



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 29 115 T2 2004.06.03**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 831 967 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 29 115.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US96/05232**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 911 778.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 97/000131**

(86) PCT-Anmeldetag: **15.04.1996**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **03.01.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **01.04.1998**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **16.07.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **03.06.2004**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **B01J 23/72**

**B01J 23/02, B01J 21/16, B01J 23/00,  
C07B 31/00, C07D 307/44, C07C 209/36,  
C07C 29/132**

(30) Unionspriorität:

**490874 15.06.1995 US**

(73) Patentinhaber:

**Engelhard Corp., Iselin, N.J., US**

(74) Vertreter:

**Grünecker, Kinkeldey, Stockmair &  
Schwanhäusser, 80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI,  
LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**ROBERTS, D., Brian, South Euclid, US; CARRICK,  
J., William, Munson, US; THAKUR, S., Deepak,  
Solon, US**

(54) Bezeichnung: **GEFORMTER HYDRIERKATALYSATOR, VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG UND SEINER VERWENDUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## Hintergrund der Erfindung

## Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft Katalysatoren, welche als Hydrierkatalysatoren geeignet sind und insbesondere für die katalytische Hydrierung von Aldehyden, Ketonen, Karbonsäuren, Karbonsäureestern und nitroaromatischen Verbindungen. Die Erfindung betrifft auch Verfahren zur Herstellung dieser Katalysatoren und Hydrierverfahren unter Verwendung dieser Katalysatoren.

## Beschreibung des Standes der Technik

[0002] Hydrierreaktionen und Katalysatoren, die bei solchen Reaktionen geeignet sind, sind gut bekannt. Z. B. beschreibt US-Patent 4,666,879 einen extrudierten Kupferchromit-Aluminiumoxidkatalysator, welcher durch das miteinander Vermischen von 40 bis 82 Gew.-% Kupferchromit und 18 bis 60% eines extrudierbaren Aluminiumoxid hergestellt ist, typischerweise mit einer Pseudoböhm- oder einer Hydroxyböhmitstruktur. Der extrudierte Katalysator ist nach dem Calcinieren für die Flüssig- und Dampfphasenhydrierung geeignet, und für die Hydrogenolyse von verschiedenen Carbonylverbindungen und die funktionellen Seitengruppen von aromatischen Verbindungen. Der extrudierte Katalysator ist dadurch gekennzeichnet, dass er eine Oberfläche von zwischen 20 und 225 m<sup>2</sup>/g aufweist und eine gepackte Roh- bzw. Füllichte von zwischen 0,70 und ungefähr 1,20 g/cc.

[0003] US-Patent 4,762,817 beschreibt einen Aldehyd-Hydrierkatalysator bestehend im wesentlichen aus einer Mischung aus Kupfer und Zinkoxid, welche mit einer kleinen die Selektivität verbessernden Menge eines Selektivitätsverbessers getränkt ist, umfassend die Kombination eines Alkalimetallselektivitätsverbessers, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Natrium, Kalium, Cäsium und Mischungen dieser und einem Übergangsmetallselektivitätsverbessers, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Nickel, Kobalt und deren Mischungen.

[0004] US-Patent 4,929,771 beschreibt Katalysatorzusammensetzungen bestehend aus chemisch-gemischten Kupfer-Titanoxiden und die Verwendung solcher Katalysatorzusammensetzungen bei der Hydrierung von bestimmten Estern, um den Alkohol zu erhalten, welcher dem Säurerückstand des Esters entspricht.

[0005] US-Patent 5,008,235 beschreibt ein Verfahren zur Hydrierung von Einsatzmaterialien in ihre entsprechende Alkohole durch Kontakt mit einem co-ausgefällten Katalysator umfassend Kupfer, Aluminium und ein Metall (X) gewählt aus Gruppe bestehend aus Magnesium, Zink, Titan, Zirkon, Zink, Nickel, Kobalt und deren Mischungen; welcher bei einer steigenden Temperatur während der Reduktion reduziert wurde.

[0006] US-Patent 5,043,509 beschreibt Katalysatorteilchen, welche bei Reaktionen eingesetzt werden, die die Umwandlung von organischen Verbindungen umfassen, die eine bestimmte Konfiguration besitzen, um einen gewünschten Porengehalt beizubehalten, welcher einen Durchgang des Einsatzmaterials durch das Katalysatorbettes während der Umwandlungsreaktion gestattet. Feste Phosphorsäurekatalysatoren, welche eine Mischung einer Phosphorsäure und eines festen Bindemittels umfasst, wie einem siliciumdioxidhaltigen Material, kann zu polylobularen, rohrförmigen, gefurchten, geriffelten oder kanalartigen zylindrischen Teilchen geformt werden, welche es ermöglichen, dass eine ausreichende Menge an Porengehalt in dem Katalysatorbett beibehalten wird, auch wenn die Katalysatorteilchen während der Reaktion aufgrund der Bildung von Koks auf deren Oberfläche anschwellen.

[0007] US-Patent 5,093,534 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung gesättigter Alkohole aus Aldehyden. Die Hydrierung von gesättigten und ungesättigten Aldehyden in Alkohole kann über Katalysatoren durchgeführt werden, welche Kupfer und Nickel enthalten. Bei diesen Verfahren wird die Selektivität der Alkoholherstellung durch eine Kombination eines alkalischen Kupferkatalysators und eines nickelhaltigen Katalysators, dessen Trägermaterial saure Zentren aufweist, mit einer bestimmten Säurestärke H<sub>0</sub> weiter verbessert.

[0008] US-Patent 5,124,295 beschreibt einen geformten Kupferchromitkatalysator, hergestellt aus einer Mischung umfassend zwischen ungefähr 20 bis ungefähr 80 Gew.-% Kupferchromit und zwischen wenigstens ungefähr 20 bis ungefähr 80 Gew.-% wenigstens eines extrudierbaren anorganischen Bindemittelmateriale, wobei der Katalysator eine Oberfläche von zwischen 20 bis ungefähr 225 m<sup>2</sup>/g aufweist und wobei das gesamte Porenvolumen der Poren in dem Katalysator mit einem Durchmesser von bis zu ungefähr 95.000 Å zwischen ungefähr 0,35 bis ungefähr 1 cc/g liegt. In einer anderen Ausführungsform beschreibt das Patent ein Verfahren zur Herstellung des geformten Kupferchromitkatalysators und das Verfahren umfasst:

A) Herstellen einer Mischung umfassend von ungefähr 20 bis ungefähr 80 Gew.-% Kupferchromit, von ungefähr 20 bis ungefähr 80 Gew.-% wenigstens eines extrudierbaren anorganischen Bindemittelmateriale, von ungefähr 1 bis ungefähr 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Bindemittels eines chemischen Petisiermittels, und ausreichend Wasser um eine extrudierbare Mischung zu Bilden;

B) Extrudieren der Mischung um ein Extrudat zu bilden; und

## C) Calcinieren des Extrudats.

[0009] Dieses Patent beschreibt auch ein Verfahren um Aldehyde, Ketone, Karbonsäuren und Karbonsäureester mit Katalysatoren, der beschriebenen Art zu hydrieren.

[0010] US-Patent 5,134,108 beschreibt ein Hydrierkatalysator umfassend eine Hauptmenge der Oxide eines ersten Metalls gewählt aus Kupfer oder Zink, eines zweiten Metalls gewählt aus Chrom, Molybdän, Wolfram und Vanadium, und wahlweise einer kleinen Menge des Oxids eines Promotormetalls gewählt aus der Gruppe bestehend aus Mangan, Barium, Zink, Nickel, Kobalt, Kadmium, Eisen und jeder Kombination dieser, vorausgesetzt, dass das Promotormetall nicht Zink ist, wenn das erste Metall Zink ist. Der durchschnittliche Teilchendurchmessers des Pulvers liegt zwischen ungefähr 6 bis ungefähr 20 Mikron; die Teilchenoberfläche liegt zwischen ungefähr 20 bis ungefähr 70 m<sup>2</sup>/g. Das Verfahren zur Herstellung dieses Katalysators wird die folgende Schritte umfassend beschrieben:

- A) Gleichzeitig und getrennt voneinander zu einem ersten Behälter zugeben (1) eine erste wässrige Lösung umfassend ein Kupferzinksalz; (2) eine zweite wässrige Lösung umfassend eine lösliche Base, vorausgesetzt das entweder die Kupferlösung oder die lösliche Basenlösung auch wenigstens ein lösliches Salz, wenigstens eines zweiten Metalls enthält; oder das (3) eine dritte wässrige Lösung umfassend ein lösliches Salz wenigstens eines zweiten Metalls, gleichzeitig zu dem ersten Behälter zugegeben wird, wodurch eine wässrige Aufschlämmung des unlöslichen Feststoffes in dem ersten Behälter gebildet wird, des weiteren vorausgesetzt, dass das zweite Metall Chrom, Molybdän, Wolfram oder Vanadium ist;
- B) Befördern wenigstens eines Bereichs der wässrigen Aufschlämmung aus dem ersten Behälter in einem zweiten Behälter;
- C) Rückgewinnen der Feststoffe aus der wässrigen Aufschlämmung in den zweiten Behälter; und
- D) Calcinieren der zurückgewonnenen Feststoffe.

[0011] US-Patent 5,155,086 beschreibt einen Katalysator in pulverisierter Form, umfassend die Oxide von Kupfer, Eisen, Aluminium und Mangan, wobei das Atomverhältnis von Kupfer zu Eisen wenigstens 1 : 1 beträgt und ein Verfahren zur Herstellung solcher Hydrierkatalysatoren, umfassend die folgenden Schritte

- A) Herstellen einer ersten wässrigen Lösung, enthalten wenigstens ein wasserlösliches Kupfersalz, wenigstens ein wasserlösliches Eisensalz und wenigstens ein wasserlösliches Mangansalz;
- B) Herstellen einer zweiten Lösung enthaltend wenigstens ein wasserlösliches basisches Aluminiumsalz und wenigstens ein alkalisches Ausfällungsmittel;
- C) Mischen der ersten und zweiten Lösung, wobei ein unlöslicher Feststoff gebildet wird;
- D) Rückgewinnen des löslichen Feststoffs; und
- E) Calcinieren des rückgewonnenen Feststoffes, um den gewünschten Katalysator zu bilden.

[0012] Es ist auch ein Verfahren zum Hydrieren von Aldehyden, Ketonen, Karbonsäuren und Karbonsäureestern beschrieben.

[0013] US-Patent 5,345,005 beschreibt einen Katalysator in pulverisierter Form, welcher eine Hauptmenge der Oxide von Kupfer und Zink, und eine kleinere Menge Aluminiumoxid umfasst, wobei das Porenvolumen der Poren des Katalysators mit einem Durchmessers zwischen ungefähr 120 und ungefähr 1.000 Å wenigstens 40% des gesamten Porenvolumens bildet, und ein Verfahren zur Herstellung von Hydrierkatalysatoren umfassend die Oxide von Kupfer, Zink und Aluminium, umfassend folgende Schritte

- A) Herstellen einer ersten wässrigen Lösung enthaltend wenigstens ein wasserlösliches Kupfersalz und wenigstens ein wasserlösliches Zinksalz;
- B) Herstellen einer zweiten Lösung enthaltend wenigstens ein wasserlösliches basisches Aluminiumsalz und wenigstens ein alkalisches Ausfällungsmittel;
- C) Mischen der ersten und zweiten Lösung, wodurch sich ein unlöslicher Festkörper bildet;
- D) Rückgewinnen des unlöslichen Feststoffes.

[0014] Es ist auch ein Verfahren zur Hydrierung von Aldehyden, Ketonen, Karbonsäuren und Karbonsäureestern mit Katalysatoren der beschriebenen Art, beschrieben.

[0015] US-Patent 3,779,946 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von perlenförmigen siliciumdioxidhaltigen getragenen Katalysatoren, enthaltend Übergangsmetalle in ionischer oder elementarer Form, umfassend das Mischen eines Füllstoffes umfassend Erdalkalimetallsilicat mit einer wässrigen Dispersion eines anorganischen Oxidhydrates, Umwandeln dieser Mischung in ein festes perlenförmiges Granulat, Calcinieren des Granulates bei einer Temperatur von 500 bis 750°C, und anschließend Behandeln des Produkts mit einer Lösung aus einem Übergangsmetallssalz, wobei die Erdalkalimetallionen, die in dem Granulat vorhanden sind, wenigstens teilweise durch Übergangsmetallionen ersetzt werden. Eine bevorzugte wässrige Dispersion ist eine Siliciumdioxidsol und ein bevorzugter Füllstoff ist Calciumsilikat, möglicherweise vermischt mit Kaolin, Montmorillonit oder Attapulgit.

[0016] US-Patent 3,100,234 offenbart einen Katalysator zur Dehydrierung von Ethylbenzol in Anwesenheit von Dampf, wobei der Katalysator Eisenoxid als aktives katalytisches Mittel und von 5 bis 35 Gew.-% der gesamten Katalysatorzusammensetzung eines Verbundpromotors umfasst, bestehend aus einer Mischung eines Verbundes aus Kalium und eines Verbundes aus einem Metall gewählt aus Natrium, Silicium, Barium, Magnesium und Calcium, wobei die Menge der Kaliumverbindung in dem Verbundpromotor wenigstens 1 Gew.-% der gesamten Katalysatorzusammensetzung beträgt und wobei das Gewichtsverhältnis der übrigen Metallverbindungen zu der Kaliumverbindung von 1 : 1 bis 5 : 1 beibehalten wird. Der Katalysator kann ein Calciumsilikatbindemittel umfassen.

[0017] Es gibt jedoch noch ein Bedürfnis nach einem geformten, chromfreien Hydrierkatalysator mit einer hohen katalytischen Wirkung, der sehr stark und säurebeständig ist.

#### Zusammenfassung der Erfindung

[0018] In einer Ausführungsform betrifft die Erfindung eine geformte Katalysatorzusammensetzung umfassend eine gleichförmige Mischung umfassend (i) Kupfer, (ii) Calciumsilikat und (iii) wenigstens ein Tonmaterial, wobei die Zusammensetzung durch ein Verfahren hergestellt ist, umfassend:

- A) Herstellen einer Paste umfassend (i) wenigstens ein Metalloxid, wobei das Metall Kupfer ist, (ii) wenigstens ein Lösungsmittel; (iii) Calciumsilikat; und (iv) wenigstens ein Tonmaterial;
- B) Bilden eines geformten Teilchens aus der Paste; und
- C) Trocknen und Calcinieren des geformten Teilchens, wobei die Zusammensetzung kein Chrom enthält.

[0019] In bestimmten Ausführungsformen stellt die vorliegende Erfindung eine extrudierte Katalysatorzusammensetzung zur Verfügung, umfassend eine gleichförmige Zusammensetzung umfassend (i) ein Kupferoxid, oder eine Mischung dessen zusammen mit einem Manganoxid; (ii) Calciumsilikat, welches in situ durch Kontakt vor der Extrusion gebildet ist, Calciumhydroxid und ein stabilisiertes Siliciumdioxidsol, und (iii) wenigstens ein Tonmaterial; wobei die Zusammensetzung einen Gesamtgehalt an Kupfer und Mangan, sofern vorhanden, von 35 bis 65 Gew.-% aufweist; einen Calciumgehalt von 2,5 bis zu 18 Gew.-%, einen Siliciumgehalt von 10 bis zu 20 Gew.-% aufweist, eine Oberfläche von 10 bis 100 m<sup>2</sup>/g und eine gepackte Füll- bzw. Rohdichte von 0,6 bis zu 1,1 cc/g beträgt.

[0020] In einer anderen Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines geformten Katalysators, umfassend:

- A) Herstellen einer Paste, umfassend eine gleichförmige Mischung, umfassend (i) Kupferoxid; (ii) wenigstens ein Lösungsmittel; (iii) Calciumsilikat; und (iv) wenigstens ein Tonmaterial;
- B) Formen eines geformten Teilchens aus der Paste; und
- C) Trocknen und Calcinieren des geformten Teilchens, wobei die Paste kein Chrom enthält.

[0021] In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Hydrieren von Aldehyden, Ketonen, Karbonsäuren, Karbonsäureestern; nitroaromatischen Verbindungen, umfassend das in Kontakt bringen einer oder mehrerer dieser Materialien mit einem der oben beschriebenen Katalysatoren unter katalytischen Hydrierbedingungen.

#### Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0022] Wie zuvor dargestellt, stellt die Erfindung geformte Katalysatorzusammensetzungen bereit, welche zur Verwendung bei Hydrierreaktionen geeignet sind. Diese Zusammensetzungen enthalten (i) Kupfer, in bestimmten Ausführungsformen enthält die Zusammensetzung wenigstens ein Metall gewählt aus der Gruppe bestehend aus Nickel, Mangan, Zink, Kobalt und Eisen.

[0023] Das in der Zusammensetzung der Erfindung vorhandene Metall kann als reduziertes Metall oder in den oxidischen Form oder als Vorläufer des reduzierten Metalls oder der oxidischen Formen vorhanden sein, wie als Carbonate, Nitrate, die einfach in das reduzierte Metall oder die oxidischen Formen umgewandelt werden können, oder als Mischung von zwei oder mehreren dieser. Die für den Zweck der Erfindung geeigneten Metalle können in einem oder mehreren Oxidationszuständen vorhanden sein.

[0024] Im Allgemeinen weist die Zusammensetzung der Erfindung einen Gesamtmetallgehalt von Kupfer, Mangan, Zink, Nickel, Kobalt und Eisen von wenigstens ungefähr 30 Gew.-%; typischerweise von 30 Gew.-% bis zu 75 Gew.-%; vorzugsweise von 35 bis zu 65 Gew.-% aus.

[0025] Die Zusammensetzung dieser Erfindung kann auch kleinere Mengen eines oder mehrerer Promotormetalle enthalten, wie Alkali- oder Erdalkalimetalle. Sofern vorhanden sind die Promotormetalle normalerweise in Mengen von 1 Gew.-% bis zu 10 Gew.-% der Zusammensetzung vorhanden; vorzugsweise von 0,5 Gew.-% bis zu 5 Gew.-%. Diese Metalle können in der reduzierten Metallform oder in oxidischen Formen oder als Vorläufer solcher Formen und in einer oder mehreren Oxidationsformen vorhanden sein, wie zuvor bereits be-

schrieben.

[0026] Die Zusammensetzungen dieser Erfindung weisen kein Chrom auf und im allgemeinen kein Barium auf. Die Zusammensetzungen weisen vorzugsweise auch kein zugegebenes Aluminiumoxid auf, das heißt anderes Aluminiumoxid, als das welches von dem in die Zusammensetzung eingebrachten Ton stammt, wie in der Erfindung beansprucht. Wie hier verwendet weisen die Zusammensetzungen solche Materialien nicht auf, wenn ihre Anwesenheit in einer Menge vorhanden ist, die die physikalischen und katalytischen Eigenschaften der Zusammensetzungen dieser Erfindungen nicht materiell beeinflusst, im Vergleich mit solchen, die diese Materialien überhaupt nicht aufweisen. Vorzugsweise sind diese Materialien in Spurenmengen vorhanden; sofern vorhanden, jedoch in Mengen von nicht mehr als 0,5 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 0,1 Gew.-%.

[0027] Der Calciumsilikatbestandteil der Zusammensetzung dieser Erfindung kann von natürlichen oder synthetischen Quellen stammen, oder vorzugsweise in während der Herstellung der geformten Katalysatorzusammensetzung in situ gebildet werden (im Folgenden als "in situ" bezeichnet). Typischerweise enthält die Katalysatorzusammensetzung dieser Erfindung bis zu 50 Gew.-% Calciumsilikat; im allgemeinen zwischen 10 Gew.-% bis zu 40 Gew.-% und vorzugsweise von 20 Gew.-% bis zu 35 Gew.-%. Es ist bevorzugt, das die Zusammensetzung der Erfindung bis zu 20 Gew.-% Calcium; typischerweise von 1 bis zu 18 Gew.-%, z. B. bis zu 15 Gew.-% enthält, vorzugsweise von 2,5 bis zu 18 Gew.-%, z. B. bis zu 15 Gew.-%. Der Siliciumgehalt der Zusammensetzung liegt typischerweise bei bis zu 30% Gew.-%; typischerweise von 1 bis zu 30 Gew.-%, z. B. von 5 bis zu 30 Gew.-%; vorzugsweise von 10 bis zu 20 Gew.-%.

[0028] Die Zusammensetzungen dieser Erfindung enthalten auch ein oder mehrere Tonmaterialien.

[0029] Die für die Verwendung in dieser Erfindung geeigneten Tunnel umfassend Aluminosilikate, wie Attapulgit, Sepiolite, Serpentine, Kaolinite, Calciummontmorillonite und deren Mischungen.

[0030] Bei der Herstellung von Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung geeignete Toner umfassen solche, die von Meigs-Attapulgit-Quincy Fullers Earth District stammen, der sich im Südwesten von Georgia und im nördlichen Florida befindet.

[0031] Hier wird der Ausdruck "Attapulgit" verwendet, um Tonmineralien vom Kettengittertyp zu bezeichnen, umfassend Mineralien und Mineralgruppen, die verschiedentlich in der Literatur als "Attapulgit", "Palygorskit", "Sepiolit" und "Hornit" bezeichnet werden. Normalerweise enthalten die für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeigneten Tone einen Hauptanteil an Attapulgit. Wie hier verwendet, soll ein "Hauptanteil" einen Bestandteil meinen und betreffen, der in der größten Menge der vorhandenen Bestandteile vorhanden ist.

[0032] Fachleute werden mit Verfahren zur Bestimmung der relativen Mengen der verschiedenen Mineralphasen vertraut sein, die in solchen Tonen enthalten sind.

[0033] Die für die Verwendung bei der Ausführung der Erfindung geeigneten Tone können ungetrocknet, getrocknet oder calciniert sein.

[0034] Der freie Feuchtigkeitsanteil der Tone, die für die Verwendung in diese Erfindung geeignet, liegt vorzugsweise zwischen ungefähr 3 bis zu ungefähr 8 Gew.-%. Wie hier verwendet bedeutet "freier Feuchtigkeitsgehalt" die Menge an Wasser, die aus dem Ton entfernt wird, wenn dieser bei 220°F (104,4°C) auf ein konstantes Gewicht erwärmt wird. Typischerweise enthält das Tonmaterial, wenn es abgebaut wurde, bis zu ungefähr 45 Gew.-% freien Feuchtigkeitsgehalt.

[0035] Das in der vorliegenden Erfindung zu verwendende Tonmaterial ist vorzugsweise pulverisiert und weist typischerweise Teilchen auf, mit einer Größe von weniger als ungefähr 200 Mesh (US Standard), vorzugsweise weniger als ungefähr 325. Die Zusammensetzung dieser Erfindung kann bis zu ungefähr 30 Gew.-% wenigstens eines Tonmaterials enthalten; typischerweise von 1% bis zu ungefähr 30 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis zu 15 Gew.-%

[0036] Vorzugsweise weisen die Zusammensetzungen der Erfindung kein zugegebenes Aluminiumoxid auf, als das Aluminiumoxid, welches aufgrund der in die Zusammensetzung eingebrachten Tone vorhanden sein kann.

[0037] Geformte Katalysatorzusammensetzungen dieser Erfindung können durch ein Verfahren hergestellt werden, umfassend:

A) Herstellen einer Paste aus (i) Kupferoxid, und wahlweise wenigstens einem zusätzlichen Metalloxid, wobei das Metalloxid aus der Gruppe gewählt ist, bestehend aus Mangan, Zink, Nickel, Kobalt und Eisen, wobei die Paste kein Chrom aufweist; (ii) wenigstens einem Lösungsmittel; (iii) Calciumsilikat (iv) wenigstens einem Tonmaterial und (V) solch ein weiterer optionaler Bestandteil wie hier diskutiert.

B) Formen eines geformten Teilchens aus der Paste; und

C) Trocknen und Calcinieren des geformten Teilchens.

[0038] Die bei der Herstellung der Zusammensetzungen der Erfindung geeigneten Metalloxide sind Kupfer-, Mangan-, Zink-, Nickel-, Kobalt- und Eisenoxide. Hier verwendet umfassen "Metalloxide" die Vorläufer solcher Oxide, wie auch Karbonate und Nitrate.

[0039] Die in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendeten Metalloxide weisen normalerweise eine physikalische Form auf, die für die Bildung von geformten Teilchen geeignet ist; vorzugsweise liegen die hier

verwendeten Metalloxide in pulverisierter Form vor.

[0040] Das Verfahren dieser Erfindung umfasst auch die Verwendung von einem oder mehreren Lösungsmitteln, gewählt aus herkömmlichen flüssigen Lösungsmitteln, die im Zusammenhang mit dem Verfahren der vorliegenden Erfindung inert sind. Diese Lösungsmittel umfassen Wasser; Alkohole, wie Methanol, Ethanol und Propanol; Ketone, sowie Aceton und Methylethylketon; und Aldehyde, wie Propanol und Butanol, sind jedoch nicht darauf beschränkt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird Wasser als das Lösungsmittel verwendet.

[0041] Die Menge des Lösungsmittels, welches bei der Herstellung der Paste in dem vorliegend beanspruchten Verfahren verwendet wird, ist eine Menge, die eine Konsistenz bereitstellt, die es ermöglicht eine Form aus der Paste zu bilden, jedoch nicht so flüssig, dass die geformte Form nicht gehalten werden kann. Typischerweise liegt die Gesamtmenge des Lösungsmittels in der Paste, umfassend die von anderen Bestandteilen sowie Ton beigetragene, bei von ungefähr 20 bis zu ungefähr 60 Gew.-% der Paste; vorzugsweise von ungefähr 35% bis ungefähr 55 Gew.-% der Paste.

[0042] Das für die Zwecke der Erfindung geeignete Calciumsilikat kann aus natürlich auftretenden oder synthetischen Quellen stammen. Das Calciumsilikat kann in einer oder mehreren seiner verschiedenen Formen vorhanden sein, umfassend Calciummetasilikat ( $\text{CaSiO}_3$ ), Dicalciumsilikat ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_3$ ) und Tricalciumsilikat ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ). Das Calciumsilikat kann ex situ oder in situ gebildet werden. Ex situ gebildetes Calciumsilikat ist solches, welches ohne Anwesenheit von einem oder mehreren Bestandteilen, die bei der Herstellung der geformten Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, gebildet wird. Typischerweise umfasst dies die Verwendung einer kommerziell erhältlichen Quelle von Calciumsilikat, welche mit den anderen Bestandteilen, die bei der Herstellung der geformten Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendet werden, gemischt wird. In situ gebildetes Calciumsilikat ist solches, welches in der Anwesenheit eines oder mehrerer der Bestandteile gebildet wird, die bei der Herstellung der geformten Zusammensetzung der Erfindung verwendet werden. Zum Zweck dieser Erfindung kann das Calciumsilikat in situ in Anwesenheit der Quelle des Metalls oder des Tonmaterials hergestellt werden, obwohl das Calciumsilikat vorzugsweise in Anwesenheit einer Mischung der Quelle des Metalls und des Tonmaterials gebildet wird. Typischerweise wird das in situ gebildete Calciumsilikat durch in Kontakt bringen wenigstens einer Calciumquelle mit wenigstens einer reaktiven Siliciumdioxidquelle vor dem Formen der Zusammensetzung gebildet.

[0043] Die hier verwendete Calciumquelle betrifft ein Calciumsalz ohne Halogen und Schwefel, welches geeignet ist, mit einer reaktiven Siliciumdioxidquelle zu reagieren, um Calciumsilikat, wie Oxide, Nitrate, Carbonate etc. zu bilden. Geeignete Calciumquellen sind Calciumsalze, wie Calciumoxid, Calciumoxalat, Calciumacetat, Calciumnitrat, Calciumhydroxid, Calciumkarbonat und deren Mischungen.

[0044] Die reaktive Siliciumdioxidquelle, wie hier verwendet, betrifft ein siliciumhaltiges Material, welches geeignet mit der Calciumquelle bei Umgebungsbedingungen der Temperatur und des Drucks reagiert, um Calciumsilikat zu bilden. Geeignete Quellen eines solchen Siliciumdioxids umfassend stabilisiertes, insbesondere saure oder basische stabilisierte Siliciumdioxidsole, Alkalimetallsilikate, Natriumsilikat, Kaliumsilikat etc. und deren Mischungen.

[0045] Das Molarverhältnis von Calcium zu Silicium, welches zu der Paste zugegeben wird, liegt vorzugsweise bei ungefähr 1 : 1, obwohl der Bereich typischerweise von 0,6 : 1,4 bis 1,4 : 0,6 reichen kann. Zusätzlich weist die Paste typischerweise ein Atomverhältnis des Metalls zu Calcium zu Silicium von 2,5 bis 6,0 : 0,6 bis 1,4 0,6 bis 1,4 auf.

[0046] Die Paste des vorliegenden Verfahrens kann auch die Rheologie steuernde Mittel und porenbildende Mittel enthalten. Die Rheologie steuernde Mittel umfassen Stärken, Zucker, Glukose, Polyole, pulverisierte organische Polymere, Graphit, Stearinsäure und deren Esther. Porenbildende Mittel umfassend Graphit, Polypropylen oder andere organische Polymerpulver, aktivierten Kohlenstoff, künstliche Kohlen, Zucker, Stärken und Zellulosemehle. Die Rheologie steuernde Mittel und die porenbildende Mittel sind Fachleuten gut bekannt, und werden sofern notwendig verwendet, um die gewünschte Viskosität der Paste oder Porosität des geformten Teilchen zu erzielen. Typischerweise kann jedes dieser Mittel in einer Menge von ungefähr 0,5 Gew.-% bis zu ungefähr 20 Gew.-%, vorzugsweise von ungefähr 1 Gew.-% bis ungefähr 10 Gew.-% der Paste vorhanden sein.

[0047] Das Metalloxid, das Lösungsmittel, das Calciumsilikat (und/oder Calciumquelle und reaktive Siliciumdioxidquelle) und gegebenenfalls die die Rheologie steuernden Mittel, die porenbildenden Mittel, Promotormaterialien und Ton werden stark miteinander über einen ausreichenden Zeitraum vermischt, um eine gleichförmige Mischung der Bestandteile bereitzustellen. Dieser Zeitraum kann zwischen einigen Minuten bis etlichen Stunden liegen. Vorzugsweise wird die Mischung über einen Gesamtzeitraum von ungefähr 5 Minuten bis 120 Minuten, bevorzugter von ungefähr 10 Minuten bis ungefähr 90 Minuten gemischt oder gemahlen. Dies wird normalerweise bei Raumtemperatur bei oder bei dem ungefähren Umgebungsdruck durchgeführt. Ein geformtes Teilchen wird dann aus der Paste hergestellt. Die Extrusion ist das bevorzugte Formgebungsverfahren und typischerweise ist die geformte Gestalt ein Zylinder, obwohl andere Formen wie rohrförmig, polylobular, gefurcht oder geriffelt, auch geeignet sind. Das geformte Teilchen wird dann getrocknet, um die Hauptmenge des Lösungsmittels aus dem Teilchen zu entfernen. Typischerweise wird das Trocknen bei einer Temperatur von

ungefähr 80° bis zu ungefähr 300°C in Luft für einen Zeitraum von bis zu 24 Stunden, vorzugsweise von ungefähr 6 Stunden bis zu ungefähr 12 Stunden durchgeführt. Das Teilchen wird anschließend mit Luft oder mit einem Schutzgas für einen Zeitraum im Bereich von ungefähr 1 Stunde bis zu ungefähr 12 Stunden calciniert, vorzugsweise 2 bis 8 Stunden bei einer Temperatur von ungefähr 400°C bis zu 1000°C, vorzugsweise ungefähr 600°C bis ungefähr 850°C. Das Resultat ist ein hartes und geformtes Teilchen mit niedriger Rohdichte. In dem Zusammenhang mit dieser Erfindung weist ein Teilchen normalerweise eine Härte von 4 bis 12 lbs/mm Seitenbruchfestigkeit auf, die Oberfläche liegt normalerweise bei ungefähr 5 bis ungefähr 150 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise bei 10 bis zu 100 m<sup>2</sup>/g; und die gepackte Roh- bzw. Füllichte beträgt normalerweise weniger als 1,4 gms./cc, vorzugsweise von ungefähr 0,6 bis ungefähr 1,4 gms./cc und besonders bevorzugt von ungefähr 0,6 bis zu ungefähr 1,1 gms./cc. Wenn hier verwendet wird die Härte durch ASTM-04179-82 bestimmt, die Oberfläche wird durch das B. E. T. N<sub>2</sub> Absorptionsverfahren (ASTM-422-83) bestimmt; und die gepackte Roh- bzw. Füllichte wird durch ASTM-D4164-82 bestimmt.

[0048] Nach der Calcinierung, jedoch vor der Verwendung, kann und wird der Katalysator normalerweise durch Reduktion wenigstens einiger der in dem Katalysator vorhandenen Metalloxide aktiviert. Der Reduktionsschritt kann in situ unmittelbar vor der Verwendung durchgeführt werden, oder alternativ kann die Reduktion vor der Verwendung durchgeführt werden, indem der Katalysator mit Sauerstoff oder einer Mischung aus Sauerstoff und Stickstoff bei erhöhten Temperaturen gemäß gut bekannter Verfahren in Kontakt gebracht wird, wobei ein Teil oder das gesamte des Metalloxides reduziert wird. Der reduzierte Katalysator kann dann stabilisiert und passiviert werden, z. B. indem der Katalysator Luft oder CO<sub>2</sub> ausgesetzt wird, um eine dünne Oxidschicht auf der Oberfläche auszubilden, oder der reduzierte Katalysator kann in einem schützenden Medium, wie einer inerten Flüssigkeit bis zur Verwendung aufbewahrt werden.

[0049] Die Katalysatoren der vorliegenden Erfindung sind zur Hydrierung von Aldehyden, Ketonen, Karbonsäuren und Karbonsäurenestern in Alkohole und von nitroaromatischen Verbindungen in Aminoaromatische Verbindungen geeignet.

[0050] Die geformten Katalysatoren dieser Erfindung können in Festbettreaktoren eingesetzt werden.

[0051] In einer Ausführungsform können Karbonsäuren und carbozyklische Ester in Alkohole mit ausgezeichneter Ausbeute umgewandelt werden. Eine breite Vielzahl von Säuren, insbesondere Estern von Karbonsäuren, können mit dem Katalysator der vorliegenden Erfindung zur Erzeugung von Alkoholen behandelt werden. Die Ester können Monoester oder Diester sein. Unter den Säuren, welche in die entsprechende Alkohole hydriert werden können, ohne die Ester zu isolieren, umfassend Stearinsäure und Karbonsäuren. Ester, die von dem Alkoholen der Karbonsäuren mit niedrigeren Molekulargewicht abgeleitet werden, werden schneller und bei niedrigeren Temperaturen hydriert, als die Ester, die von höheren Alkoholen abgeleitet werden. Beispiele von Estern, die mit dem Katalysator der vorliegenden Erfindung hydriert werden können, umfassen Methylester der Kokosnussfettsäure, Methylstearat, Methyloleat, Ethyllaurat, Ethylmyristat, die Diethylester der Ethylmalonsäure, Diethylsuccinat, Di-n-Butylglutarat, Diethylsebacat. Wie festgehalten, werden die Ester in Alkohole umgewandelt, und Beispiele solcher Umwandlungen umfassend: Ethyllaurat in Laurylalkohol; Ethylmyristat in Myristylalkohol; Ethylvalerat in n-Amylalkohol; Methylkaproat; in n-Hexylalkohol, etc.

[0052] Beispiele von Aldehyden, die mit dem Katalysator der vorliegenden Erfindung zu Alkoholen hydriert werden können, umfassend Butyraldehyd, Furfural, 2-Ethylhexanal, Dodecanal, Tetradecanal, etc.. Beispiele von Ketonen umfassen Aceton, Acetophenon, etc..

[0053] Die Hydrierreaktionen, die in der Anwesenheit des Katalysators der vorliegenden Erfindung durchgeführt werden, werden bei Temperaturen von ungefähr 100°C bis 350°C und Drücken von ungefähr 50 psi (103,4 kPa) bis ungefähr 4500 psi (31 MPa) durchgeführt.

[0054] Beispiele dieser Erfindung sind im folgenden aufgeführt. Natürlich sollen diese Beispiele nicht als Beschränkung für die Erfindung betrachtet werden, da die Modifikationen der Beispiele Fachleuten schnell deutlich werden.

[0055] Sofern nicht anders angegeben, beziehen sich in den folgenden Beispielen und in der Beschreibung und den Ansprüchen alle Teile und Prozentangaben auf das Gewicht, die Temperaturen sind in Grad angegeben und der Druck befindet sich bei dem atmosphärischen Druck oder in dessen Nähe.

#### Beispiel 1

[0056] Ein Ein-Gallonen (2,785 dm<sup>3</sup>)-Mischer vom Pflugtyp wird mit 500 Teilen Kupfer(II)-Oxid mit technischer Güte (76–78% Cu), 137 Teilen Mikro-Cel-E (ein synthetisches Calciumsilikat, welches von Celite Corp., Lompoc, CA erhältlich ist), und 85,3 Teilen Attagel 30, Attapulgit Ton (kommerziell erhältlich von Engelhard Corporation, Iselin, NJ), beladen und fünf Minuten vermischt. Nachfolgend werden 445 Teile Wasser zu dem Mischer während des Mischens über einen Zeitraum von 19 Minuten zugegeben. Der Mischer wird entladen und die resultierende Masse wird durch eine Formenplatte mit runden Löchern mit 0,140 Inch (3,556 mm) Durchmesser extrudiert und über Nacht bei 125°C getrocknet. Die resultierenden Extrudate werden in Luft bei 560°C für ungefähr 2 Stunden calciniert.

## Beispiel 2

[0057] Ein Ein-Gallonen ( $3,785 \text{ dm}^3$ )-Mischer vom Pflugtyp wird von 500 Teilen Kupfer(II)-Oxid mit technischer Güte, 219 Teilen Micro-Cel E Calciumsilikat und 78,2 Teilen Attagel 30 Ton beladen und für fünf Minuten gemischt. Anschließend werden 515 Teile Wasser zu dem Mischer während des Mischens über einen Zeitraum von 37 Minuten zugegeben. Der Mischer wird entladen und die resultierende Masse durch eine Formenplatte mit runden Löchern mit 0,40 Inch ( $3,556 \text{ mm}$ ) Durchmesser extrudiert und über Nacht bei  $110^\circ\text{C}$  getrocknet. Die resultierenden Extrudate werden in Luft bei  $665^\circ\text{C}$  für eine Stunde calciniert.

## Beispiel 3

[0058] Ein Ein-Gallonen ( $2,785 \text{ dm}^3$ )-Mischer vom Pflugtyp wird mit 1.300 Teilen Kupfer(II)-Oxid mit technischer Güte, 88 Teilen Calciumhydroxid mit Reagenzgüte, 50 Teilen Zusoplast PS1 (eine Polysaccherit Extrusionshilfe, kommerziell erhältlich von Miles, Inc., Pittsburg, PA), und 133 Teile Attagel 30 Ton beladen und für 10 Minuten vermischt. Anschließend werden 230 Teile Nalco 2327 kollidalem Siliciumdioxid (kommerziell erhältlich von Nalco Chemical Co., Naperville, IL), welches mit 100 Teilen entionisiertem Wasser verdünnt ist, während des Mischens zugegeben, und das Mischen wird für weitere 10 Minuten fortgesetzt. Anschließend wird eine Lösung aus bis zu 100 Teilen entionisiertem Wasser und 193,6 Teilen einer 50%igen Natriumhydroxidlösung mit Reagenzgüte zu dem Mischer zugegeben, während dieser läuft. Das Mischen wird für 35 Minuten fortgesetzt, wobei während dieses Zeitraumes eine gesamte Menge von 70 Teilen zusätzlichem entionisierten Wasser zugegeben wird. Der Mischer wird entladen und die resultierende Masse wird durch eine Formenplatte mit runden Löchern, mit 0,140 Inch ( $3,556 \text{ mm}$ ) Durchmesser extrudiert. Die Extrusionen werden nochmals dem Extruder zugeführt und über Nacht bei  $125^\circ\text{C}$  getrocknet. Das resultierende Extrudat wird in Luft bei  $525^\circ\text{C}$  ungefähr 3 Stunden calciniert.

## Beispiel 4

[0059] Ein Ein-Gallonen ( $3,785 \text{ dm}^3$ )-Mischer vom Pflugtyp wird mit 900 Teilen Kupfer(II)-Oxid mit technischer Güte, 122 Teilen Attagel 30 Ton, 170 Teilen Calciumhydroxid mit Reagenzgüte und 5 Teilen Zusoplast PS1 beladen und für 10 Minuten gemischt. Anschließend werden 22 Teile 51% Natriumhydroxidlösung mit Reagenzgüte zu 720 Teilen P. Q. N.-Güte Natriumsilikatlösung (kommerziell erhältlich von P. Q. Corp., Chester, PA) zugegeben und mit 370 Teilen entionisiertem Wasser verdünnt. Diese Lösung wird zu den Pulvern während des Vermischens zugegeben, und das Mischen wird für weitere 20 Minuten fortgesetzt. Der Mischer wird entladen und die resultierende Masse wird durch eine Formenplatte zu runden Löchern mit 0,140 Inch ( $3,556 \text{ mm}$ ) extrudiert. Die Extrusionen werden über Nacht bei  $125^\circ\text{C}$  getrocknet und in Luft bei  $450^\circ\text{C}$  für ungefähr 1 Stunde calciniert.

## Beispiel 5

[0060] Ein Ein-Gallonen ( $3,785 \text{ dm}^3$ )-Mischer vom Pflugtyp wird mit 1000 Teilen Kupfer (II)Oxid mit technischer Güte, 356,2 Teilen Calciumhydroxid mit Reagenzgüte, 48 Teilen Zusoplast PS1, und 79,8 Teilen Attagel 30 Ton beladen und für 5 Minuten vermischt. Anschließend werden 849,6 Teilen Nalco 1034A kolloidales Siliciumdioxid während des Mischens zugegeben und das Mischen für weitere 27 Minuten fortgesetzt. Anschließend werden insgesamt 27 Teile Wasser über einen Zeitraum von 34 Minuten während des Mischens zugegeben. Der Mischer wird entladen und ein Teil der resultierenden Masse wird durch eine Formenplatte mit runden Löchern mit 0,140 Inch Durchmesser extrudiert und über Nacht bei  $125^\circ\text{C}$  getrocknet. Die resultierenden Extrudate werden in Luft bei  $600^\circ\text{C}$  für ungefähr 2 Stunden calciniert.

## Beispiel 6

[0061] Ein Ein.-Gallonen ( $3,785 \text{ dm}^3$ )-Mischer vom Pflugtyp wird mit 1000 Teilen Kupfer(II)-Oxid mit technischer Güte, 356,2 Teilen Calciumhydroxid mit Reagenzgüte, 48 Teilen Zusoplast PS1 und 79,8 Teilen Attagel 30 Ton beladen und 5 Minuten vermischt. Anschließend werden 849,6 Teile Nalco, 1,438 kolloidales Silicium während des Mischens zugegeben und das Mischen wird für weitere 27 Minuten fortgesetzt. Insgesamt 225 Teile Wasser werden während des Mischens über einen Zeitraum von 34 Minuten zugegeben. Der Mischer wird entladen und etwas der resultierenden Masse wird durch eine Formenplatte mit runden Löchern mit 0,140 Inch ( $3,556 \text{ mm}$ ) Durchmesser extrudiert und über Nacht bei  $125^\circ\text{C}$  getrocknet. Die resultierenden Extrudate werden in Luft bei  $600^\circ\text{C}$  für ungefähr 2 Stunden calciniert.



## Beispiel 7

[0062] Ein 40-Gallonen ( $151,4 \text{ dm}^3$ )-Mischer vom Pflugtyp wird mit 45 Teilen Kupfer (II) Oxid mit technischen Güte, 13,5 Teilen Calciumhydroxid mit Reagenzgüte, 3,5 Teilen Zusoplast PS1 und 7,5 Teilen Attagel 30 on beladen und für 1 Minute gemischt.

[0063] Anschließend werden 32,2 Teile von Nalco 10348 kolloidalem Siliciumdioxid, welches mit 18,5 Teilen Wasser verdünnt ist, während des Mischens zugegeben, und das Mischen wird für weitere 36 Minuten fortgesetzt. Weitere 8 Teile Wasser werden während des Verlaufs des Mischens zugegeben. Anschließend wird der Mischer entladen und die resultierende Masse wird durch eine Formenplatte mit runden Löchern mit 0,10 Inch (3,556 mm) Durchmesser extrudiert und über Nacht bei  $175^\circ \text{ Fahrenheit}$  ( $79,4^\circ \text{C}$ ) getrocknet. Ein Teil der resultierenden Extrudate werden in Luft bei  $660^\circ \text{C}$  für ungefähr 2 Stunden calciniert.

## Beispiel 8

[0064] Ein 40-Gallonen ( $151,4 \text{ dm}^3$ )-Mischer vom Pflugtyp wird mit 40 Teilen Kupfer(II)-Oxid mit technischer Güte, 12 Teilen Calciumhydroxid mit Reagenzgüte, 3,1 Teilen Zusoplast PS1 und 6,7 Teilen Attagel 30 Ton beladen und drei Minuten gemischt. Anschließend werden 24 Teile Nalco 2327 kolloidales Siliciumdioxid, welches mit 16 Teilen Wasser verdünnt ist, während des Mischens zugegeben, und das Mischen wird für weitere 3 Minuten fortgesetzt. Anschließend werden 2,6 Teile 70%iger Salpetersäure mit Reagenzgüte, welche mit 9 Teilen Wasser verdünnt ist, während des Mischens zugegeben. Das Mischen wird für weitere 10 Minuten fortgesetzt. Nachfolgend wird der Mischer entladen und die resultierende Masse wird durch eine Form mit 5 geriffelten Löchern mit 3,5 mm Durchmesser extrudiert und über Nacht bei  $175 \text{ Fahrenheit}$  ( $79,4^\circ \text{C}$ ) getrocknet. Die resultierenden Extrudate werden in der Luft bei  $180^\circ \text{C}$  für ungefähr 2 Stunden calciniert.

## Beispiel 9

[0065] Ein Ein-Gallonen ( $3,785 \text{ dm}^3$ )-Mischer vom Pflugtyp wird mit 800 Teilen Kupfer(II)-Oxid mit technischer Güte, 187 Teilen Calciumhydroxid mit Reagenzgüte, 6 Teilen Zusoplast PS1 und 160 Teilen Attagel 30 Ton beladen und 20 Minuten gemischt. Eine Lösung bestehend aus 446 Teilen Nalco 1034 kolloidalem Siliciumdioxid plus 862 einer Magannitratlösung mit technischer Güte (15,5% Mn) wird während des Mischens zugegeben und das Mischen wird für weitere 20 Minuten fortgesetzt. Der Mischer wird Entladen und die resultierende Masse wird durch eine Formenplatte mit runden Löchern mit 0,140 Inch (3,556 mm) Durchmesser extrudiert und über Nacht bei  $125^\circ \text{C}$  getrocknet. Die extrudierenden Extrudate werden in Luft bei  $500^\circ \text{C}$  für ungefähr 2 Stunden calciniert.

## Vergleichsbeispiel A

[0066] Ein Ein-Gallonen ( $3,785 \text{ m}^3$ )-Mischer vom Pflugtyp wird mit 800 Teilen Kupfer(II)-Oxid mit technischer Güte und 602 Attagel 30 Ton beladen und für 5 Minuten vermischt. Anschließend werden 690 Teile Wasser zu dem Mischer während des Mischens über einen Zeitraum vom 36 Minuten zugegeben. Der Mischer wird entladen und die resultierende Masse wird durch eine Formenplatte mit runden Löchern mit 0,140 Inch, 3,556 mm Durchmesser extrudiert und über Nacht bei  $110^\circ \text{C}$  getrocknet. Die resultierenden Extrudate werden in Luft bei  $560^\circ \text{C}$  für ungefähr 4 Stunden calciniert.

## Vergleichsbeispiel B

[0067] Ein Ein-Gallonen ( $3,785 \text{ dm}^3$ )-Mischer vom Pflugtyp wird mit 800 Teilen Kupfer(II)-Oxid mit technischer Güte und 327 Teilen Attagel 30 beladen und für 5 Minuten vermischt. Anschließend werden 535 Teile Wasser zu dem Mischer während des Mischens über einen Zeitraum von 9 Minuten zugegeben. Der Mischer wird entladen und die resultierende Masse wird durch eine Formenplatte mit runden Löchern mit 0,140 Inch (3,556 mm) Durchmesser extrudiert und über Nacht bei  $110^\circ \text{C}$  getrocknet. Die resultierenden Extrudate werden in Luft bei  $560^\circ \text{C}$  für ungefähr 2 Stunden calciniert.

## Vergleichsbeispiel C

[0068] Ein Ein-Gallonen ( $3,785 \text{ dm}^3$ )-Mischer vom Pflugtyp wird mit 500 Teilen Kupfer(II)-Oxid mit technischer Güte und 337 Teile Mikro-Cel-E-Calciumsilikat beladen und 5 Minuten vermischt. Anschließend werden 715 Teile Wasser plus 33,5 Teile 70%iger Salpetersäure mit Reagenzgüte zu dem Mischer während des Mischens über einen Zeitraum von 41 Minuten zugegeben. Anschließend werden 40 Teile Zusoplast PS1 zugegeben und für zwei Minuten vermischt. Der Mischer wird entladen und die resultierende Masse durch eine Formenplatte

mit runden Löchern mit 0,140 Inch (3,556 mm) extrudiert und über Nacht bei 125°C getrocknet. Die resultierenden Extrudate werden in Luft bei 585°C ungefähr zwei Stunden calciniert.

[0069] Die Hydrieruntersuchungen, für welche die Resultate in Tabelle 1 bis 4 angegeben sind, wurden in Testvorrichtungen durchgeführt, die aus einem Katalyseaktivierungssystem, einem Einsatzmaterialreservoir und einer Pumpe, dem Reaktorbereich und einem Gas/Flüssigseparatorbereich zur Rückgewinnung des Erzeugnisses bestanden. Die Reaktoren sind rostfreie Stahlrohre mit Heizbereichen, welche das Katalysatorbett und den Vorwärmbereich umgeben. Eine gleichzeitige nach unten gerichtete Konfiguration wurde sowohl für die Gase als auch für die flüssigen Reaktanten verwendet. Wasser- und Stickstoffgas für die Katalysatoraktivierung und die Hydrierung der Reaktanten wurden durch Massedurchflussteuerungseinrichtungen gemessen. Jeder Katalysator wird durch gesteuerte Wasserstoffreduktion des aktiven Kupferoxidbestandteil vor dem Beginn der Reaktion aktiviert. Ein multifunktionaler Stripchart-Rekorder wird zur Aufzeichnung der Temperatur, Druck und der Durchflussdaten in vorbestimmten Zeitintervallen während des Verlaufs verwendet.

[0070] Der Dampfphasen Ethyl-Propyl-Arolein (EPA) Hydriertest, der in Tabelle 1 dargestellt ist, setzt ein Katalysatorvolumen von 150 mm ein. Ein minimaler Zeitraum von 23 Stunden wurde verwendet, um die Reaktionsraten anzugleichen und um ruhige Bedingungen zu erzielen, bevor hydriertes 2-Ethyl-Hexanal (2-EH) Produkt zur Gaschromatographieanalyse entnommen wurde. Die Einsatzmaterialien und die Erzeugnisse bezüglich C8-Aldehyden, C8-Alkoholen, unbestimmten Kohlenwasserstoffzwischenprodukten mit leichten Ende und schweren Ende analysiert. Das 2-Ethyl-2-Hexanal-Einsatzmaterial wurde aus einer häuslichen kommerziellen Quelle erhalten und in einer inerten Atmosphäre (Stickstoff) während es sich in Verwendung befand, gelagert. Die Testbedingungen wurden gewählt um (A) Dampfphasenbedingungen sicher zu stellen, die in dem ganzen Reaktionsbereich vorherrschten und (B) Umwandlungs- und Selektivitätsunterschiede zwischen den Katalysatoren zu ermöglichen. Die folgenden Reaktionsbedingungen wurden eingesetzt: Einlasstemperatur = 95°C; Einlassdruck = 14,7 PSIG(101,4 kPa), (absolut); LHSV (Aldehyd) = 0,30 Stunden – 1/GHSV Wasserstoff = 2241 Stunden – 1; und Wasserstoff/Aldehyd(molar) = 50.

[0071] Tabelle 1 vergleicht die Beispiele 1, 2 und 7 mit den Vergleichsbeispielen A, B und C. Die Tabelle zeigt, dass die Stabilisatoren der Erfindung eine sehr viel bessere Aktivität und Selektivität für die Umwandlung von Ethyl-Propyl-Acrolein (EPA) in 2-Ethyl-Hexanol (2-EH) als Katalysatoren mit ähnlichen Anteilen des aktiven Metalls (Kupfer) aufweisen. Beispiel 7, die bevorzugte Ausführungsform, weist eine bessere Aktivität und Selektivität als die Beispiele 1 und 2 auf. Der Katalysator des Beispiels 7 weist auch die höchste Festigkeit auf. Die Zusammensetzungen der Kontrollbeispiele wurden so gewählt, dass sie die Wirkung verschiedener Gehalte an Ton oder kommerziellen synthetischen Calciumsilikat auf die Leistung der Extrusion zeigen. Die Tabelle zeigt, dass wenn nur Ton oder kommerzielles synthetisches Calciumsilikat als Bindemittel verwendet wird, nicht die Leistung erreicht werden kann, die bei der Verwendung von beiden erzielt wird. Dies ist eine unerwartete synergistische Wirkung, die einem sehr viel größeren Maß an dem Katalysator der bevorzugten Ausführungsform gezeigt wird, welche das in situ gebildete Calciumsilikat einsetzt.

[0072] Die Hydrierungsuntersuchung des Dampfphasenfufurals in Fufurylalkohol, dargestellt in Tabelle 2, setzt ein Katalysatorvolumen von 100 ml ein. Das Einsatzmaterial und die Erzeugnisse wurden analysiert und zeigen Fufural und Fufurylalkohol und undifferenzierte Kohlenwasserstoffnebenprodukte mit leichtem Ende und schwerem Ende. Das Fufuraleinsatzmaterial wurde aus einer häuslichen kommerziellen Quelle erhalten und destilliert, um so viel wie möglich der restlichen schwefelhaltigen Verunreinigungen zu entfernen. Es wurde während der Verwendung in einer inerten Atmosphäre (Stickstoff) gelagert. Die Testbedingungen wurden gewählt um (A) Dampfphasenbedingungen sicherzustellen, die in dem ganzen Reaktionsbereich vorherrschen und (B) die Umwandlung und Selektivitätsunterschiede zwischen den Katalysatoren zu ermöglichen und (C) eine kommerzielle Verwendung darzustellen.

Tabelle 1

## Dampf-Phasen Ethyl-Propyl-Acrolein Hydrierung

| Untersuchungsbedingungen: Einlasstemperatur = 95°C; Druck .Umgebungsdruck; 150 cc Katalysatorbettvolumen; 24 Stunden Durchfluss |                              |                         |                            |                                 |                                  |                           |               |              |                                       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|-------------------------|----------------------------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------|---------------|--------------|---------------------------------------|
| Katalysator                                                                                                                     | mittlere Betttemperatur (°C) | EPA Umwandlung (Gew.-%) | 2-EH Selektivität (Gew.-%) | Oberfläche (m <sup>2</sup> /gm) | Seitenbruchfestigkeit (lbs/mm) Ø | gepacktes A.B.D. (gms/cc) | % CU (Gew.-%) | % Ton Gew.-% | % CaSiO <sub>3</sub> Gew.-% (Quelle)) |
| Ver-gleichs-beispiel A                                                                                                          | 107                          | 66,1                    | 48,78                      | 77                              | 6,4                              | 0,92                      | 62            | 38           | 0                                     |
| Ver-gleichs-beispiel B                                                                                                          | 115                          | 87,4                    | 54,90                      | 59                              | 5,9                              | 1,04                      | 75            | 25           | 0                                     |
| Ver-gleichs-beispiel C                                                                                                          | 116                          | 85,8                    | 47,85                      | 47                              | 3,6                              | 0,75                      | 62            | 0            | 38 (comm.*)                           |
| Beispiel 1                                                                                                                      | 125                          | 92,5                    | 77,55                      | 48                              | 4,2                              | 0,97                      | 72            | 10           | 18 (comm.*)                           |
| Beispiel 2                                                                                                                      | 131                          | 98,9                    | 86,8                       | 50                              | 2,2                              | 0,86                      | 62            | 10           | 28 (comm.*)                           |
| Beispiel 7                                                                                                                      | 134                          | 99,3                    | 92,00                      | 33                              | 7,4                              | 1,09                      | 61            | 8,5          | 29,5 (in situ)                        |
| * comm. : kommerziell erhältliches Calciumsilikat                                                                               |                              |                         |                            |                                 |                                  |                           |               |              |                                       |

Ø 1 lb/mm = 4,45 N/mm

[0073] Tabelle 2 zeigt die Werte im Vergleich mit einem kommerziellen Kupferkatalysator ohne Chrom (Engelhard Cu-0320T: 61% Cu, 20% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) mit den Beispielen 3 und 4 der vorliegenden Erfindung. Die Werte zeigen, dass die Katalysatoren der vorliegenden Erfindung Aktivitäten und Selektivitäten aufweisen, die mit kommerziellen Katalysatoren vergleichbar sind, jedoch sowohl stärker als auch weniger dicht sind. Die niedri-

gere Dichte ist sehr in kommerziellen Betrieben wünschenswert, aufgrund der verringerten Kosten des Anfüllens eines angegebenen Reaktorvolumens (diese Katalysatorarten werden immer bezüglich des Gewichts verkauft). Die erhöhte Festigkeit bedeutet, dass weniger Gefahr des Abriebs während des Versands auftritt und eine geringere Gefahr, dass das Katalysatorbett während der Verwendung zusammenbricht.

[0074] Die Hydrieruntersuchung von Dampfphasen Nitrobenzol in Anilin, welche in Tabelle 3 dargestellt ist, setzt ein geringes Katalysatorvolumen von 25 ml aufgrund der stark exothermen Natur dieser Reaktion ein. Das Einsatzmaterial und die Produkte wurden bezüglich Nitrobenzol und Anilin analysiert. Das Einsatzmaterial wurde von einer häuslichen, kommerziellen Quelle erhalten und die Testbedingungen wurden gewählt um eine gegebene, kommerzielle Verwendung darzustellen.

Tabelle 2  
Festbetthydrierung von Furfural

| Katalysator Volumen - 100 cc                                                                                           |                    |                          |                          |                                |                           |                         |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------------|---------------------------|-------------------------|
| Katalysator                                                                                                            | Stunden Durchfluss | FCHO Umwandlung (Gew.-%) | FA Selektivität (Gew.-%) | Oberfläche (m <sup>2</sup> /g) | Bruchfestigkeit (lb/mm) Ø | gepacktes A.B.D. (g/cc) |
| Referenzkatalysator<br><br>(kommerziell erhältlicher Kupferkatalysator; 61% Cu, 20% Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ) | 1-3                | 95,8                     | 97,0                     | 6,0                            | 4,2                       | 1,88                    |
|                                                                                                                        | 4-6                | 88,9                     | 97,6                     |                                |                           |                         |
|                                                                                                                        | 21-23              | 65,8                     | 97,9                     |                                |                           |                         |
|                                                                                                                        | 24 – 26            | 63,4                     | 97,9                     |                                |                           |                         |
|                                                                                                                        | 26-30              | 61,2                     | 97,8                     |                                |                           |                         |
|                                                                                                                        | 45-47              | 50,9                     | 97,8                     |                                |                           |                         |
| Beispiel 3                                                                                                             | 1-3                | 89,8                     | 97,8                     | 9,0                            | 8,4                       | 1,57                    |
|                                                                                                                        | 4-6                | 77,5                     | 98,5                     |                                |                           |                         |
|                                                                                                                        | 21-23              | 56,2                     | 98,9                     |                                |                           |                         |
|                                                                                                                        | 24-26              | 54,1                     | 98,9                     |                                |                           |                         |
|                                                                                                                        | 27-29              | 52,1                     | 98,9                     |                                |                           |                         |
|                                                                                                                        | 45-47              | 43,5                     | 98,9                     |                                |                           |                         |
| Beispiel 4                                                                                                             | 1-3                | 84,2                     | 97,7                     | 40                             | 6,3                       | 1,11                    |
|                                                                                                                        | 4-6                | 73,8                     | 98,3                     |                                |                           |                         |
|                                                                                                                        | 21-23              | 55,1                     | 98,7                     |                                |                           |                         |
|                                                                                                                        | 24-26              | 53,3                     | 98,8                     |                                |                           |                         |
|                                                                                                                        | 27-29              | 51,6                     | 98,7                     |                                |                           |                         |
|                                                                                                                        | 45-47              | 42,9                     | 98,7                     |                                |                           |                         |

$$\text{Ø} = 1 \text{ lb/mm} = 4,45 \text{ N/mm}$$

[0075] Tabelle 3 vergleicht Beispiel 6 mit einem kommerziell eingesetztem Kupferchromitkatalysator (Engelhard Cu-1152T: 29% Cu, 26% Cr, 7% Ba, 15% CaSiO<sub>3</sub>) für die Hydrierung von Nitrobenzol in Anilin. Die Hydrierungswerte von Nitrobenzol zeigen, dass der Katalysator der Erfindung eine bessere Aktivität zeigt, als der kommerzielle Katalysator und dies mit einer höheren Festigkeit und viel geringeren Rohdichte (zeigt daher die gleichen Vorteile die oben genannt wurden).

[0076] Die Hydrierungsuntersuchung von Flüssigphasen C12 Methylester, welche in Tabelle 4 dargestellt ist,

setzt ein Katalysatorvolumen von 200 ml ein. Ein minimaler Zeitraum von 24 Stunden wurde verwendet, um die Reaktionsraten anzugleichen und ruhige Bedingungen zu erzielen, bevor das hydrierte C12 Alkoholerzeugnis zur Gaschromatographieanalyse entnommen wurde. Das Einsatzmaterial und die Erzeugnisse wurden bezüglich C8-C14 Estern, C8-C14 Alkoholen, unbestimmten Kohlenwasserstoffnebenprodukten mit leichten und schweren Enden analysiert.

[0077] Das C12 Einsatzmaterial wurde von einer häuslichen, kommerziellen Quelle erhalten und in einer inerten Atmosphäre (Stickstoff) während der Verwendung gelagert. Die Testbedingungen wurden gewählt, um eine gegebene kommerzielle Verwendung darzustellen. Die Betttemperatur wurde zwischen 180 bis 200°C variiert; die zwei Einlassdrücke wurden verwendet: 4350 psig (30 MPa) und 2510 psig (24,2 MPa); 2 LHSV wurden verwendet: 0,50 und 1,0 Stunden<sup>-1</sup>; und Wasserstoff/Ester(molar) = 44–100.

Tabelle 3  
Testbetthydrierung von Nitrobenzol in Anilin

| Katalysatorvolumen = 25 cc                                                                                |                    |                              |                          |                                |                           |                         |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|------------------------------|--------------------------|--------------------------------|---------------------------|-------------------------|
| Katalysator                                                                                               | Stunden Durchfluss | mittlere Betttemperatur (°C) | N.B. Umwandlung (Gew.-%) | Oberfläche (m <sup>2</sup> /g) | Bruchfestigkeit (lb/mm) Ø | gepacktes A.B.D. (g/cc) |
| Referenzkatalysator<br>(kommerzielles Kupferchromit<br>29% Cu, 26% Cr,<br>7% Ba, 15% CaSiO <sub>3</sub> ) | 14-15              | 204                          | 96,3                     | 70                             | 3,8                       | 1,5                     |
|                                                                                                           | 17-19              | 207                          | 96,5                     |                                |                           |                         |
|                                                                                                           | 21-23              | 209                          | 96,0                     |                                |                           |                         |
| Exemplar 6                                                                                                | 14-15              | 200                          | 99,5                     | 68                             | 5,1                       | 0,84                    |
|                                                                                                           | 17-19              | 198                          | 99,6                     |                                |                           |                         |
|                                                                                                           | 21-23              | 199                          | 99,6                     |                                |                           |                         |

$$\text{Ø} = \text{lb/mm} = 4,45 \text{ N/mm}$$

[0078] Tabelle 4 vergleicht Beispiele 6 und 8 mit einem kommerziell erhältlichen Referenzkatalysator (Engelhard Cu-1987 T1/8: 36% Cu, 33% Cr, 33% Mn). Die Aktivität der Katalysatoren sind in Verseifungswerten (sap.value) angegeben, welche das Maß des übrigbleibenden Estereinsatzmaterial (oder anderer Verseifungszwischenstoffe angibt) und wird in den Einheiten Milligramm Calciumhydroxid (KOH) je Gramm des Erzeugnisses angegeben. Der Verseifungswert des Einsatzmaterials beträgt 265. Die Tabelle zeigt, dass die Katalysatoren der Erfindung eine bessere Aktivität und Selektivität für die Umwandlung von C12 Methylester in C12 Alkohol aufweisen, als ein bekannter kommerzieller Kupferchromitkatalysator. Bei dem höheren Druck (4350 psig), (30 MPa) führt Beispiel 6 zu Verseifungswerten, die ungefähr denen des Referenzkatalysators gleichen oder etwas niedriger sind als diese. Die Rohdichte des Katalysators der Erfindung liegt jedoch nur ungefähr bei der Hälfte im Vergleich mit der des herkömmlichen Kupferchromits. Bei dem niedrigeren Druck (3510 psig) (24,2 MPa) erzeugt Beispiel 6 ein Erzeugnis mit Verseifungswerten, die ungefähr die Hälfte der des Referenz betragen, bei einer angegebenen Temperatur und Flüssigkeitsraumgeschwindigkeit (LHSV). Das Kohlenwasserstoffnebenprodukt ist für alle Durchläufe sehr gering. Beispiel 8 weist im wesentlichen den gleichen Durchmesser und Länge wie der Referenzkatalysator in Beispiel 6 auf, weist jedoch einen 5-fach geriffelten Querschnitt auf. Diese Extrusionsform dient dazu die Rohdichte der Extrusionen noch weiter zu verringern und bietet gleichzeitig eine höhere Außenoberfläche für eine gesteigerte Einsatzmaterial/Produkt Diffusion. Dieser Katalysator führt zu Verseifungswerten die ungefähr eine Größenordnung niedriger sind, als die des Referenzkatalysators für ein gegebenes Maß an Temperaturen und LHSV. Zusätzlich ist es möglich, den Betriebsdruck auf 2500 psig (17,2 MPa) zu verringern und immer noch einen niedrigen Verseifungswert zu erzielen. Natürlich könnte man die Raumgeschwindigkeit reduzieren und die Temperatur erhöhen um den Betrieb bei noch niedrigeren Drücken mit diesen Katalysatoren zu ermöglichen. Daher bietet die bevorzugte Ausführungsform der Erfindung, in verschiedenen Formen extrudiert, die folgenden Vorteile relativ zu kommerziellen Katalysatoren: viel geringere Kosten beim Anfüllen, größere Aktivität, verringerten Betriebsdruck und sehr gute Selektivität.

Tabelle 4  
Festbetthydrogenolyse von C-12 Methylester

| Katalysatorvolumen = 200 cc                                                                               |                       |                                             |                                          |                                  |                 |                   |                      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------|-----------------|-------------------|----------------------|
| Katalysator                                                                                               | Durch-<br>lauf<br>Nr. | Versei-<br>fungs-<br>wert<br>(mg<br>KOH/gm) | Kohlen-<br>wasser-<br>stoffe<br>(Gew.-%) | Bett-<br>Tempe-<br>ratur<br>(°C) | LHSV<br>V/V/Hr. | Druck<br>(psig) Ø | P.A.B.D.<br>(gsm/cc) |
| Referenz-<br>katalysator<br><br>Kommerzielles<br>Kupferchromit<br>36% Cu <sub>2</sub> O, 33%<br>Cr, 3% Mn | 7-5                   | 5.9                                         | 0,044                                    | 200                              | 1,0             | 4350              | 1,55                 |
|                                                                                                           | 7-6                   | 9.5                                         | 0,027                                    | 190                              | 1,0             | 4350              |                      |
|                                                                                                           | 7-7                   | 26                                          | 0,000                                    | 180                              | 1,0             | 4350              |                      |
|                                                                                                           | 7-3                   | 2.1                                         | 0,067                                    | 180                              | 0,5             | 4350              |                      |
| Beispiel 6                                                                                                | 9-6                   | 5.4                                         | 0,026                                    | 200                              | 1,0             | 4350              | 0,85                 |
|                                                                                                           | 9-2                   | 7.0                                         | 0,012                                    | 190                              | 1,0             | 4350              |                      |
|                                                                                                           | 9-4                   | 15                                          | 0,005                                    | 180                              | 1,0             | 4350              |                      |
|                                                                                                           | 9-3                   | 2.5                                         | 0,013                                    | 180                              | 0,5             | 4350              |                      |
| Referenz-<br>katalysator<br><br>Druckreduziert<br>auf bis 3510<br>psig                                    | 26-2                  | 11,9                                        | 0,001                                    | 200                              | 1,0             | 3510              | 1,55                 |
|                                                                                                           | 26-3                  | 20,5                                        | 0,015                                    | 190                              | 1,0             | 3510              |                      |
|                                                                                                           | 26-4                  | 4,1                                         | 0,001                                    | 190                              | 0,5             | 3510              |                      |
|                                                                                                           | 26-                   |                                             |                                          | 180                              | 1,0             | 3510              |                      |
| Beispiel 6<br><br>Druckreduziert<br>auf bis 3510<br>psig                                                  | 30-2                  | 7,9                                         | 0,019                                    | 200                              | 1,0             | 3510              | 0,85                 |
|                                                                                                           | 30-3                  | 12,1                                        | 0,008                                    | 190                              | 1,0             | 3510              |                      |
|                                                                                                           | 30-5                  | 2,7                                         | 0,021                                    | 190                              | 0,5             | 3510              |                      |
|                                                                                                           | 30-                   |                                             |                                          | 180                              | 1,0             | 3510              |                      |
| Beispiel 8<br><br>Druckreduziert<br>auf bis 3510,<br>3000 & 2500<br>psig                                  | 29-2                  | 1,2                                         | 0,022                                    | 200                              | 1,0             | 3510              | 0,67                 |
|                                                                                                           | 29-3                  | 2,0                                         | 0,009                                    | 190                              | 1,0             | 3510              |                      |
|                                                                                                           | 29-5                  | 0,4                                         | 0,020                                    | 190                              | 0,5             | 3510              |                      |
|                                                                                                           | 29-4                  | 4,6                                         | 0,003                                    | 180                              | 1,0             | 3510              |                      |
|                                                                                                           | 29-6                  | 3,7                                         | 0,008                                    | 190                              | 1,0             | 3510              |                      |
|                                                                                                           | 29-7                  | 4,1                                         | 0,009                                    | 190                              | 1,0             | 3510              |                      |

Ø 4350 psig = 30 MPa Meßgerät

3510 psig = 24,2 MPa Meßgerät

3000 psig = 20,7 MPa Meßgerät

2500 psig = 17,2 MPa Meßgerät

#### Patentansprüche

1. Geformte Katalysatorzusammensetzung umfassend eine gleichförmige Mischung umfassend (i) Kupfer; (ii) Calciumsilicat; und (iii) wenigstens ein Tonmaterial, wobei die Zusammensetzung durch ein Verfahren hergestellt ist, umfassend:

(A) Herstellen einer Paste umfassend (i) wenigstens ein Metalloxid, wobei das Metall Kupfer ist; (ii) wenigstens ein Lösungsmittel; (iii) Calciumsilicat; und (iv) wenigstens ein Tonmaterial;

- (B) Bilden eines geformten Erzeugnisses aus der Paste; und  
(C) Trocknen und Calcinieren des geformten Erzeugnisses, wobei die Zusammensetzung kein Chrom enthält.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung kein Barium und zugegebenes Aluminiumoxid enthält.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung bis zu 30 Gew.-% des Tons enthält.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Tonmaterial aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Attapulgiten, Sepioliten, Serpentin, Kaoliniten, Calciummontmorilloniten und deren Mischungen
5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der gesamte Metallgehalt an Kupfer in der Zusammensetzung wenigstens 30 Gew.-% beträgt.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Kupfer in einer Menge von 30 bis zu 75 Gew.-% der Zusammensetzung beträgt.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung bis zu 20 Gew.-% Calcium enthält.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung von 1 bis zu 15 Gew.-% Calcium enthält.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Calciumsilikat in situ gebildet wird.
10. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung einen Siliciumgehalt von 1 bis zu 30 Gew.-% aufweist.
11. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Oberfläche der Zusammensetzung 10 bis zu 100 m<sup>2</sup>/g beträgt.
12. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die gepackte Füll- bzw. Raumdichte der Zusammensetzung 0,6 bis zu 1,4 cc/g beträgt.
13. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Form durch Extrusion gebildet wird, und die gebildete Form kreisförmig, röhrenförmig, polylobular oder gerillt ist.
14. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Paste auch ein Oxid von Mangan, Zink, Eisen, Nickel oder Kobalt enthält.
15. Extrudierte Katalysatorzusammensetzung umfassend eine gleichförmige Zusammensetzung umfassend (i) ein Kupferoxid mit einem Manganoxid oder eine Mischung dieser; (ii) Calciumsilikat, welches in situ durch Kontakt vor der Extrusion gebildet ist, Calciumhydroxid und ein stabilisiertes Siliciumdioxid; und (iii) wenigstens ein Tonmaterial; wobei die Zusammensetzung einen Gesamtgehalt an Kupfer und Mangan, sofern vorhanden, von 35 bis zu 65 Gew.-% aufweist; einen Calciumgehalt von 2,5 bis zu 18 Gew.-%, einen Siliciumgehalt von 10 bis zu 20 Gew.-%, eine Oberfläche von 10 bis zu 100 m<sup>2</sup>/g, und eine gepackte Füll- bzw. Raumdichte der Zusammensetzung 0,6 bis zu 1,1 cc/g.
16. Verfahren zur Herstellung eines geformten Katalysators umfassend:  
(A) Herstellen einer Paste umfassend (i) Kupferoxid; (ii) wenigstens ein Lösungsmittel; (iii) Calciumsilicat; und (iv) wenigstens ein Tonmaterial;  
(B) Bilden eines geformten Erzeugnisses aus der Paste; und  
(C) Trocknen und Calcinieren des geformten Erzeugnisses, wobei die Paste kein Chrom enthält.
17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei die Paste kein zugegebenes Aluminiumoxid enthält.
18. Verfahren nach Anspruch 16, wobei die Paste bis zu 30 Gew.-% wenigstens eines Tonmaterials enthält.
19. Verfahren nach Anspruch 16, wobei das Calciumsilikat durch die in situ Reaktion einer Calciumquelle und einer reaktiven Siliciumdioxidquelle gebildet wird.

20. Verfahren nach Anspruch 19, wobei die Calciumquelle ein Calciumsalz ist.

21. Verfahren nach Anspruch 20, wobei das Calciumsalz aus der Gruppe gewählt wird, bestehen aus Calciumoxid, Calciumnitrat, Calciumoxalat, Calciumacetat, Calciumhydroxid, Calciumcarbonat und deren Mischungen.

22. Verfahren nach Anspruch 19, wobei die reaktive Siliciumdioxidquelle stabilisiertes Siliciumdioxidsol, alkalisches Metallsiliciumdioxid oder deren Mischungen ist.

23. Verfahren nach Anspruch 16, wobei die Paste ein Atomverhältnis von Kupfer zu Calcium zu Silicium von 2,5 bis 6,0 : 0,6 bis 1,4 : 0,6 bis 1,4 aufweist.

24. Verfahren nach Anspruch 16, wobei die Paste auch ein Oxid von Mangan, Zink, Eisen, Nickel oder Kobalt enthält.

25. Verfahren zum Hydrieren von Aldehyden, Ketonen, Karbonsäuren, Karbonsäureestern, nitroaromatischen Verbindungen, umfassend das in Kontakt bringen eines oder mehrerer dieser Materialien mit einer Katalysatorzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 15 unter katalytischen Hydrierbedingungen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen