zeit werden diese Katalysatoren nach unterschiedlichen Verfahren hergestellt, von denen einige Gegenstand von Monopolrechten sind, die allgemein das Imprägnieren des Trägermaterials mit einer löslichen Verbindung des erwünschten Metalls, Aufheizen im Vakuum und Reduzieren der Verbindung auf das nullwertige Metall in Wasserstoff, Kohlenmonoxid oder in einen anderen geeigneten Reduzierungs-Agens aufweisen.

7

- 8 -

Obwohl Katalysatoren guter Qualität über die letzten fünfzig Jahre auf diese Weise hergestellt worden sind, besteht immer noch ein aktives Interesse seitens der Industrie an neuen Techniken, sowohl bekannte als auch neue Katalysatoren herzustellen. Dieses Interesse beruht auf verschiedenen Notwendigkeiten. Eine ist der Wunsch nach Katalysatoren, die gegenüber einer oder einer spezifischen Art von Reaktionen spezifisch sind, so daß in einer Mischung von Reagentien (beispielsweise in Rohöl) eine oder wenige dazu veranlaßt werden, ein vorgegebenes Verfahren zu durchlaufen, während andere unberührt bleiben. Dies ist kürzlich durch Herstellung von gemischten Metall-Katalysatoren erzielt worden.

Ferner besteht die Notwendigkeit, die zur Herstellung von Katalysatoren verwandte Energie zu minimalisieren; eindeutig ist die Reduktion der Verbindung zu Metall ein Energie-aufwendiger Prozeß. Weiterhin ist es notwendig, einen Katalysator reproduzierbar herzustellen, so daß seine Wirksamkeit von Charge zu Charge gut vergleichbar ist.

Die Aufgabe der Erfindung besteht also darin, die eben genannten Vorteile unter Vermeidung der Nachteile des Standes der Technik zu ermöglichen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren gelöst, das gekennzeichnet ist durch die Schritte:

Reinigen des Aluminium oder Aluminium-Metall enthalten-
den Substrats;

Anodisieren des gereinigten Metall-Substrats, um eine
geeignet mit Vertiefungen versehene oder poröse Sub-
strat-Oberfläche herzustellen;

Spülen der anodisierten Oberfläche, im wesentlichen dazu um
saure Reste, die vom Anodisierungsschritt verbleiben,
zu entfernen;

Durchführen einer Wechselstromelektrolyse mit dem Sub-
strat, in Kontakt mit einer flüssigen Lösung eines
Salzes von mindestens einem der Metalle, um das Metall
auf dem Substrat in Form kleiner Partikel, in kataly-
tisch aktiver Form abzulagern; und

Entfernen überschüssiger Lösung vom so behandelten
Substrat,

ferner durch einen Katalysator, dadurch gekennzeichnet,
daß er folgendes aufweist:

ein Aluminium oder Aluminium-Legierungssubstrat, das
einen hohen Anteil Aluminium enthält;

mindestens ein Metall ausgewählt aus Nickel, Kupfer,
Kobalt, Eisen, Mangan, Titan, Vanadin, Silber, Gold,
Platin, Scandium, Hafnium, Niob, Chrom, Molybdän,
Zirkon, Wolfram und Palladium;

wobei mindestens ein Metall auf der Oberfläche des

Substrats in diskreter, mikropartikelartiger Form in Vertiefungen und Poren, die in der Substrat-Oberfläche durch ihre Anodisierung hergestellt wurden, vorhanden ist und das Metall sich in direktem Kontakt mit der das Substrat umgebenden Atmosphäre befindet.

Ferner bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zum Durchführen einer heterogenen, Katalysatorbeschleunigten chemischen Reaktion, wobei es In-Kontakt-Bringen von mindestens einem Reagens mit einem Katalysator sowie Gewinnen von Reaktionsprodukten daraus aufweist.

Die Erfindung bietet also eine neue Technik zum Herstellen von auf Trägern angeordneten Metall-Katalysatoren, die in einem kontinuierlichen Herstellungsprozeß herstellbar sind, reproduzierbar sind und es gleichzeitig ermöglichen, eine Metall-Mischung in einer Vielzahl von Mischungsverhältnissen aufzubringen.

Das Substrat des erfindungsgemäßen Katalysators ist Aluminium-Metall oder eine Legierung oder Zusammensetzung desselben, beispielsweise Aluminium-Magnesium-Legierung, die mindestens einen überwiegenden Anteil Aluminium-Metall aufweist. Es ist geeignet und günstig, Aluminium in Form einer Metallfolie, beispielsweise des Typs von Folie, wie er üblicherweise für Küche Haushalt verwandt wird, einzusetzen.

Eine derartige Substrat-Form eignet sich gut zu kontinuierlicher Handhabung und Behandlung, da sie in langen gerollten Bahnen, die zum kontinuierlichen

10
- 6 -

Auf- und Abrollen befähigt sind, erhältlich sind. Nichtsdestoweniger ist die Erfindung keineswegs auf irgendwelche spezifischen Formen von Aluminium-Substrat begrenzt, und ist für den Einsatz mit Aluminium-Streifen, -Stangen, -Blättern, -Platten, -Filmen u.ä. anwendbar.

Ein besonders vorteilhaftes Merkmal der Erfindung bezieht sich auf die Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators zur Beschleunigung von exothermen Reaktionen. Da die Katalysatoren auf Aluminium-Metall oder Aluminium-Metall-Legierungs-Substraten basieren, besitzen sie sehr gute Wärmeleitfähigkeit. Aus diesem Merkmal kann Vorteil dadurch gezogen werden, daß Katalysator-Strukturen nach der Erfindung entworfen werden, die Reaktionswärme aus der Reaktionszone abführen, beispielsweise zu geeigneten Wärmetauschern. Spezifische Beispiele hochexothermer Reaktionen, die durch einen erfindungsgemäßen Fest-Phasen-Katalysator katalysiert werden können, sind katalytische Oxidationen wie die Bildung von Ethylenoxid aus Ethylen und Sauerstoff.

Dementsprechend kann der erfindungsgemäße Katalysator aus einem Aluminium-Folien-Substrat, welches gereinigt, anodisiert und auf welchem das ausgewählte Metall elektrolytisch, wie im weiteren beschrieben, abgeschieden worden ist, worauf die Folie in Streifen geschnitten oder alternativ dazu gerollt oder in einem Reaktionsgefäß oder in einem Wärmeaustauschrohr angeordnet wird, hergestellt sein. Alternativ dazu kann das katalytische

M

- 7 -

Metall durch die hierin beschriebenen Techniken auf Aluminium-Partikeln, Kugeln, Gaze, Draht, Chips, Flocken oder Wolle abgeschieden werden. Bei einer weiteren Ausführungsform kann man unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens katalytisches Metall direkt auf eine Oberfläche eines Aluminium- oder aluminisierten Reaktionsgefäßes oder -rohres abscheiden, durch das oder in das die Ausgangsstoffe geleitet werden und dadurch mit der katalytischen Oberfläche in Kontakt kommen. Wärme kann mittels geeigneter Wärmetauscher abgeleitet werden.

Als ein früher Verfahrensschritt im erfindungsgemäßen Verfahren wird das Substrat gereinigt, um Fett von seiner Oberfläche zu entfernen. Dies wird am besten mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel, gefolgt von einer alkalischen chemischen Flüssigkeit um Oberflächenätzung zu erhalten, erzielt, gefolgt durch Neutralisierung irgendwelcher überschüssigen restlicher Alkalien mit Säure.

Natriumcarbonat-Lösung ist eine geeignete Base, gefolgt durch Salpetersäure, es können jedoch viele andere Chemikalien ausgewählt und zu diesem Zweck eingesetzt werden. Der bevorzugte Reinigungsprozeß ist Ultraschallreinigung in Dichlormethan, gefolgt durch Behandlung mit verdünntem Natriumcarbonat und anschließend mit verdünnter Salpetersäure. Es kann auch erwünscht sein, während des Ätzprozesses gebildete Oxide zu entfernen.

In diesem Fall wird das behandelte Substrat elektrolitisch Zwecks Abschneidens einer porösen

12
- 8 -

Oberflächen-Oxid-Schicht auf dem Metall anodisiert. Dieses Anodisieren wird am besten dadurch erzielt, daß das Metall als Anode einer elektrolytischen Zelle eingesetzt wird, unter Verwendung inerter (beispielsweise Blei) Gegenelektroden in einem Säurebad. Geeigneterweise ist das Bad eine relativ verdünnte Lösung einer starken anorganischen Säure, wie Schwefel- oder Phosphorsäure. In praxi ist gefunden worden, daß eine 10%-ige Phosphorsäure-Lösung am zufriedenstellendsten zur Herstellung von Poren geeigneter Durchmesser war. Strom wird direkt durch die Zelle zwischen den Elektroden geleitet, wobei Strom und Spannung geeignet eingestellt sind, um die korrekte Filmablagerung sicherzustellen. Diese Betriebsweise wird geeigneterweise bei Raumtemperaturen durchgeführt. In praxi ist gefunden worden, daß ein Strom der Größenordnung von 14 mA pro cm^2 mit einer Spannung von 14 V in 10%-iger Phosphorsäure geeignete Oberflächen-Oxidcharakteristika liefert.

Nach geeignetem Anodisieren, wie beschrieben, wird das Substrat aus dem Anodisierungsbad genommen und abgespült. Es ist wichtig, die Oberfläche der behandelten Oberfläche von Restsäure zu befreien und zu diesem Zeitpunkt zu neutralisieren. Es ist nichtsdestoweniger unerwünscht, die Säure chemisch zu neutralisieren, da dies den abgelagerten Film beschädigen könnte. Nichtsdestoweniger wird unerwünschterweise Wasserstoff dann entwickelt, wenn Restsäuren in dem nachfolgenden Elektrolyse-Schritt verbleibt. Es ist bevorzugt, den anodisierten Film mit geeigneten Mengen Wasser zu spülen,

13

- 8 -

um Säure zu entfernen und eine hinreichende Neutralisierung zu bewirken.

Als nächstes wird das katalytische Metall oder Metalle elektrolytisch auf der so vorbereiteten Oberfläche abgeschieden. Bei diesem Verfahren wird das Substrat in einen Elektrolyten gelegt, in welchem Ionen des Metalls oder der Metalle, die abgeschieden werden sollen, gelöst sind, zusammen mit einer inerten Gegenelektrode, beispielsweise Graphit, und Wechselstrom zwischen beiden Elektroden im Elektrolyt angelegt. Normalerweise wird der Elektrolyt eine wässrige Lösung geeigneter Salze der abzuscheidenden Metalle sein, sie kann jedoch, falls erwünscht, unter bestimmten Umständen eine nicht-wässrige Lösung sein.

Nickelsulfat geeignet im Elektrolyt-Medium gelöst. Es ist bevorzugt, den Elektrolyten bei einem im wesentlichen konstanten, leicht sauren pH-Wert, beispielsweise etwa 5, zu halten. Dies wird geeigneterweise durch Zugabe geeigneter Mengen einer schwachen Säure wie Borsäure zum Bad durchgeführt, um eine merkbare Entwicklung von gasförmigem Wasserstoff während des Verfahrens zu verhindern. Die Verwendung von Metallsalzen, die Anionen in die Lösung abgeben würden, die den Überzug auf dem Aluminium-Substrat während des Verfahrens beispielsweise durch Oxidation schädigen würden, sollte vermieden werden.

Die Verwendung von Wechselstrom in diesem Elektrolyse-Schritt ist im erfindungsgemäßen Verfahren wesentlich. Wechselstrom veranlaßt die Metall-Ionen, reduziert zu

14
- 10 -

werden (oder in einigen Fällen oxidiert) und als Metalle in dem porösen Oxid-Überzug in der für erhöhte katalytische Aktivität erwünschten Form kleiner Partikel abgeschieden zu werden. Der Zeitraum, in dem der Strom angelegt wird, scheint nicht besonders kritisch zu sein, vorausgesetzt, daß er länger als etwa 2 bis 3 Minuten ist. Die Resultate weisen darauf hin, daß es eine anfängliche Welle der Metallabscheidung gibt, deren Geschwindigkeit nach wenigen ersten Minuten steil abfällt. Zeiträume von etwa 15 Minuten, mit RMS 9 V Wechselstrom wurden für geeignet befunden, wenn Nickel auch Nickelsulfat in einem Borsäure enthaltenden Bad abgeschieden wird. Erhöhte Spannungen scheinen schlechtere Resultate, mindestens mit Nickelsulfat, zu geben. Die optimale Spannung für die Abscheidung muß für jedes ausgewählte Metall bestimmt werden und hängt von der elektrochemischen Eigenschaft des ausgewählten Metalles ab.

Anschließend an die elektrolytische Abscheidung des Metalls wird das behandelte Metall-Substrat geeignet gespült und gereinigt, um das Metall von Rest-Borsäure zu befreien. Es kann ferner beispielsweise durch Ultraschall-Reinigung in Ethanol gereinigt werden. In praxi werden diese abschließenden Reinigungsschritte, um die restliche Borsäure zu entfernen, direkt vor dem Einsatz des Materials in einer katalytischen Reaktion durchgeführt, da es so scheint, als ob die restliche Borsäure einen Schutz gegen die Verschlechterung der Oberflächenqualität des Materials bei Lagerung bieten kann.

15
- 11 -

Es wird angenommen - obwohl dieses nicht als Bindung oder Begrenzung durch irgendeine spezielle Theorie der Arbeitsweise der Erfindung beabsichtigt ist - daß das Verfahren auf der Oxid-Oberfläche des Aluminium-Substrats Poren oder -Vertiefungen der optimalen Größe zur Ablagerung des katalytisch aktiven Metalls, wie Nickel, in einer katalytisch hochaktiven Form hervorbringt. Die Poren oder Vertiefungen sind klein genug, um die Ausbildung von Makro-Metall-Ablagerungen in ihnen zu verhindern, die katalytisch weniger aktiv sind, aber groß genug, um das Eintreten von Gas-Reaktanden in den heterogenen katalytischen Prozessen zu erlauben, um diese Gase mit den aktiven Metallen in Kontakt zu bringen. In jedem Fall liefert das Verfahren nach der vorliegenden Erfindung hochaktive Katalysatoren und ist relativ einfach, billig und schnell durchzuführen. Die hierdurch erzielbaren Resultate sind reproduzierbar.

Um diese Materialien als heterogene Katalysatoren einzusetzen, ist es zunächst bevorzugt, sie in Vakuum zu behandeln, was zur Entwicklung von Gasen, die in den Poren-Strukturen auf den Oberflächenschichten aus der Luft während des Lagerns absorbiert worden sind, führt. Tatsächlich ist die Gasentwicklung bei Vakuumbehandlung ein Anzeichen für Oberflächenaktivität der Katalysatoren. Dieses Entfernen absorbiertter Gase tritt bei Erhitzen unter Vakuum auf, bevorzugt bei Temperaturen, die etwa 350°C nicht übersteigen, um Zerstören der Oberflächenaktivität der Katalysatoren zu verhindern. Dieser "Aktivierungs-"Prozeß ist lediglich ein Erhitzen

16

- 12 -

unter Vakuum, beispielsweise für etwa eine Stunde, welches einem Energie-aufwendigen Reduktionsverfahren, das normalerweise bei der Herstellung heterogener Katalysatoren durchgeführt wird, gegenübersteht. Der Prozeß des Erhitzens unter Vakuum scheint die Oberflächen-Fläche des katalytischen Materials zu vergrößern.

Der Katalysator ist nun benutzungsfertig, um heterogene katalytische Reaktionen zu beschleunigen. Seine Verwendungsweise ist im wesentlichen die gleiche, wie für andere, heterogene Katalysatoren bekannt ist. Reagentien werden mit dem Katalysator unter geeignet ausgewählten Reaktionsbedingungen von Temperatur und Druck in Kontakt gebracht. Diese Verfahren können diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden, wobei die Reagentien über einen stationären oder sich bewegenden Katalysatorsatz fließen. Details geeigneter Betriebsbedingungen und Verfahren werden dem Fachmann wohl bekannt sein.

Beim bevorzugten Katalysator-Herstellungsverfahren nach der vorliegenden Erfindung wird der Katalysator im Großmaßstab durch kontinuierliches Abrollen kommerziell erhältlicher Aluminiumfolie von einer Rolle und kontinuierliches Bewegen derselben durch die benötigten Reinigungs-, Anodisierungs-, Wasch-, Wechselspannungs-Elektrolyse- und Endreinigungsbäder hergestellt, wobei die in jeder Station benötigte Zeit durch eine Kombination der Gesamtzuführrate und der Weglänge in jedem Tank eingestellt wird. Das Endprodukt kann zur kompakteren

17

- 18 -

Lagerung wieder aufgewickelt werden.

Das Verfahren sowie die Materialien nach der vorliegenden Erfindung besitzen mehrere Vorteile gegenüber bestehenden Katalysator-Herstellungstechniken. Bei vorgegebenen Konzentrationen von Elektrolyten, Temperatur und Spannungs-/Stromeinstellungen können Katalysatoren hochreproduzierbarer Qualität erzielt werden. Mehrmetall-Katalysatoren können leicht durch Verwendung geeigneter Mischungen von Metallsalzen im Wechselstrom-Elektrolyse-Bad hergestellt werden. Der hoch energieaufwendige Reduktionsschritt, der bei den meisten Katalysator -Herstellungsverfahren eingesetzt wird, wird sehr verkürzt, da im erfindungsgemäßen Verfahren das Metall elektrochemisch reduziert wird, während unter normalen Bedingungen das Metallsalz und sein Trägermaterial auf eine hohe Temperatur erhitzt werden müssen, um Reduktion zu bewirken.

Die erfindungsgemäß hergestellten Katalysatoren sind für katalytisch hochreaktiv im gleichen Bereich katalytischer Gas-Phasen-Reaktionen befunden worden, für den sie vorher teilchenförmiges Metall oder Metallen abgeschieden auf Substraten , bekannt waren. Dementsprechend ist gefunden worden, daß Nickel aktiv die Reaktion zwischen Kohlenmonoxid und Wasserstoff katalysiert, um Methan und Kohlenstoffdioxid herzustellen. In ähnlicher Weise katalysiert es die Hydrierung von Zyklohexan zu Benzol und die Hydrierung von Propylen mit gasförmigem Wasserstoff zu Propan.

In katalytischen Reaktionen, die sehr exotherm sind,

18

- 14 -

wie Ethylenoxidation an Silber und Fischer-Tropsch-Synthesen auf Eisen ist die physikalische Teilchenform der erfindungsgemäßen Katalysatoren, nämlich mit Metallteilchen beladene Oxide in innigem Kontakt mit einer Aluminium-Rückenschicht sehr nützlich, die Reaktionswärme zu dissipieren. Der innige Kontakt wird durch das elektrochemische Verfahren, das zur Herstellung des Katalysators eingesetzt wird, hergestellt. Die verbesserte Wärmedissipation ist vorteilhaft bei der Verlängerung der Katalysator-Lebenszeit und darin, das Fortschreiten der Reaktion in anderer Weise zu ändern.

Tatsächlich benehmen sich die erfindungsgemäßen Katalysatoren in verschiedener Hinsicht, hauptsächlich aufgrund ihrer neuartigen Struktur, unterschiedlich von bekannten, kommerziellen Katalysatoren. Beispielsweise liefert ein Nickel-auf-Aluminium-Katalysator nach der Erfindung, verglichen mit einem kommerziell erhältlichen Alpha-Ventron-Katalysator (Katalog Nr. 11847), welcher im wesentlichen aus Nickel-Aluminium-Silikat besteht, Umsatzzahlen bei Raumtemperatur-Hydrierung von Propylen, die um Faktoren zwischen 2 und 4 höher sind. Wie in den speziellen Beispielen weiter unten beschrieben ist, unterscheidet sich das Verhalten eines Palladium-auf-Aluminium-Katalysators wesentlich von einem kommerziell erhältlichen Union-Carbide-Palladium-auf-Aluminium-Katalysator ähnlicher Zusammensetzung in Dien- und Acetylen-Hydrierungen. Stickstoffmonoxid-Reduktion mit einem Nickel-auf-Aluminium-Katalysator der vorliegenden Erfindung

19

- 15 -

verläuft genauso schnell aber unter Verbrauch von weniger Wasserstoff als ein ähnliches Verfahren, welches einen kommerziell erhältlichen Nobel-Metall-Katalysator verwendet (Platin-Nickel-Katalysator von United Catalysts).

Die Erfindung wird nun im folgenden anhand der nachfolgenden Beispiele weiter erläutert werden.

Beispiel 1

Ein etwa 10 x 6 cm² großes Probestück handelsüblicher Haushalts-Aluminiumfolie wurde in Dichlormethan ultraschallgereinigt, eine Minute in 2,5%-ige wässrige Natriumkarbonat-Lösung bei 70 - 90°C getaucht, anschließend in 50%-ige Salpetersäure 20 Sekunden getaucht. Das Probestück wurde sodann in 10%-iger Phosphorsäure unter Verwendung von Blei-Gegenelektroden anodisiert. Es wurden angenähert 14 V Gleichspannung an das Probestück angelegt. Der Strom änderte sich während des Anodisierungsverfahrens von einem anfänglich hohen Wert während der fortschreitenden Anodisierung auf einen sehr niedrigen Wert.

Nach Abspülen in destilliertem Wasser wurde die Probe in eine wässrige Nickelsulfat-Lösung, hergestellt im Verhältnis von 120 g Nickelsulfat pro Liter und 45 g Borsäure pro Liter, gelegt. Zwischen dem anodisierten Aluminium-Probestück und Graphit-Gegenelektroden wurden etwa 9 V (RMS) Wechselspannung 15 Minuten angelegt.

Nach Abspülen in destilliertem Wasser wurde das

20

- 16 -

Probestück einer End-Ultraschall-Reinigung in Ethanol unterzogen. Das derart hergestellte Probestück wies eine samt schwarze Farbe auf.

Das Probestück wurde anschließend zur Katalyse einer Gas-Phasen-Hydrierung von Propylen mit Wasserstoff eingesetzt, um Propan herzustellen.

Das Probestück wurde in mehrere dünne Streifen geschnitten, in ein Glasrohr gepackt und auf dem Einlaß eines mit einem Leybold-Heraeus-IQ 200-Quadropol-Massenspektrometer ausgerüsteten Vakuum-Vakuum-Systems befestigt. Das Glasrohr wurde zum Aufheizen durch einen elektrischen Ofen umgeben, wobei ein Thermoelement mit der Aluminiumfolie zur genauen Bestimmung ihrer Temperatur verbunden war. Nach Evakuierung bei Raumtemperatur und höheren Temperaturen gab der Katalysator Sauerstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserdampf, Wasserstoff und verschiedene andere Spezies ab, welches ein Anzeichen der Oberflächenaktivität ist. Das Probestück wurde sodann eine Stunde bei etwa 300°C , wie durch das Thermoelement zeigt, erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde eine stöchiometrische Propylen/Wasserstoff-Mischung in das Rohr gelassen, um mit dem Katalysator bei einem Gesamtdruck von angenähert 30 Torr in Kontakt zu kommen. Nach 40 Minuten eines derartigen Kontaktes wurde eine angenähert 50%-ige Umwandlung zu Propan verwirklicht, nach 15 Minuten wurde etwa 25% Umsetzung erzielt.

21
- 1 -

Dieses Experiment wurde mehrfach unter Verwendung unterschiedlicher Drücke im Bereich von 30 - 70 Torr wiederholt, wobei das Glasreaktionsrohr die gasförmigen Reaktanden und den Katalysator enthielt und in jedem Experiment im wesentlichen ähnliche Umsetzungsresultate erhalten wurden.

Oberflächenbestimmungen wurden an einem Probestück des Katalysators durch Einlassen einer Stickstoff/Helium-Mischung in ein bekanntes, den Katalysator enthaltendes Volumen durchgeführt. Das anfängliche Stickstoff/Helium-Verhältnis und der Gesamtdruck wurden mit einem Massenspektrometer und einem Diaphragma-Meßgerät gemessen. Die Probe wurde auf die Temperatur flüssigen Stickstoffs abgekühlt und die Messungen wiederholt. Durch Wiederholung des Gesamtverfahrens mit unterschiedlichen Gesamt-Druck-Werten wird eine BET-Isotherme hervorgebracht, wobei eine Oberfläche von etwa $2,5 \text{ m}^2$ für ein Katalysator-Probestück von angenähert 78 cm^2 (unter Berücksichtigung beider Seiten der Folie) erhalten wird.

Beispiel II

Ein Nickel-Katalysator wurde unter Verwendung des weiter oben beschriebenen Verfahrens hergestellt, wie beschrieben, in der gleichen Vorrichtung aktiviert und zur Katalyse der Gasphasenreaktion zwischen Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff, um Methan und Kohlendioxid herzustellen, eingesetzt.

22

- 16 -

Die gasförmigen Reaktanden wurden in das den Katalysator enthaltende Glasrohr eingelassen und die Reaktion anfänglich bei 350°C unter einem Druck von 47 Torr geführt. Das Fortschreiten der Reaktion wurde durch massenspektrometrische Messungen mit folgenden Resultaten verfolgt:

<u>Zeit (Minuten)</u>	<u>Reaktion in Prozent</u>
2	3,8
20	,7
40	8,2
60	10,7
75	16,0
135	18,0

Es ist zu bemerken, daß diese Umsatzzahlen bemerkenswert hoch für eine bei diesen Druckverhältnissen durchgeführte Reaktion sind. Normalerweise wird ein derartiges Verfahren bei Drücken höher als der atmosphärische bis etwa 400 Atmosphären durchgeführt. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren liefern jedoch sogar bei Drücken, die so niedrig wie 47 Torr sind, akzeptierbare Reaktionszahlen, so daß ihre Wirkungsweise bei höheren Drücken wahrscheinlich äußerst beeindruckend ist.

Beispiel III

Wie im Zusammenhang mit Beispiel I beschrieben, wurde ein Nickel-Katalysator auf einem Aluminium-Substrat hergestellt, in ähnlicher Weise aktiviert und sodann

in der gleichen Vorrichtung eingesetzt, um die Dehydrierung von Zyklohexan zu Benzol zu katalysieren. Die katalysierte Gasphasen-Reaktion wurde in der gleichen Anlage bei einer Temperatur von 305°C und einem Druck von 50 Torr durchgeführt, wobei die Gase mit dem Katalysator über einen Zeitraum von angenähert 12 Stunden in Kontakt blieben. In diesem Zeitraum wurde eine 22%-ige Umwandlung zu Benzol erreicht.

Beispiel IV

Ein Katalysator wurde in ähnlicher Weise wie oben beschrieben hergestellt, bei dem Eisen auf dem Aluminiumfolien-Substrat durch Verwendung einer Lösung von Eisen(II)-Sulfat, mit Borsäure im Elektrolysebad abgeschieden wurde, anstatt des im Beispiel I beschriebenen Nickelsulfats. Ansonsten wurde der Katalysator wie beschrieben vorbereitet. Ein Katalysator wurde durch Aufheizen mit Wasserstoff unter Verwendung von Mikrowellen-Erwärmungsverfahren bis auf Temperaturen von etwa 500°C aktiviert. Anschließend wurde er in der vorbeschriebenen Anlage zur Katalyse der Zersetzung von Ammoniak in Stickstoff und Wasserstoff in der Gasphase eingesetzt. Im ersten derartigen Experiment wurde die Reaktion bei 500°C und einem Druck von etwa 50 Torr durchgeführt und eine 45%-ige Umsetzung nach einer Reaktionszeit von etwa 220 Minuten erzielt.

In einem zweiten Experiment wurde die Reaktion bei 300°C bei einem Druck von etwa 25 Torr geführt und eine 82%-ige Umsetzung in einem Zeitraum von etwa

30 Minuten erreicht.

Im dritten Experiment wurden eine Reaktionstemperatur von 265°C und ein Reaktionsdruck von 25 Torr ausgewählt und eine 60%ige Umsetzung in 15 Minuten erreicht. Alle diese Experimente scheinen unabhängig vom Druck im Reaktor zu sein.

Beispiel V

Ein Katalysator wurde wie oben beschrieben hergestellt, außer daß Kupfer als katalytisches Metall auf dem Aluminium-Substrat unter Verwendung eines Kupfersulfat in Gegenwart von Schwefelsäure enthaltenden Elektrolyten abgeschieden wurde. Der geeignete Kupferniederschlag für katalytische Zwecke wird durch die Farbe des eingesetzten katalytischen Materials klar angezeigt.

Beispiel VI

Unter Verwendung der oben beschriebenen Techniken, aber elektrischem Abscheiden von Palladium-Metall aus Chloropalladium-Säure-Lösung unter Verwendung von Wechselstrom und einer Aluminiumfolienelektrode wurde ein 0,5%iger Palladium-auf-Aluminium-Katalysator hergestellt, vergleichbar in der Zusammensetzung mit einem 0,5%igen Palladium-auf-Aluminium-Katalysator von der Union Carbide Corporation von welchem angenommen wird, daß er durch ein Verfahren unter Verwendung von Lösungs-Imprägnierung des Substrats mit einer Lösung einer Palladium Verbindung, gefolgt, durch Erhitzen in Vacuo und Reduktion mit Wasserstoff, hergestellt wird. Die Katalysatoren wurden in Dien- und Acetylen-Hydrierungsreaktionen unter gleichen Reaktionsbedingungen zu Vergleichszwecken eingesetzt.

Beim in Kontakt-Bringen des jeweiligen Katalysators mit einer Mischung von Wasserstoff und Butadien bei Raumtemperatur zeigte der erfingungsgemäße Katalysator eine langsamere Hydrierungsreaktion als der Union Carbide Katalysator Falls Mischungen von Vinyl Acetylen und Wasserstoff verwandt wurden, war die Situation umgekehrt, wodurch gezeigt wird, daß der erfingungsgemäße Katalysator eine hohe Selektivität gegenüber Hydrierung von Acetylenen, verglichen mit Dienen besitzt.

Weitere Experimente wurden mit jedem Katalysatoren durchgeführt, in dem sie mit einer 1:1:2 Mischung von 1, 3 Butadien, Vinyl-Acetylen und Wasserstoff bei Raumtemperatur in Kontakt gebracht wurden. Nach 1 oder 5 Minuten des Kontaktes wurde die Produktverteilung analysiert. Die Resultate werden in der folgenden Tabelle A gegeben:

<u>Produkt</u>	<u>Erfindungsgemäßer Katalysator</u>	<u>Handelsüblicher Katalysator der Union Carbide</u>
n - Butan	33,1%	46 %
1 - Buten	29,9%	4 %
t-2 Buten	18,3%	7,3%
c-2 Buten	7,1%	2,6%
1,3 Butadien	18,3%	22,4%
1-Buten-3-in	10,4%	18,1%

Beispiel VII

Ein Katalysator wurde nach dem in Beispiel I beschriebenen Verfahren hergestellt, außer daß auf dem gesäuberten

anodisierten Aluminiumsubstrat Silber aus einer Silbernitratlösung elektrolytisch abgeschieden wurde, um einen 5 Gew.-%igen Silber-auf-Aluminiumsubstrat-Katalysator herzustellen. Eine aus 90% Ethylen und 10% Sauerstoff bestehende Gasmischung wurde mit dem Katalysator bei 180°C in Kontakt gebracht. Eine Selektivität in Richtung Bildung von Ethylenoxid von etwa 60% wurde erhalten, eine extrem hohe Zahl für einen nicht-aktivierten Katalysator.

Beispiel VIII

Ein Eisen auf Aluminium Katalysator (etwa 5 Gew.-% Eisen) wurde nach dem in Beispiel IV beschriebenen Verfahren hergestellt und durch Eintauchen in etwa 1M Kaliumhydroxid-Lösung vor Reinigung im Vakuum und Oxidation in Sauerstoffgas aktiviert. Der derart hergestellte Katalysator wurde in der Fischer Tropsch Reaktion, beim Reagieren von Kohlenmonoxid mit Wasserstoff in der Gas-Phase bei einer Vielzahl von Anfangsdrücken, Temperaturen und Reaktandenverhältnissen eingesetzt. Die Resultate waren, mit denjenigen handelsüblicher Eisen/Aluminiumoxid Katalysatoren erhältlich von Alpha Ventron Corp., unter Verwendung äquivalenter Katalysatormassen verglichen. In jedem Fall wurden diese Katalysatoren mit Kaliumhydroxid behandelt und vor Reaktionsbeginn in Sauerstoff oxidiert.

Die Resultate, die in Tabelle B aufgeführt sind, sind typisch. Sie stammen aus Experimenten unter Verwendung von 3:1 Wasserstoff zu Kohlenmonoxid (v/v) Mischungen und zeigen die Produktverteilung nach 24 Stunden des Kontaktes.

- 28 - 27

Katalysator Fe/Al, Katalysator
Beispiel 7 Alpha Ventron

Anfangs Temperatur (°C)		470	415
Anfangs Druck (TORR)		420	330
Ende	H ₂	112,6	66,8
	CO	3,9	24,0
Gas	CH ₄	13,0	11,8
	C ₂ H ₆	1,6	0
Zusammensetzung	C ₃ H ₈	2,54	0,39
	CO ₂	12,8	10,2
	H ₂ O	3,5	6,9
Ausbeute	H%	13	10,3
	C%	15,1	15,3

Die Resultate zeigen, daß die erfindungsgemäßen Katalysatoren unter ähnlichen Bedingungen signifikante Mengen von Ethan und Propan herstellen, während der handelsübliche Katalysator fast ausschließlich Methan produziert. Dies tritt bei niedrigen Reagens-Drücken, üblicherweise ungünstigen Bedingungen für die Herstellung von höheren Kohlenwasserstoffen als Methan, auf.

Beispiel IX

Der erfindungsgemäß, wie in Beispiel I beschrieben hergestellte Nickel enthaltende Katalysator wurde zur Reduktion von Stickstoff-(II)-Oxid durch Methan und Wasserstoff zur Bildung von Stickstoff, Ammoniak und Wasser eingesetzt. Die Reaktion wurde bei einer Temperatur von 300°C unter Verwendung einer 2:1 Mol Mischung von Wasserstoff zu Stickstoff (II)-Oxid durchgeführt. Das Stickstoff (II)-

Oxid wurde mit etwa der gleichen Geschwindigkeit wie in einem ähnlichen Experiment reduziert, welches unter ähnlichen Bedingungen unter Verwendung des Platin-Nickel-Katalysators (G43), geliefert durch Untided Catalysts Inc., durchgeführt wurde. Demzufolge verhielt sich der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Unedelmetallkatalysator in einem Programm der Katalysatorbasis so gut wie der handelsübliche Edelmetallkatalysator.

Die in der vorstehenden Beschreibung sowie in den Ansprüchen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination für die Verwirklichung der Erfindung in ihren verschiedenen Ausführungsformen wesentlich sein.