

Graphithaltiger Katalysatorformkörper

Die Erfindung betrifft einen Katalysatorformkörper, der Graphit als Aktivitäts- und Selektivitätspromotor enthält. Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von entsprechenden graphithaltigen Katalysatorformkörpern und die Verwendung dieser Katalysatorformkörper in katalytischen Reaktionen, insbesondere in Hydrierungs-, Hydrogenolyse- und Dehydrierungsreaktionen.

Hintergrund der Erfindung

Graphit ist eine Modifikation des Elements Kohlenstoff, wobei sechs hexagonal angeordnete Kohlenstoffatome die Grundeinheit des Graphit-Kristalls bilden. Graphit wird bei der Herstellung von Katalysatoren seit langem als Schmiermittel, Ausbrennstoff oder Trägermaterial verwendet. Bei der Herstellung von Katalysatorformkörpern kann Graphit dazu dienen, die verwendeten Stahlwerkzeuge zu schmieren und dadurch die mechanische Abnutzung der Formungswerkzeuge zu verringern. Für eine derartige Anwendung werden die verwendeten Graphite in der Regel nach ihren Schmiereigenschaften ausgewählt und in einer Menge eingesetzt, die für eine ausreichende Schmierung erforderlich ist.

Beispielsweise beschreibt die WO 2004/085356 die Herstellung eines Formkörpers durch Mischen eines oxidischen Materials mit Graphit und das Verformen des resultierenden Gemischs zu einem Formkörper. Weitere Beispiele für die Verwendung von Graphit als Tablettierungshilfsmittel und/oder als Gleitmittel bei der Katalysatorformherstellung finden sich in den Druckschriften WO 01/68245, WO 2005/030393, DE-A 10 2005 035 978, EP-A 1 060 792, WO 03/078310, WO 03/78059, DE-A 10 2005 037 678 und EP-A 467 144.

Daneben wird Graphit auch als Ausbrennstoff eingesetzt, um die spezifische Oberfläche und Porengrößen eines Katalysator-

formkörpers zu beeinflussen. So beschreiben die WO 2008/087116 oder die DE-A 10 2007 005 606 Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorformkörpers, bei dem Graphit als Formgebungshilfsmittel einem Vorläufergemisch zugesetzt und das gebildete Gemisch zur gewünschten Geometrie verformt wird. Anschließend wird der Katalysatorformkörper einer Temperaturbehandlung unterzogen, wobei der Graphit in gasförmig entweichende Verbindungen (d.h. CO und/oder CO₂) umgewandelt wird. Der in den beiden Patentanmeldungen verwendete Graphit dient als Porenbildner und ist im katalytisch aktiven Katalysatorformkörper durch Ausbrennen möglichst vollständig entfernt.

Kohlenstoffhaltige Materialien werden darüber hinaus auch als Trägermaterial von Katalysatoren eingesetzt. In der organischen Synthese kommt häufig Palladium auf Aktivkohle für katalytische Hydrierungsreaktionen zur Anwendung. Palladium-basierte Katalysatoren auf Graphit mit einer hohen spezifischen Oberfläche als Trägermaterial werden für Dechlorierungs- und Hydrierungsreaktionen verwendet (siehe z.B. E. Díaz et al., Appl. Catal. 2010, B 99, Seiten 181-190 oder R. F. Bueres, Catal. Today 2010, 150, Seiten 16-21).

Weitere Hydrierkatalysatoren mit Graphit als Trägerkomponente sind in der DE 10 2004 007 499 beschrieben. Diese Hydrierkatalysatoren weisen Rhenium als Aktivkomponente auf und werden durch Aufbringen einer Rheniumkomponente auf oxidativ vorbehandelten sogenannten „High Surface Activated Graphite“ hergestellt.

US 4066712 beansprucht einen Katalysator, welcher als Interkalat von Cr und Graphit vorliegt. Der Katalysator wird verwendet für die Reformierung von nicht-aromatischen Verbindungen zu Produkten mit einem erhöhten Aromatenanteil.

DE 4324693 beschreibt die Verwendung von Fulleren-Interkalaten mit Pd, Ru oder Fe und deren Verwendung als Katalysatoren. Die Katalysatoren wurden am Beispiel der Hydrierung von Cyclohexen in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel getestet.

Bei der kommerziellen Verwendung von Katalysatoren sind im Hinblick auf eine weitere Verbesserung der Wirtschaftlichkeit insbesondere eine Erhöhung des Umsatzes zum Zielprodukt und/oder eine Verringerung der Bildung von unerwünschten Nebenprodukten von höchstem Interesse.

Vor diesem Hintergrund bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Metalloxid-Katalysatorformkörpern zur Verfügung zu stellen, bei dem insbesondere Katalysatorformkörper resultieren, die eine höhere Aktivität und/oder Selektivität im Vergleich zu Katalysatoren des Stands der Technik aufweisen.

Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren und die damit erhältlichen Katalysatoren gelöst.

Durch die gesteigerte Aktivität der erfindungsgemäßen Katalysatoren im Vergleich zu herkömmlichen Katalysatoren ergibt sich die Möglichkeit die entsprechenden katalytischen Prozesse bei niedrigeren Drücken oder Temperaturen durchzuführen. Diese Tatsache führt zu einer erheblichen Kosteneinsparung für den Anlagenbetreiber. Insbesondere eine Temperaturerniedrigung führt zu einer längeren Standzeit des Katalysators, da dadurch eine Deaktivierung aufgrund von Sinterungseffekten, Verkokung oder die Oberfläche belegenden Nebenprodukten verlangsamt wird. Zudem können mit aktiveren Katalysatoren die entsprechenden Reaktionen bei höheren Raumgeschwindigkeiten durchgeführt werden. Ein gleicher Durchsatz kann daher schon mit kleineren Reaktoren erreicht werden, was eine erhebliche Reduzierung der Investitionskosten für einen Anlagenbetreiber bedeutet. Eine Temperaturerniedrigung kann zusätzlich auch zu einer Verringerung von Nebenprodukten führen. Eine verbesserte Selektivität verringert zudem den anlagentechnischen Aufwand für die Abtrennung von Nebenprodukten und damit die Aufarbeitungskosten des Produkts.

Zusammenfassung der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorformkörpers, umfassend die folgenden Schritte:

(a) Mischen eines oder mehrerer Metalloxide, vorzugsweise in Form eines Pulvers, mit Graphit, und

(b) Verformen dieser Mischung zum Erhalt eines Formkörpers, wobei der Partikeldurchmesser D_{90} des Graphits beträgt:

$$2,0 \text{ } \mu\text{m} \leq D_{90} \leq 17,5 \text{ } \mu\text{m}.$$

Des Weiteren betrifft die Erfindung Katalysatorformkörper, die sich durch das erfindungsgemäße Verfahren herstellen lassen.

Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatorformkörper in katalytischen Reaktionen, insbesondere in Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen, Hydrogenolysereaktionen, CO-Hydrierung und Wassergasshift-Reaktionen.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Die Erfindung beschreibt einen Katalysatorformkörper, welcher aus einer Mischung mindestens eines Metalloxids mit mindestens einem Graphit mit speziellen Eigenschaften besteht. Zudem umfasst die Erfindung ein entsprechendes Verfahren zur Herstellung des Formkörpers.

Unter Metalloxid im Sinne der vorliegenden Erfindung sind allgemein Verbindungen eines Metalls mit Sauerstoff zu verstehen. Das Metall kann dabei in oxidischer Form in unterschiedlichen stöchiometrischen Zusammensetzungen mit dem Sauerstoff vorliegen. Das Metall kann im Metalloxid in einer oder mehreren unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegen. Der Ausdruck Metalloxid in seiner allgemeinen Bedeutung schließt weiterhin

Oxide eines oder mehrere Metalle in Form einer bestimmten oder mehrerer verschiedener Modifikationen oder Kristallstrukturen ein. In seiner weitesten Bedeutung schließt der Begriff Metalloxid auch Verbindungen ein, welche (z.B. durch thermische Behandlung) in die Metalloxide überführt werden können. Dazu zählen insbesondere Metallcarbonate, Metallhydroxocarbonate, Metallnitrate, Metallhydroxide oder auch entsprechende Metall-Amin-Verbindungen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform liegt das Metalloxid in Form eines Pulvers vor.

Unter Metall im Sinne der vorliegenden Erfindung ist in der breitesten Bedeutung jedes beliebige Mitglied, ausgewählt aus den Gruppen 1 bis 14 (IA bis VIIIA und IB bis IVB der alten IUPAC-Nomenklatur) des Periodensystems der Elemente, zu verstehen und schließt auch Halbmetalle wie beispielsweise Silizium mit ein.

Bevorzugt ist das Metall des Metalloxids ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Cu, Zn, Al, Si, Ti, Mn, Ni, Cr, Fe, Co, Mo, Ca, Ba und Zr. Das Metalloxid kann ein oder mehrere Oxide der oben genannten Metalle enthalten. Das Metall kann im Metalloxid in unterschiedlichen stöchiometrischen Zusammensetzungen mit dem Sauerstoff und/oder in einer oder mehreren unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegen. So kann beispielsweise Kupferoxid als CuO, Cu₂O oder Mischungen davon, Eisenoxid als FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Fe₂O oder Mischungen davon und Manganoxid als MnO, Mn₂O₃, Mn₃O₄, MnO₂, Mn₂O₇ oder Mischungen davon vorliegen. Vorzugsweise ist das (mindestens eine) Metall des Metalloxids ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cu, Zn, Al, Mn, Cr, und Ni. Besonders bevorzugt ist das (mindestens eine) Metall des Metalloxids ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Cu, Al, Zn und Mn, insbesondere Cu. Das Metalloxid kann aus einem einzigen Oxid eines Metalls, aus mehreren Oxiden eines Metalls, aus mehreren Oxiden von mehreren Metallen oder aus Mischungen der vorgenannten bestehen.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Metall des Metalloxids Cu, das auf einem Oxid, wie beispielsweise Al₂O₃, SiO₂, ZnO, TiO₂ oder Mischverbindungen daraus (z.B. Alumosilikate)

geträgert ist. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst das Metalloxid ein Gemisch von Metalloxiden, insbesondere von Oxiden der Metalle (1) Cu und Al und Mn, (2) Cu und Zn, (3) Cu und Al und Zn, (4) Cu und Cr, (5) Co und Ni, (6) Cr und Fe oder (7) Co und Mo.

Bevorzugt wird das Metalloxid durch Fällung von gelösten Substanzen, insbesondere Salzen, der oben genannten Elemente erhalten. Wenn das Metalloxid mehrere der oben genannten Metalle enthält, kann das Metalloxid durch eine gemeinsame Fällung gelöster Substanzen von mehreren der oben genannten Metalle oder durch getrennte Fällung und anschließende Vereinigung der gefällten Metalloxide erhalten werden. Die Fällung kann auch sequentiell durchgeführt werden. Dabei erfolgt die Fällung eines oder mehrerer Metalle als Metalloxid bei einem ersten pH-Wert. Anschließend wird der pH-Wert verändert, wobei die Fällung von wenigstens einem weiteren Metalloxid erfolgt. Falls gewünscht kann dieser Vorgang bei einem oder mehreren weiteren pH-Werten durchgeführt werden. Die in einer Lösung vorliegenden Metallkomponenten werden durch die sequentielle Fällung mit einer Variation des pH-Werts örtlich gesehen zusammen aber zeitlich versetzt gefällt.

Ferner sind auch Verfahren möglich, welche feste Ausgangsstoffe einsetzen. Entsprechende Verfahren werden beispielsweise in „Handbook of heterogeneous catalysis, second edition“ in Kapitel 2.4.1 Decomposition-Precipitation beschrieben. Dabei wird eine gelöste Metallkomponente auf eine feste Trägersubstanz gefällt. Alternativ dazu können die Metallkomponenten auch als Feststoffe mit einer oder mit mehreren festen Trägersubstanzen gemischt und anschließend (gegebenenfalls unter Zugabe von Graphit) verformt werden.

Üblicherweise kann das Metalloxid durch allgemein bekannte Herstellungsverfahren erzeugt werden, wie sie beispielsweise in der EP 0 552 463 oder der WO 2007/006719 A1 beschrieben sind. Weitere gängige Herstellverfahren werden ebenfalls in „Handbook of heterogeneous catalysis, second edition“ beispielsweise in den

Kapiteln 2.3.3 Precipitation and Coprecipitation, 2.3.4 Sol-Gel Process und 2.3.12 Solid-State Reactions beschrieben.

Die Herstellung der oben genannten Oxide erfolgt im Allgemeinen in wässriger Lösung durch Fällung von gelösten Substanzen, insbesondere Salzen, der oben genannten Elemente mit einer alkalischen Lösung und anschließender Alterung des Fällprodukts in der Mutterlauge. Anschließend wird das gealterte Fällprodukt aus der Mutterlauge abfiltriert und gegebenenfalls weiteren Schritten wie Waschen und/oder Kalzinieren unterzogen.

Als Metallsalze können prinzipiell alle in Wasser gut löslichen Salze von Metallen, insbesondere deren Nitrate, Chloride und/oder Sulfate, verwendet werden. Beispielsweise können Kupfer, Zink und/oder Aluminium in Form von Metallsalzen, insbesondere in Form von Kupfernitrat, Zinknitrat und/oder Aluminiumnitrat eingesetzt werden.

Als alkalische Fällungsreagenz (Base) kann prinzipiell jede basische wässrige Lösung verwendet werden, die das Verfahren und den damit erhältlichen Katalysator nicht negativ beeinflusst. Es hat sich gezeigt, dass wässrige Lösungen von Alkali-, Erdalkali- und/oder Ammoniumverbindungen, insbesondere von Alkali- und/oder Ammoniumverbindungen, vorzugsweise von Alkaliverbindungen, besonders bevorzugt deren Carbonate, Hydrogencarbonate und/oder Hydroxide besonders gut geeignet sind. Besonders bevorzugt werden wässrige Lösungen von Alkalicarbonaten, Alkalihydrogencarbonaten, Alkalihydroxiden, wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, Ammoniumcarbonat und/oder Ammoniumhydrogencarbonat, noch bevorzugter wässrige Lösungen von Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat als basische Lösung verwendet.

Des Weiteren können noch Zusatzstoffe beigemischt werden. Dazu zählen Porenbildner, Schmierstoffe, Rheologiehilfsmittel, Binder und sonstige Stoffe (z.B. Metallpulver), die zur Stabilität beitragen können.

Das Mischen des Metalloxids mit dem Graphit, gegebenenfalls in Gegenwart von einer oder mehreren festen Trägersubstanzen, kann durch dem Fachmann bekannte Verfahren, die für eine Vermischung sorgen, erfolgen. Beispielsweise kann das Mischen in sog. Intensivmischern wie einem Eirich-Mischer oder aber auch mittels Pflugschaar-Mischer oder Lödiger-Mischer erfolgen. Zudem lassen sich auch Kneten für das Mischen von Pulvern verwenden.

Nach dem Mischen wird die Metalloxid und Graphit enthaltende Mischung durch dem Fachmann bekannte Verfahren zu Katalysatorformkörpern, z.B. Extrudate, wie Stränge oder Rippstränge, Tabletten, Ringe, Ringtabletten, Kugeln, Pellets, Wabenkörper, Granulat oder ähnliche Formkörper verformt. Bevorzugt werden die Katalysatoren als Tabletten, Extrudate oder Pellets eingesetzt.

Diese Verfahren schließen u. a. Tablettieren, Extrudieren, Granulieren und Pelletieren ein. Bevorzugt erfolgt die Verformung zu Katalysatorformkörpern durch Tablettieren oder Extrudieren.

Für eine Tablettierung werden das Metalloxid und das Graphit bevorzugt trocken gemischt und anschließend tablettiert.

Für den erfindungsgemäßen Katalysatorformkörper werden insbesondere Graphite verwendet, welche auch als Elektrodenmaterial oder als Wasserstoffspeicher eingesetzt werden können. Sie zeichnen sich durch eine vergleichsweise große spezifische Oberfläche O_G (beispielsweise etwa $10 \text{ m}^2/\text{g}$ oder mehr) und eine vergleichsweise kleine Teilchengröße (ausgedrückt beispielsweise durch einen Partikeldurchmesser D_{90} von etwa $17,5 \text{ }\mu\text{m}$ oder weniger) aus. Diese Graphite unterscheiden sich in dieser Hinsicht von Graphiten, die aufgrund ihrer Schmierwirkung eingesetzt werden und üblicherweise eine spezifische Oberfläche O_G im Bereich von 3 bis $8 \text{ m}^2/\text{g}$ und einen Partikeldurchmesser D_{50} für Graphitflocken im Bereich von 100 bis $600 \text{ }\mu\text{m}$ oder für Graphitpuder im Bereich von 45 bis $150 \text{ }\mu\text{m}$ aufweisen. Es hat sich gezeigt, dass die große spezifische Oberfläche (O_G) und die kleine Teilchengröße der für die erfindungsgemäßen Katalysatorformkörper verwendeten Graphite

zu einer Erhöhung der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit und/oder der Wasserstoffadsorptionsfähigkeit der Katalysatorformkörper führen können.

Die spezifische Oberfläche O_G des erfindungsgemäß verwendeten Graphits liegt üblicherweise im Bereich von $10 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Vorzugsweise besitzt der Graphit eine spezifische Oberfläche O_G im Bereich von $50 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $900 \text{ m}^2/\text{g}$, insbesondere im Bereich von $100 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $800 \text{ m}^2/\text{g}$. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform besitzt der eingesetzte Graphit eine spezifische Oberfläche O_G im Bereich von $300 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $600 \text{ m}^2/\text{g}$.

Die spezifische Oberfläche O_G wird mit der BET-Methode nach DIN ISO 9277 bestimmt. Die Werte für die spezifische Oberfläche O_G der eingesetzten Graphite verändern sich unter den hierin genannten Bedingungen nicht und gelten daher auch für die erfindungsgemäßen Katalysatoren.

Der erfindungsgemäß verwendete Graphit weist einen Partikeldurchmesser D_{90} im Bereich von $2,0 \text{ }\mu\text{m}$ bis $17,5 \text{ }\mu\text{m}$, insbesondere im Bereich von $4,0 \text{ }\mu\text{m}$ bis $17,5 \text{ }\mu\text{m}$, bevorzugt im Bereich von $5,0 \text{ }\mu\text{m}$ bis $15,0 \text{ }\mu\text{m}$ und ganz besonders bevorzugt im Bereich von $6,0 \text{ }\mu\text{m}$ bis $10,0 \text{ }\mu\text{m}$ auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist der erfindungsgemäß verwendete Graphit einen Partikeldurchmesser D_{10} im Bereich von $1,0 \text{ }\mu\text{m}$ bis $4,0 \text{ }\mu\text{m}$ und bevorzugt im Bereich von $1,1 \text{ }\mu\text{m}$ bis $3,2 \text{ }\mu\text{m}$ auf.

In einer weiteren Ausführungsform weist der erfindungsgemäß verwendete Graphit einen Partikeldurchmesser D_{50} im Bereich von $2,0 \text{ }\mu\text{m}$ bis $9,0 \text{ }\mu\text{m}$ und bevorzugt im Bereich von $2,5 \text{ }\mu\text{m}$ bis $8,0 \text{ }\mu\text{m}$ auf.

Der Partikeldurchmesser D_{90} bedeutet, dass 90% der Partikel kleiner sind als der angegebene Wert. Der Partikeldurchmesser D_{50} bedeutet, dass 50% der Partikel kleiner sind als der angegebene Wert. Der Partikeldurchmesser D_{10} bedeutet, dass 10% der Partikel

kleiner sind als der angegebene Wert. Alle in dieser Anmeldung angegebenen D-Werte sind auf das Probenvolumen bezogen.

Die Bestimmung der Partikelgrößen erfolgte nach der Laserbeugungsmethode nach DIN ISO 13320 mit einem Malvern Mastersizer 2000 nach den Angaben des Herstellers, auch bezüglich der Probenvorbehandlung: die Probe wird in deionisiertem Wasser ohne Zusatz von Hilfsmitteln homogenisiert und 5 Minuten mit Ultraschall behandelt. Die angegebenen D-Werte sind auf das Probenvolumen bezogen. Eine Definition für die D-Werte findet sich beispielsweise im Fachbuch „Particle Size Measurements – Fundamentals, Practice, Quality; Henk G. Merkus, 2009, Springer Science + Business Media B.V., Kapitel 2“. Die Werte für die Partikelgrößen der eingesetzten Graphite verändern sich unter den hierin genannten Bedingungen nicht und gelten daher auch für die erfindungsgemäßen Katalysatoren.

Vorzugsweise weist der eingesetzte Graphit die folgenden Partikelgrößen auf:

$$\begin{aligned} 4,0 \text{ } \mu\text{m} &\leq D_{90} \leq 17,5 \text{ } \mu\text{m}, \\ 2,0 \text{ } \mu\text{m} &\leq D_{50} \leq 9,0 \text{ } \mu\text{m} \text{ und} \\ 1,0 \text{ } \mu\text{m} &\leq D_{10} \leq 4,0 \text{ } \mu\text{m}. \end{aligned}$$

Besonders bevorzugt weist der eingesetzte Graphit die folgenden Partikelgrößen auf:

$$\begin{aligned} 6,0 \text{ } \mu\text{m} &\leq D_{90} \leq 10,0 \text{ } \mu\text{m}, \\ 2,5 \text{ } \mu\text{m} &\leq D_{50} \leq 8,0 \text{ } \mu\text{m} \text{ und} \\ 1,1 \text{ } \mu\text{m} &\leq D_{10} \leq 3,2 \text{ } \mu\text{m}. \end{aligned}$$

Der erfindungsgemäß verwendete Graphit weist üblicherweise eine thermische Leitfähigkeit von 120 bis 250 W/m*K, vorzugsweise von 130 bis 200 W/m*K, besonders bevorzugt von 140 bis 170 W/m*K auf.

Die thermische Leitfähigkeit wird nach DIN 51936 bestimmt.

Der erfindungsgemäß verwendete Graphit weist üblicherweise eine elektrische Leitfähigkeit parallel zur Schichtstruktur von $1,5 \cdot 10^6$

bis $8 \cdot 10^6$ S/m, vorzugsweise von $2 \cdot 10^6$ bis $6 \cdot 10^6$ S/m, besonders bevorzugt von $2,5 \cdot 10^6$ bis $5 \cdot 10^6$ S/m auf.

Die elektrische Leitfähigkeit wird als Kehrwert des Widerstandes bestimmt. Dazu wird entsprechend DIN 51911 vorgegangen.

Graphit im Sinne der Erfindung schließt natürlichen Graphit, synthetischen Graphit, sowie Graphit-Modifikationen, worunter auch expandiertes Graphit, Graphit-Interkalationsverbindungen und sogenannte Graphit-Nano-Fasern (GNF) oder Kohlenstoff-Nano-Röhren („carbon nano tubes“, CNT) zählen, sowie Mischungen davon ein. Es ist besonders bevorzugt synthetischen Graphit zu verwenden. Graphit ist mit einer Vielzahl von unterschiedlichen Eigenschaften von einer Vielzahl von Herstellern und Zulieferern erhältlich. Für eine erfindungsgemäße Verwendung geeignete Graphite sind beispielsweise von der Firma Asbury, USA, der Firma TIMCAL, Schweiz, der Firma Graphit Kropfmühl AG, Deutschland oder der Firma NGS Naturgraphit GmbH, Deutschland erhältlich.

In speziellen Ausführungsformen werden auch Gemische verschiedener Graphite als Ausgangsmaterial für die erfindungsgemäßen Katalysatoren eingesetzt. Dabei handelt es sich insbesondere um Kombinationen von Graphiten mit unterschiedlichen Eigenschaften, die sich jeweils positiv auf die Katalysatoreigenschaften oder das Herstellverfahren auswirken.

In einer Ausführungsform wird der Graphit in einer Menge von 0,1 bis 20,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung aus Metalloxid und Graphit, mit dem Metalloxid vermischt. Vorzugsweise wird der Graphit in einer Menge von 1,0 bis 14,0 Gew.-%, insbesondere 2,0 bis 12,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 4,0 bis 10,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung aus Metalloxid und Graphit, mit dem Metalloxid vermischt.

Vorzugsweise werden die Bedingungen während des Herstellungsverfahrens des Katalysatorformkörpers so gewählt, dass 50 Gew.-% oder mehr, bevorzugt 60 Gew.-% oder mehr, besonders bevorzugt 95 Gew.-% oder mehr der in den Katalysatorformkörpern eingesetzten

Gewichtsmenge an Graphit (gerechnet als reine Menge an Kohlenstoff), beispielsweise 96 bis 99,5 Gew.-%, insbesondere möglichst im wesentlichen die gesamte Gewichtsmenge des eingesetzten Graphits im Katalysatorformkörper verbleibt. Der Ausdruck „verbleibt“ ist dabei so zu verstehen, dass der Graphit unter den Bedingungen des Herstellungsverfahrens nicht in gasförmige kohlenstoffhaltige Verbindungen überführt wird (also z.B. nicht zu Kohlenmonoxid und/oder Kohlendioxid oxidiert oder zu gasförmigen Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise CH_4 reduziert wird), die aus dem Katalysatorformkörper entweichen können.

Zur Bestimmung des Graphitgehalts (gerechnet als reine Kohlenstoffmenge) im erhaltenen Katalysatorvorläuferformkörper kann man z. B. eine repräsentative Anzahl der jeweiligen Formkörper zu einem Pulver zerkleinern. Die Bestimmung erfolgt dann an einer jeweils identischen Anteilsmenge, die absolut in zweckmäßiger Weise eine Masse von 20 bis 50 mg aufweist. Diese pulverförmige Probe wird dann in Gegenwart eines Sauerstoffstroms in ein auf etwa 1000°C erhitztes waagerechtes Quarzrohr gegeben und geglüht. Das dabei erhaltene Verbrennungsgas wird durch eine IR-Zelle geleitet und die in diesem enthaltene Menge an Kohlendioxid durch Infrarotabsorption quantitativ bestimmt. Aus der Menge an detektiertem Kohlendioxid kann der jeweilige Graphitgehalt (gerechnet als reine Kohlenstoffmenge) zurückgerechnet werden. Sollten noch andere Kohlenstoffquellen vorhanden sein (z.B. Carbonate) müssen diese separat bestimmt werden und von der Gesamtkohlenstoffmenge abgezogen werden um auf den Graphitgehalt zu kommen.

In einer Ausführungsform wird der in Schritt (b) erhaltene Formkörper in einem Schritt (c) mit einem reduzierenden Gas oder einem flüssigen Reduktionsmittel gegebenenfalls unter Wärmebehandlung reduziert. Bei dem verwendeten reduzierenden Gas handelt es sich vorzugsweise um Wasserstoff. Bei dem verwendeten flüssigen Reduktionsmittel handelt es sich vorzugsweise um Methanol, Ethanol, Ameisensäure, Hydrazin und/oder Derivate von Hydrazin. Die Temperatur in Schritt (c) ist üblicherweise abhängig vom verwendeten Metalloxid und liegt bei der Verwendung eines

reduzierenden Gases vorzugsweise im Bereich von 150°C bis 450°C, stärker bevorzugt im Bereich von 170°C bis 350°C und besonders bevorzugt im Bereich von 200°C bis 300°C. Bei der Verwendung eines flüssigen Reduktionsmittels ist die Temperatur in Schritt (c) üblicherweise abhängig vom verwendeten flüssigen Reduktionsmittel und liegt vorzugsweise im Bereich von 20°C bis zur Siedetemperatur des flüssigen Reduktionsmittels bei dem vorherrschenden Druck, vorzugsweise im Bereich von 20 K unterhalb der Siedetemperatur bis zur Siedetemperatur des flüssigen Reduktionsmittels und insbesondere bei etwa der Siedetemperatur des flüssigen Reduktionsmittels. Beispielsweise liegt die Temperatur in Schritt (c) bei der Verwendung von Hydrazin als flüssiges Reduktionsmittel bei einem Druck von 1013 mbar vorzugsweise im Bereich von 20°C bis 114°C, besonders bevorzugt im Bereich von 90°C bis 114°C, insbesondere bei etwa 114°C.

Vorzugsweise umfasst Schritt (c) auch eine Stabilisierung der reduzierten Mischung. Die reduzierte Mischung kann nass oder trocken stabilisiert werden. Bei der Nassstabilisierung wird die reduzierte Mischung mit Lösungsmittel überschichtet. Bevorzugt werden dabei Lösungsmittel mit einem niedrigen Dampfdruck, wie beispielsweise Iso-Decanol verwendet.

Bei der Trockenstabilisierung wird in den Reduktionsreaktor ein Gemisch aus Sauerstoff oder einem sauerstoffhaltigen Gas, vorzugsweise Luft, und einem inerten Gas, wie Argon oder Stickstoff zudosiert. Die Konzentration an Sauerstoff in dem Gemisch wird vorzugsweise von etwa 0,04 Vol.-% auf etwa 21 Vol.-% erhöht. Beispielsweise kann ein Gemisch aus Luft und Inertgas zudosiert werden, wobei das Verhältnis von Luft zu Inertgas anfangs etwa 0,2 Vol.-% Luft zu 99,8 Vol.-% Inertgas beträgt. Das Verhältnis von Luft zu Inertgas wird dann allmählich erhöht (z.B. kontinuierlich oder schrittweise) bis letztendlich beispielsweise 100 Vol.-% Luft zudosiert wird (was einer Sauerstoffkonzentration von etwa 21 Vol.-% entspricht). Ohne an eine Theorie gebunden zu sein, wird vermutet, dass durch die Zudosierung von Luft oder Sauerstoff eine dünne Oxidschicht mit einer Dicke von beispielsweise 0,5 bis 50 nm, vorzugsweise 1 bis 20 nm,

insbesondere 1 bis 10 nm auf der Katalysatoroberfläche entsteht, welche den Katalysator vor weiterer Oxidation schützt. Bei der Trockenstabilisierung beträgt die Reaktortemperatur im Allgemeinen 100°C oder weniger, bevorzugt 20 bis 70°C und besonders bevorzugt 30 bis 50°C. Nach dieser Stabilisierung ist der Katalysator „transportfähig“ und kann zum Anwender/Anlagenbetreiber transportiert werden. Für den Fall, dass der Katalysatoranwender Schritt (c) in-situ im Reaktor durchführt, entfällt die Stabilisierung.

Vorzugsweise werden die Reduktionsbedingungen so gewählt, dass 50 Gew.-% oder mehr, vorzugsweise 60 Gew.-% oder mehr, besonders bevorzugt 95 Gew.-% oder mehr der in den Katalysatorformkörpern enthaltenen Gewichtsmenge an Graphit (gerechnet als reine Menge an Kohlenstoff), beispielsweise 96 bis 99,5 Gew.-%, insbesondere möglichst im wesentlichen die gesamte Gewichtsmenge des eingesetzten Graphits in den Katalysatorformkörpern verbleibt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der in Schritt (b) erhaltene Formkörper keiner weiteren Temperaturbehandlung unter oxidierenden Bedingungen unterzogen.

In einer weiteren Ausführungsform kann der in Schritt (b) erhaltene Formkörper in einem Schritt (d) einer thermischen Behandlung unterzogen werden, sofern diese zum Beispiel für die Aushärtung von zugesetzten Bindern, beispielsweise bei der Herstellung von Extrudaten, oder für die Entfernung von Porenbildnern erforderlich ist. Dieser Schritt (d) kann vor, nach oder an Stelle des Reduktionsschritts (c) durchgeführt werden. Die thermische Behandlung in Schritt (d) erfolgt bei einer Temperatur, bei der 50 Gew.-% oder mehr, vorzugsweise 60 Gew.-% oder mehr, besonders bevorzugt 95 Gew.-% oder mehr der in den Katalysatorformkörpern enthaltenen Gewichtsmenge an Graphit (gerechnet als reine Menge an Kohlenstoff), beispielsweise 96 bis 99,5 Gew.-%, insbesondere im wesentlichen die gesamte Gewichtsmenge des eingesetzten Graphits in den Katalysatorformkörpern verbleibt. Bevorzugt wird diese Temperaturbehandlung im Bereich von 150 bis 550°C, besonders

bevorzugt im Bereich von 200 bis 450°C und ganz besonders im Bereich von 250 und 350°C durchgeführt. Die Behandlung erfolgt üblicherweise unter Stickstoff, Argon oder Luft.

Durch die Schritte (c) oder (d) können sich die Werte für den Graphitgehalt im Endprodukt im Vergleich zum Formkörper nach Schritt (b) unterscheiden. Dazu muss beispielsweise der Reduktionsgrad der Metallkomponenten, welche durch Schritt (c) reduziert wurden, in Betracht gezogen werden. Durch die Reduktion können beispielsweise Metalloxide in die entsprechenden Metalle überführt werden. Die Entfernung des Sauerstoffs führt in der Regel zu einer Verringerung der Gesamtmasse des Katalysators, wodurch der auf die Gesamtmasse des Katalysators bezogene Graphitgehalt variieren kann. In ähnlicher Weise kann es durch die Aushärtung von Bindern oder die thermische Entfernung von Porenbildnern durch Schritt (d) zu einer Erhöhung des prozentualen Graphitgehalts im Endprodukt kommen. Der Graphitgehalt kann im Vergleich zum Ausgangsgehalt dadurch um bis zu 30 Gew.-% variieren.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Katalysatoren sind für die Verwendung bei zahlreichen Reaktionen geeignet. Dies beinhaltet Reaktionen, bei welchen Wasserstoff als Edukt, Zwischenprodukt oder Produkt (sowohl molekular als auch atomar vorkommen) kann. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydrier- und Dehydrierreaktionen, Hydrogenolysereaktionen, CO-Hydrierung, Synthesegasherstellung und Wassergasshiftreaktionen.

Mögliche Reaktionen schließen, Synthesegasreaktionen, Methanolsynthesen, Fischer-Tropsch-Synthese, Pyridin-Synthesen, Esterhydrogenolysen, Aminierungsreaktionen, N-Alkylierungen, Hydrierungen von Nitrilen zu Aminen, Hydrierung von Acrylnitril, Hydrierung von Fettsäureestern, Hydrierung von Diestern zu Diolen (insbesondere Maleinsäureester), Hydrierung von Zuckern zu Polyolen, Alkylierung eines Phenols mit Alkohol, Aminierung eines Alkohols, Dehydrierung eines Alkohols, Hydrierung eines Aldehyds, Hydrierung eines Amids, Hydrierung einer Fettsäure, z.B. durch Veresterung und anschließende Hydrogenolyse, selektive Hydrierung

eines Fettes, selektive Hydrierung eines Öls, Hydrierung eines Nitrils, Hydrierung eines nitroaromatischen Kohlenwasserstoffs, Hydrierung eines Ketons, Hydrierung von Furfural, Hydrierung eines Esters und Hydrierung von Kohlenmonoxid zu Methanol ein.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellte Katalysatoren zur Hydrierung von Carbonylverbindungen, insbesondere zur Hydrierung von Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren und/oder deren Estern oder Di-Carbonsäuren und/oder deren Di-Ester, ganz besonders bevorzugt zur Hydrierung von Fettsäureestern, insbesondere Fettsäurealkylestern, vorzugsweise Fettsäuremethylestern oder Maleinsäureester verwendet.

Nachstehend werden bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung beschrieben.

1. Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorformkörpers, umfassend die folgenden Schritte:

(a) Mischen eines Metalloxids, vorzugsweise in Form eines Pulvers, mit Graphit, und

(b) Verformen dieser Mischung zum Erhalt eines Formkörpers, wobei der Partikeldurchmesser D_{90} des Graphits beträgt:

$$2,0 \text{ } \mu\text{m} \leq D_{90} \leq 17,5 \text{ } \mu\text{m}.$$

2. Verfahren gemäß Ausführungsform 1, wobei die spezifische Oberfläche O_G des Graphits beträgt:

$$10 \text{ m}^2/\text{g} \leq O_G \leq 1000 \text{ m}^2/\text{g}, \text{ bevorzugt}$$
$$300 \text{ m}^2/\text{g} \leq O_G \leq 600 \text{ m}^2/\text{g}.$$

3. Verfahren gemäß Ausführungsform 1 oder 2, wobei der Partikeldurchmesser D_{90} des Graphits beträgt:

$$4,0 \text{ } \mu\text{m} \leq D_{90} \leq 17,5 \text{ } \mu\text{m},$$

bevorzugt $5,0 \mu\text{m} \leq D_{90} \leq 15,0 \mu\text{m}$,
insbesondere $6,0 \mu\text{m} \leq D_{90} \leq 10,0 \mu\text{m}$.

4. Verfahren gemäß Ausführungsform 1, 2 oder 3, wobei der Partikeldurchmesser D_{50} des Graphits beträgt:

$2,0 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 9,0 \mu\text{m}$, bevorzugt $2,5 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 8,0 \mu\text{m}$.

5. Verfahren gemäß Ausführungsform 1, 2, 3 oder 4, wobei der Partikeldurchmesser D_{10} des Graphits beträgt:

$1,0 \mu\text{m} \leq D_{10} \leq 4,0 \mu\text{m}$ bevorzugt $1,1 \mu\text{m} \leq D_{10} \leq 3,2 \mu\text{m}$.

6. Verfahren gemäß Ausführungsform 1, 2, 3, 4 oder 5, wobei der Graphit folgende Partikeldurchmesser aufweist:

$4,0 \mu\text{m} \leq D_{90} \leq 17,5 \mu\text{m}$
 $2,0 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 9,0 \mu\text{m}$ und
 $1,0 \mu\text{m} \leq D_{10} \leq 4,0 \mu\text{m}$,

vorzugsweise:

$6,0 \mu\text{m} \leq D_{90} \leq 10,0 \mu\text{m}$
 $2,5 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 8,0 \mu\text{m}$ und
 $1,1 \mu\text{m} \leq D_{10} \leq 3,2 \mu\text{m}$.

7. Verfahren gemäß einer der vorherigen Ausführungsformen, wobei die Mischung von Schritt (a) Graphit in einer Menge 0,1 bis 20,0 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 1,0 bis 14,0 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 2,0 bis 12,0 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 4,0 bis 10,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Metalloxid/Graphit-Mischung enthält.

8. Verfahren gemäß einer der vorherigen Ausführungsformen, wobei Graphit eine Mischung von verschiedenen Graphiten umfasst.

9. Verfahren gemäß einer der vorherigen Ausführungsformen, wobei das Metalloxid ausgewählt ist aus Kupferoxid, Zinkoxid, Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Titanoxid, Manganoxid, Nickeloxid,

Chromoxid, Eisenoxid, Kobaltoxid, Molybdänoxid, Calciumoxid, Bariumoxid, Zirkoniumoxid und Mischungen davon, vorzugsweise Kupferoxid, Zinkoxid, Aluminiumoxid, Manganoxid, Chromoxid, Nickeloxid und Mischungen davon, insbesondere Kupferoxid, Aluminiumoxid, Zinkoxid, Manganoxid und Mischungen davon, und besonders bevorzugt Kupferoxid ist; vorzugsweise liegt das Metall des Metalloxyds unabhängig voneinander in einer Oxidationsstufe und/oder in mehreren unterschiedlichen Oxidationsstufen vor.

10. Verfahren gemäß einer der vorherigen Ausführungsformen, umfassend den folgenden Schritt:

(c) Reduzieren des in Schritt (b) erhaltenen Formkörpers mit einem reduzierenden Gas, insbesondere Wasserstoff, oder einem flüssigen Reduktionsmittel, insbesondere Methanol, Ethanol, Ameisensäure, Hydrazin und/oder Derivate von Hydrazin,

wobei Schritt (c) gegebenenfalls einen weiteren Schritt umfasst, ausgewählt aus:

- (i) Stabilisieren der reduzierten Mischung durch Übersichten der reduzierten Mischung mit einem inerten Lösungsmittel, insbesondere Iso-decanol und
- (ii) Stabilisieren der reduzierten Mischung durch Zudosieren eines Gemisches aus einem sauerstoffhaltigen Gas, wie Luft, und einem inerten Gas, wie Argon oder Stickstoff, vorzugsweise bei einer Reaktortemperatur von weniger als 100°C in den Reduktionsreaktor, wobei die Konzentration an Sauerstoff in dem Gemisch vorzugsweise von etwa 0,04 Vol.-% auf etwa 21 Vol.-% erhöht wird.

11. Verfahren gemäß einer der vorherigen Ausführungsformen, umfassend den folgenden Schritt:

(d) thermisches Behandeln des in Schritt (b) erhaltenen Formkörpers, gegebenenfalls vor, während oder nach Reduktion mit einem reduzierenden Gas, insbesondere Wasserstoff, oder einer reduzierenden Flüssigkeit, insbesondere Methanol, Ethanol,

Ameisensäure, Hydrazin und/oder Derivate von Hydrazin, bei einer Temperatur, bei der 50 Gew.-% oder mehr, vorzugsweise 60 Gew.-% oder mehr, besonders bevorzugt 95 Gew.-% oder mehr der in den Katalysatorformkörpern enthaltenen Gewichtsmenge an Graphit (gerechnet als reine Menge an Kohlenstoff), insbesondere im wesentlichen die gesamte Gewichtsmenge des eingesetzten Graphits in den Katalysatorformkörpern verbleibt.

12. Verfahren gemäß Ausführungsform 11, wobei die Temperatur in Schritt (d) im Bereich von 150°C bis 550°C, vorzugsweise im Bereich von 250°C bis 350°C liegt.

13. Verfahren gemäß einer der vorherigen Ausführungsformen, wobei die Verformung in Schritt (b) durch ein Verfahren ausgewählt aus Tablettieren, Extrudieren, Granulieren und Pelletieren erfolgt.

14. Verfahren gemäß einer der vorherigen Ausführungsformen, wobei der Graphit eine thermische Leitfähigkeit von 120 bis 250 W/m*K, vorzugsweise von 130 bis 200 W/m*K, besonders bevorzugt von 140 bis 170 W/m*K aufweist.

15. Verfahren gemäß einer der vorherigen Ausführungsformen, wobei der Graphit eine elektrische Leitfähigkeit parallel zur Schichtstruktur von $1,5 \cdot 10^6$ bis $8 \cdot 10^6$ S/m, vorzugsweise von $2 \cdot 10^6$ bis $6 \cdot 10^6$ S/m, besonders bevorzugt von $2,5 \cdot 10^6$ bis $5 \cdot 10^6$ S/m aufweist.

16. Katalysatorformkörper, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der vorherigen Ausführungsformen.

17. Katalysatorformkörper gemäß Ausführungsform 16, enthaltend 2 bis 90 Gew.-% Graphit (gerechnet als reine Menge an Kohlenstoff), vorzugsweise 3 bis 20 Gew.-%, insbesondere 5 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysatorformkörpers.

18. Verwendung des Katalysatorformkörpers gemäß Ausführungsform 16 oder 17 als Katalysator für eine Reaktion, bei der Wasserstoff

als Reaktionspartner fungiert, während der Reaktion verbraucht oder gebildet wird.

19. Verwendung des Katalysatorformkörpers gemäß Ausführungsform 16, 17, oder 18 als Katalysator für eine Reaktion aus der Gruppe Hydrier- und Dehydrierreaktionen, Hydrogenolysereaktionen, CO-Hydrierung, Synthesegasherstellung und Wassergasshiftreaktionen.

20. Verwendung gemäß Ausführungsform 19, wobei die Reaktion ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Hydrierungsreaktionen, Dehydrierungsreaktionen, Synthesegasreaktionen, Methanolsynthesen, Fischer-Tropsch-Synthese, Pyridin-Synthesen, Esterhydrolysen, Aminierungsreaktionen, N-Alkylierungen, Hydrierungen von Nitrilen zu Aminen, Hydrierung von Acrylnitril, Hydrierung von Fettsäureestern, Hydrierung von Diestern zu Diolen (insbesondere Maleinsäureester), Hydrierung von Zuckern zu Polyolen Alkylierung eines Phenols mit Alkohol, Aminierung eines Alkohols, Dehydrierung eines Alkohols, Hydrierung eines Aldehyds, Hydrierung eines Amids, Hydrierung einer Fettsäure, z.B. durch Veresterung und anschließende Hydrogenolyse, selektive Hydrierung eines Fettes, selektive Hydrierung eines Öls, Hydrierung eines Nitrils, Hydrierung eines nitroaromatischen Kohlenwasserstoffs, Hydrierung eines Ketons, Hydrierung von Furfural, Hydrierung eines Esters und Hydrierung von Kohlenmonoxid zu Methanol.

21. Verwendung gemäß Ausführungsform 19 oder 20, wobei die Reaktion eine Hydrierung von Carbonylverbindungen ist, insbesondere die Hydrierung von Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren, Dicarbonsäuren oder Carbonsäure- und Dicarbonsäurederivaten und/oder deren Estern.

22. Verwendung gemäß Ausführungsform 19, 20 oder 21, wobei die Reaktion eine Hydrierung von Fettsäureestern ist.

23. Katalysatorformkörper, enthaltend

(i) ein Metall und/oder ein Metalloxid, wobei Metall ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cu, Zn, Al, Si, Ti,

Mn, Ni, Cr, Fe, Co, Mo, Ca, Ba, Zr und Mischungen davon, und Metalloxid ausgewählt ist aus Kupferoxid, Zinkoxid, Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Titanoxid, Manganoxid, Nickeloxid, Chromoxid, Eisenoxid, Kobaltoxid, Molybdänoxid, Calciumoxid, Bariumoxid, Zirkoniumoxid und Mischungen davon, und

(ii) Graphit in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 14 Gew.-%, insbesondere 2,0 bis 12,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 4,0 bis 10,0 Gew.-% gerechnet als reine Menge an Kohlenstoff und bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysatorformkörpers,

dadurch gekennzeichnet, dass
der Partikeldurchmesser D_{90} des Graphits beträgt:
 $2,0 \mu\text{m} \leq D_{90} \leq 17,5 \mu\text{m}$.

und die spezifische Oberfläche O_G des Graphits beträgt:
 $10 \text{ m}^2/\text{g} \leq O_G \leq 1000 \text{ m}^2/\text{g}$;

vorzugsweise kann das Metall des Metalloxids unabhängig voneinander in einer Oxidationsstufe und/oder in mehreren unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegen.

24. Katalysatorformkörper gemäß Ausführungsform 23, wobei die spezifische Oberfläche O_G des Graphits beträgt:

$300 \text{ m}^2/\text{g} \leq O_G \leq 600 \text{ m}^2/\text{g}$.

25. Katalysatorformkörper gemäß Ausführungsform 23 oder 24, wobei der Partikeldurchmesser D_{90} des Graphits beträgt:

$4,0 \mu\text{m} \leq D_{90} \leq 17,5 \mu\text{m}$,
bevorzugt $5,0 \mu\text{m} \leq D_{90} \leq 15,0 \mu\text{m}$,
insbesondere $6,0 \mu\text{m} \leq D_{90} \leq 10,0 \mu\text{m}$.

26. Katalysatorformkörper gemäß Ausführungsform 23, 24 oder 25, wobei der Partikeldurchmesser D_{50} des Graphits beträgt:

$2,0 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 9,0 \mu\text{m}$, bevorzugt $2,5 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 8,0 \mu\text{m}$.

27. Katalysatorformkörper gemäß Ausführungsform 23, 24, 25 oder 26, wobei der Partikeldurchmesser D_{10} des Graphits beträgt:

$1,0 \mu\text{m} \leq D_{10} \leq 4,0 \mu\text{m}$ bevorzugt $1,1 \mu\text{m} \leq D_{10} \leq 3,2 \mu\text{m}$.

28. Katalysatorformkörper gemäß Ausführungsform 23, 24, 25, 26 oder 27, wobei der Graphit folgende Partikeldurchmesser aufweist:

$4,0 \mu\text{m} \leq D_{90} \leq 17,5 \mu\text{m}$
 $2,0 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 9,0 \mu\text{m}$ und
 $1,0 \mu\text{m} \leq D_{10} \leq 4,0 \mu\text{m}$,

vorzugsweise:

$6,0 \mu\text{m} \leq D_{90} \leq 10,0 \mu\text{m}$
 $2,5 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 8,0 \mu\text{m}$ und
 $1,1 \mu\text{m} \leq D_{10} \leq 3,2 \mu\text{m}$.

29. Katalysatorformkörper, gemäß Ausführungsform 23, 24, 25, 26, 27 oder 28, wobei der Graphit eine thermische Leitfähigkeit von 120 bis 250 W/m*K, vorzugsweise von 130 bis 200 W/m*K, besonders bevorzugt von 140 bis 170 W/m*K aufweist.

30. Katalysatorformkörper gemäß Ausführungsform 23, 24, 25, 26, 27, 28 oder 29, wobei der Graphit eine elektrische Leitfähigkeit parallel zur Schichtstruktur von $1,5 \cdot 10^6$ bis $8 \cdot 10^6$ S/m, vorzugsweise von $2 \cdot 10^6$ bis $6 \cdot 10^6$ S/m, besonders bevorzugt von $2,5 \cdot 10^6$ bis $5 \cdot 10^6$ S/m aufweist.

31. Katalysatorformkörper gemäß Ausführungsform 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29 oder 30, wobei der Graphit aus einer Mischung von mehreren Graphiten besteht.

32. Katalysatorformkörper gemäß einer der Ausführungsformen 23 bis 31, wobei das Metall ausgewählt ist aus Cu, Zn, Al, Mn, Cr, Ni und Mischungen davon, vorzugsweise Cu, Zn, Al, Mn und Mischungen davon, und insbesondere Cu ist.

33. Katalysatorformkörper gemäß einer der Ausführungsformen 23 bis 32, wobei das Metalloxid ausgewählt ist aus Kupferoxid, Zinkoxid, Aluminiumoxid, Manganoxid, Chromoxid, Nickeloxid und Mischungen davon, insbesondere Kupferoxid, Aluminiumoxid, Zinkoxid, Manganoxid und Mischungen davon, und insbesondere Kupferoxid ist.

34. Katalysatorformkörper gemäß einer der Ausführungsformen 23 bis 32, wobei das Metalloxid umfasst: (1) Mischungen von Kupferoxid, Aluminiumoxid und Manganoxid, (2) Mischungen von Kupferoxid und Zinkoxid, (3) Mischungen von Kupferoxid, Aluminiumoxid und Zinkoxid, (4) Mischungen von Kupferoxid und Chromoxid, (5) Kobaltoxid und Nickeloxid, (6) Chromoxid und Eisenoxid, oder (7) Kobaltoxid und Molybdänoxid.

35. Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorformkörpers gemäß einer der Ausführungsformen 23 bis 34, umfassend die folgenden Schritte:

(a) Vermischen des Metalloxids, vorzugsweise in Form eines Pulvers, mit Graphit, und

(b) Verformen dieser Mischung zum Erhalt eines Formkörpers, wobei der Partikeldurchmesser D_{90} des Graphits beträgt:

$$2,0 \text{ } \mu\text{m} \leq D_{90} \leq 17,5 \text{ } \mu\text{m}.$$

36. Verfahren gemäß Ausführungsform 35, wobei die spezifische Oberfläche O_G des Graphits beträgt:

$$10 \text{ m}^2/\text{g} \leq O_G \leq 1000 \text{ m}^2/\text{g}, \text{ bevorzugt} \\ 300 \text{ m}^2/\text{g} \leq O_G \leq 600 \text{ m}^2/\text{g}.$$

37. Verfahren gemäß Ausführungsform 35 oder 36, wobei der Partikeldurchmesser D_{90} des Graphits beträgt:

$$4,0 \text{ } \mu\text{m} \leq D_{90} \leq 17,5 \text{ } \mu\text{m}, \\ \text{bevorzugt } 5,0 \text{ } \mu\text{m} \leq D_{90} \leq 15,0 \text{ } \mu\text{m},$$

insbesondere $6,0 \mu\text{m} \leq D_{90} \leq 10,0 \mu\text{m}$.

38. Verfahren gemäß Ausführungsform 35, 36 oder 37, wobei der Partikeldurchmesser D_{50} des Graphits beträgt:

$2,0 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 9,0 \mu\text{m}$, bevorzugt $2,5 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 8,0 \mu\text{m}$.

39. Verfahren gemäß Ausführungsform 35, 36, 37 oder 38, wobei der Partikeldurchmesser D_{10} des Graphits beträgt:

$1,0 \mu\text{m} \leq D_{10} \leq 4,0 \mu\text{m}$ bevorzugt $1,1 \mu\text{m} \leq D_{10} \leq 3,2 \mu\text{m}$.

40. Verfahren gemäß Ausführungsform 35, 36, 37, 38 oder 39, wobei der Graphit folgende Partikeldurchmesser aufweist:

$4,0 \mu\text{m} \leq D_{90} \leq 17,5 \mu\text{m}$
 $2,0 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 9,0 \mu\text{m}$ und
 $1,0 \mu\text{m} \leq D_{10} \leq 4,0 \mu\text{m}$,

vorzugsweise:

$6,0 \mu\text{m} \leq D_{90} \leq 10,0 \mu\text{m}$
 $2,5 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 8,0 \mu\text{m}$ und
 $1,1 \mu\text{m} \leq D_{10} \leq 3,2 \mu\text{m}$.

41. Verfahren gemäß Ausführungsform 35, 36, 37, 38, 39 oder 40, wobei die Mischung von Schritt (a) Graphit in einer Menge 0,1 bis 20,0 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 1,0 bis 14,0 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 2,0 bis 12,0 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 4,0 bis 10,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Metalloxid/Graphit-Mischung enthält.

42. Verfahren gemäß Ausführungsform 35, 36, 37, 38, 39, 40 oder 41, wobei Graphit eine Mischung von verschiedenen Graphiten umfasst.

43. Verfahren gemäß Ausführungsform 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41 oder 42, wobei das Metalloxid ausgewählt ist aus Kupferoxid, Zinkoxid, Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Titanoxid, Manganoxid,

Nickeloxid, Chromoxid, Eisenoxid, Kobaltoxid, Molybdänoxid, Calciumoxid, Bariumoxid, Zirkoniumoxid und Mischungen davon, vorzugsweise Kupferoxid, Zinkoxid, Aluminiumoxid, Manganoxid, Chromoxid, Nickeloxid und Mischungen davon, insbesondere Kupferoxid, Aluminiumoxid, Zinkoxid, Manganoxid und Mischungen davon, und besonders bevorzugt Kupferoxid ist.

44. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 35 bis 43, umfassend den folgenden Schritt:

(c) Reduzieren des in Schritt (b) erhaltenen Formkörpers mit einem reduzierenden Gas, insbesondere Wasserstoff, oder einer reduzierenden Flüssigkeit, insbesondere Methanol, Ethanol, Ameisensäure, Hydrazin und/oder Derivate von Hydrazin,

wobei Schritt (c) gegebenenfalls einen weiteren Schritt umfasst, ausgewählt aus:

- (i) Stabilisieren der reduzierten Mischung durch Übersichten der reduzierten Mischung mit einem inerten Lösungsmittel, insbesondere Iso-decanol und
- (ii) Stabilisieren der reduzierten Mischung durch Zudosieren eines Gemisches aus einem sauerstoffhaltigen Gas, wie Luft, und einem inerten Gas, wie Argon oder Stickstoff, vorzugsweise bei einer Reaktortemperatur von weniger als 100°C in den Reduktionsreaktor, wobei die Konzentration an Sauerstoff in dem Gemisch vorzugsweise von etwa 0,04 Vol.-% auf etwa 21 Vol.-% erhöht wird.

45. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 35 bis 44, umfassend den folgenden Schritt:

(d) thermisches Behandeln des in Schritt (b) erhaltenen Formkörpers, gegebenenfalls vor, während oder nach Reduktion mit einem reduzierenden Gas, insbesondere Wasserstoff, oder einer reduzierenden Flüssigkeit, insbesondere Methanol, Ethanol, Ameisensäure, Hydrazin und/oder Derivate von Hydrazin, bei einer Temperatur, bei der 50 Gew.-% oder mehr, vorzugsweise 60 Gew.-%

oder mehr, besonders bevorzugt 95 Gew.-% oder mehr der in den Katalysatorformkörpern enthaltenen Gewichtsmenge an Graphit (gerechnet als reine Menge an Kohlenstoff), beispielsweise 96 bis 99,5 Gew.-%, insbesondere im wesentlichen die gesamte Gewichtsmenge des eingesetzten Graphits in den Katalysatorformkörpern verbleibt.

46. Verfahren gemäß Ausführungsform 45, wobei die Temperatur in Schritt (d) im Bereich von 150°C bis 550°C, vorzugsweise im Bereich von 250°C bis 350°C liegt.

47. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 35 bis 46, wobei die Verformung in Schritt (b) durch ein Verfahren ausgewählt aus Tablettieren, Extrudieren, Granulieren und Pelletieren erfolgt.

48. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 35 bis 47, wobei der Graphit eine thermische Leitfähigkeit von 120 bis 250 W/m*K, vorzugsweise von 130 bis 200 W/m*K, besonders bevorzugt von 140 bis 170 W/m*K aufweist.

49. Verfahren gemäß einer der Ausführungsformen 35 bis 48, wobei der Graphit eine elektrische Leitfähigkeit parallel zur Schichtstruktur von $1,5 \cdot 10^6$ bis $8 \cdot 10^6$ S/m, vorzugsweise von $2 \cdot 10^6$ bis $6 \cdot 10^6$ S/m, besonders bevorzugt von $2,5 \cdot 10^6$ bis $5 \cdot 10^6$ S/m aufweist.

50. Verwendung des Katalysatorformkörpers gemäß einer der Ausführungsformen 23 bis 34 als Katalysator für eine Reaktion, bei der Wasserstoff als Reaktionspartner fungiert, während der Reaktion verbraucht oder gebildet wird.

51. Verwendung gemäß Ausführungsform 50, wobei die Reaktion ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Hydrierungsreaktionen, Dehydrierungsreaktionen, Synthesegasreaktionen, Methanolsynthesen, Fischer-Tropsch-Synthese, Pyridin-Synthesen, Esterhydrolysen, Aminierungsreaktionen, N-Alkylierungen, Hydrierungen von Nitrilen zu Aminen, Hydrierung von Acrylnitril, Hydrierung von Fettsäureestern, Hydrierung von Diestern zu Diolen (insbesondere

Maleinsäureester), Hydrierung von Zuckern zu Polyolen Alkylierung eines Phenols mit Alkohol, Aminierung eines Alkohols, Dehydrierung eines Alkohols, Hydrierung eines Aldehyds, Hydrierung eines Amids, Hydrierung einer Fettsäure, z.B. durch Veresterung und anschließende Hydrogenolyse, selektive Hydrierung eines Fettes, selektive Hydrierung eines Öls, Hydrierung eines Nitrils, Hydrierung eines nitroaromatischen Kohlenwasserstoffs, Hydrierung eines Ketons, Hydrierung von Furfural, Hydrierung eines Esters und Hydrierung von Kohlenmonoxid zu Methanol.

52. Verwendung gemäß Ausführungsform 50 oder 51, wobei die Reaktion eine Hydrierung von Carbonylverbindungen ist, insbesondere die Hydrierung von Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren, Dicarbonsäuren oder Carbonsäure- und Dicarbonsäurederivaten und/oder deren Estern.

53. Verwendung gemäß Ausführungsform 52, wobei die Reaktion eine Hydrierung von Fettsäureestern ist.

Beschreibung der Figuren

Figur 1 zeigt die katalytischen Eigenschaften verschiedener erfindungsgemäßer Katalysatorformkörper in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche O_G des verwendeten Graphits. Gezeigt ist der Umsatz an Fettsäuremethylester in Gew.-% bei folgenden Bedingungen: Temperatur: 180°C, Druck: 280 bar, GHSV (H_2): 20000 h^{-1} , LHSV (Ester): 1,4 h^{-1} .

Figur 2 zeigt die katalytischen Eigenschaften verschiedener erfindungsgemäßer Katalysatorformkörper in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche O_G des verwendeten Graphits. Gezeigt ist die Bildung des Nebenproduktes Paraffin in Gew.-% bei folgenden Bedingungen: Temperatur: 180°C, Druck: 280 bar, GHSV (H_2): 20000 h^{-1} , LHSV (Ester): 1,4 h^{-1} .

Figur 3 zeigt die katalytischen Eigenschaften verschiedener erfindungsgemäßer Katalysatorformkörper in Abhängigkeit von der

Partikelgröße D_{90} des verwendeten Graphits. Gezeigt ist der Umsatz an Fettsäuremethylester in Gew.-% bei folgenden Bedingungen: Temperatur: 180°C , Druck: 280 bar, GHSV (H_2): 20000 h^{-1} , LHSV (Ester): $1,4\text{ h}^{-1}$.

Figur 4 zeigt die katalytischen Eigenschaften verschiedener erfindungsgemäßer Katalysatorformkörper in Abhängigkeit von der Partikelgröße D_{90} des verwendeten Graphits. Gezeigt ist die Bildung des Nebenproduktes Paraffin in Gew.-% bei folgenden Bedingungen: Temperatur: 180°C , Druck: 280 bar, GHSV (H_2): 20000 h^{-1} , LHSV (Ester): $1,4\text{ h}^{-1}$.

Figur 5 zeigt die katalytischen Eigenschaften verschiedener erfindungsgemäßer Katalysatorformkörper in Abhängigkeit von der Graphitmenge am Beispiel des Graphits #7. Gezeigt ist der Umsatz an Fettsäuremethylester in Gew.-% bei folgenden Bedingungen: Temperatur: 180°C , Druck: 280 bar, GHSV (H_2): 20000 h^{-1} , LHSV (Ester): $1,4\text{ h}^{-1}$.

Figur 6 zeigt die katalytischen Eigenschaften verschiedener erfindungsgemäßer Katalysatorformkörper in Abhängigkeit von der Graphitmenge am Beispiel des Graphits #7. Gezeigt ist die Bildung des Nebenproduktes Paraffin in Gew.-% bei folgenden Bedingungen: Temperatur: 180°C , Druck: 280 bar, GHSV (H_2): 20000 h^{-1} , LHSV (Ester): $1,4\text{ h}^{-1}$.

Die Erfindung ist durch die nachstehenden, nicht beschränkenden Beispiele näher erläutert. Wenngleich diese Beispiele spezielle Ausführungsformen der Erfindung beschreiben, dienen sie nur zur Veranschaulichung der Erfindung und sollen nicht als die Erfindung in irgendeiner Weise einschränkend aufgefasst werden. Wie der Fachmann weiß, können zahlreiche Änderungen daran durchgeführt werden, ohne vom Schutzzumfang der Erfindung, wie er durch die beigefügten Patentansprüche definiert wird, abzuweichen.

Beispiele

Referenzbeispiel 1 – Herstellung eines Metalloxids

Die Herstellung des Metalloxids erfolgt nach dem in der EP 0 552 463 beschriebenen Verfahren. Das Metalloxid wird mittels einer Fällung aus den entsprechenden Metallsalzlösungen und anschließender Kalzinierung hergestellt.

Lösung 1 wird hergestellt aus 1234 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3 \text{ H}_2\text{O}$, 212 g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \times 4 \text{ H}_2\text{O}$, 1750 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9 \text{ H}_2\text{O}$ und 10 l entsalztes H_2O . Lösung 2 wird hergestellt aus 1700 g Na_2CO_3 und 7,6 l entsalztes H_2O . Die beiden Lösungen werden auf 80°C aufgeheizt und dabei gerührt. Anschließend werden diese in einen Fällbehälter dosiert. Die Volumenströme von Lösung 1 und 2 werden so eingestellt, dass der pH-Wert im Fällbehälter 6,8 beträgt. Sobald die beiden Lösungen aufgebraucht sind, wird das gebildete Präzipitat abfiltriert und mit entsalztem Wasser gewaschen. Der Filterkuchen wird dann in ca. 1 l Wasser resuspendiert und sprühgetrocknet. Das resultierende getrocknete Pulver in einem Umluftofen bei 750°C für 2 Stunden kalziniert.

Beispiel 1 – Herstellung der Katalysatorformkörper

Für die Herstellung der Katalysatoren wurde jeweils das in Referenzbeispiel 1 erhaltene Metalloxid verwendet und mit den in **Tabelle 1** angegebenen Mengen des jeweiligen Graphits gemischt und zu Formkörpern mit einem Durchmesser von ca. 3 mm und eine Höhe von ca. 3 mm tablettiert. Die Aktivierung erfolgt mittels Reduktion mit Wasserstoff bei 230°C für 2 Stunden. Da die Reduktion direkt im Testreaktor für den Aktivitätstest durchgeführt wurde, war eine Stabilisierung des Katalysators nicht notwendig.

Es wurden jeweils 900 g des Katalysatorpulvers und 18,4 g des entsprechenden Graphits in einen Eirich-Mischer gefüllt und für 15 Minuten trocken homogenisiert. Anschließend wurde das Pulver auf einer Korsch-Tablettenpresse mit einem Durchmesser von ca. 3 mm

und eine Höhe von ca. 3 mm und einer Zielseitendruckfestigkeit von 85 N tablettiert. Die Seitendruckfestigkeit wurde nach DIN EN 1094-5 bestimmt. Die angegebene Seitendruckfestigkeit ist der arithmetische Mittelwert aus 100 Messungen.

Tabelle 1: Partikelgrößen D_{90} , D_{50} , D_{10} sowie die spezifische Oberfläche O_G der verwendeten Graphite

Graphit	D_{90} in μm	D_{50} in μm	D_{10} in μm	O_G in m^2/g
#1	43,0	13,2	2,8	115
#2	32,1	6,0	1,2	301
#3	39,6	5,5	0,2	405
#4	27,8	1,9	0,1	470
#5	110,1	36,4	7,3	4
#6	55,8	23,1	5,3	6,5
#7	17,2	8,0	3,1	12
#8	6,5	3,4	1,6	20
#9	4,7	2,4	1,2	26

Tabelle 2: Bei der Herstellung der Katalysatoren eingesetzte Graphitmengen

Katalysator	Graphit	Menge in Gew.-%
Katalysator 1	#1	2
Katalysator 2	#2	2
Katalysator 3	#3	2
Katalysator 4	#4	2
Katalysator 5	#5	2
Katalysator 6	#6	2
Katalysator 7	#7	2
Katalysator 8	#8	2
Katalysator 9	#9	2
Katalysator 10	#7	1
Katalysator 11	#7	4
Katalysator 12	#7	8
Katalysator 13	#7	12
Katalysator 14	#7	16

Beispiel 2 - Hydrierung von Fettsäuremethylester (FAME)

Die Aktivität der Katalysatoren wird in Bezug auf die Hydrierung von Fettsäuremethylester (FAME) untersucht. Dafür wird ein elektrisch beheizter Festbettreaktor mit einem Reaktorvolumen von 25 ml verwendet. Für den Test wird Laurinsäuremethylester (C12-Methylester) eingesetzt. Für die Auswertung des Esterumsatzes und der Selektivität zum Fettalkohol und/oder der Bildung von Nebenprodukten wird das gebildete Reaktionsprodukt mittels Gaschromatographie analysiert. Der Umsatz berechnet sich dabei aus der eingesetzten Stoffmenge an Ester und der verbliebenen Stoffmenge an Ester im Produkt. Die Selektivität zum Nebenprodukt Paraffin ergibt sich aus der Stoffmenge an Ester, welche zu Paraffin umgesetzt wurde.

Für die Analyse mittels Gaschromatographie werden 6,0000 g des gebildeten Produkts mit 0,2000 g 5-Nonanol (interner Standard) gemischt. Die Probe wird anschließend zweimal mit einem Gaschromatograph analysiert.

Verwendetes Equipment:

GC: Agilent 7890A mit FID

Säule: ZB-1, 60m x 0.25mm von Phenomenex

Software: EZ Chrom Elite Version 3.3.2 SP1

Testbedingungen bei der Hydrierung von Laurinsäuremethylester:

Temperatur: 180°C,

Druck: 280 bar

GHSV (H₂): 20000 h⁻¹

LHSV (Ester): 1,4 h⁻¹

In der Tabelle 3 sind für die Katalysatoren 1 bis 4 die nach dem oben beschriebenen Verfahren erhaltenen Werte für die Aktivität und die Selektivität angegeben. Die Aktivität wird als prozentualer Umsatz des Esters angegeben. Die Selektivität wird als prozentualer Wert in Hinblick auf die Bildung von Paraffinen als unerwünschtes Nebenprodukt angegeben.

Tabelle 3: FAME-Umsatz und Bildung des Nebenprodukts Paraffin bei 180°C

	spezifische Oberfläche O_G des verwendeten Graphits [m^2/g]	FAME-Umsatz bei 180°C [%]	Bildung des Nebenprodukts Paraffin bei 180°C [%]
Katalysator 1	115	55,1	0,091
Katalysator 2	301	73,2	0,048
Katalysator 3	405	80,5	0,028
Katalysator 4	470	90,9	0,019

Die Ergebnisse in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche O_G der Graphite sind in den Figuren 1 und 2 graphisch dargestellt. Es zeigt sich, dass mit steigender Oberfläche die Aktivität (Esterumsatz) zunimmt und die Selektivität (Bildung des unerwünschten Nebenprodukts der Paraffine) abnimmt.

In der Tabelle 4 sind für die Katalysatoren 5 bis 9 die nach dem oben beschriebenen Verfahren erhaltenen Werte für die Aktivität und die Selektivität angegeben. Die Aktivität wird als prozentualer Umsatz des Esters angegeben. Die Selektivität wird als prozentualer Wert in Hinblick auf die Bildung von Paraffinen als unerwünschtes Nebenprodukt angegeben.

Tabelle 4: FAME-Umsatz und Bildung des Nebenprodukts Paraffin bei 180°C

	D ₉₀ [μm]	D ₅₀ [μm]	D ₁₀ [μm]	FAME-Umsatz bei 180°C [%]	Bildung des Nebenprodukts Paraffin bei 180°C [%]
Katalysator 5	121,6	31,6	4,8	70,6	0,05
Katalysator 6	71,6	24,5	6,4	79,9	0,03
Katalysator 7	17,2	8	3,1	82,3	0,026
Katalysator 8	6,5	3,5	1,6	83,8	0,022
Katalysator 9	4,7	2,4	1,2	76,9	0,029

Die Ergebnisse in Bezug auf die Partikelgröße D_{90} sind in den Figuren 3 und 4 graphisch dargestellt. Es zeigt sich, dass die Aktivität (Esterumsatz) mit sinkendem D_{90} -Wert steigt. Ein ähnliches Verhalten kann in Bezug auf die D_{50} - und D_{10} -Werte beobachtet werden. Eine besonders hohe Aktivität kann für die Katalysatoren 7 und 8 festgestellt werden. Die Aktivität geht in diesem Bereich der Katalysatorzusammensetzungen und der eingesetzten Graphite durch ein Maximum.

In der Tabelle 5 sind für die Katalysatoren 7 und 10 bis 14 die nach dem oben beschriebenen Verfahren erhaltenen Werte für die Aktivität und die Selektivität angegeben. Diese Katalysatoren unterscheiden sich nur in den Mengen an Graphit, die zugemischt werden. Die Aktivität wird wieder als prozentualer Umsatz des Esters angegeben und die Selektivität als prozentualer Wert in Hinblick auf die Bildung von Paraffinen als unerwünschtes Nebenprodukt angegeben.

Tabelle 5: FAME-Umsatz und Bildung des Nebenprodukts Paraffin bei 180°C

	Graphit	Anteil [Gew.-%]	FAME-Umsatz bei 180°C [%]	Selektivität zu Paraffin bei 180°C [%]
Katalysator 10	#7	1	77,1	0,039
Katalysator 7	#7	2	82,3	0,026
Katalysator 11	#7	4	85,2	0,022
Katalysator 12	#7	8	88,1	0,02
Katalysator 13	#7	12	85,9	0,019
Katalysator 14	#7	16	84	0,023

Die Ergebnisse in Abhängigkeit von der eingesetzten Graphitmenge sind in den Figuren 5 und 6 graphisch dargestellt. Es zeigt sich, dass die Aktivität und Selektivität durch Erhöhung der Menge an Graphit gesteigert werden können. Die Aktivität der Katalysatoren ist bei einem Anteil von ca. 8 Gew.-% Graphit am höchsten. Analog verhält es sich in Bezug auf die Selektivität. In einem Bereich von 8 bis 12 Gew.-% Graphit wird am wenigsten Nebenprodukt (Paraffine) gebildet.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorformkörpers, umfassend die folgenden Schritte:

(a) Mischen eines Metalloxids, vorzugsweise in Form eines Pulvers, mit Graphit, und

(b) Verformen dieser Mischung zum Erhalt eines Formkörpers, wobei der Partikeldurchmesser D_{90} des Graphits beträgt:

$$2,0 \text{ } \mu\text{m} \leq D_{90} \leq 17,5 \text{ } \mu\text{m}.$$

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die spezifische Oberfläche O_G des Graphits beträgt:

$$10 \text{ m}^2/\text{g} \leq O_G \leq 1000 \text{ m}^2/\text{g}, \text{ bevorzugt} \\ 300 \text{ m}^2/\text{g} \leq O_G \leq 600 \text{ m}^2/\text{g}.$$

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei der Partikeldurchmesser D_{90} des Graphits beträgt:

$$4,0 \text{ } \mu\text{m} \leq D_{90} \leq 17,5 \text{ } \mu\text{m}, \\ \text{bevorzugt } 5,0 \text{ } \mu\text{m} \leq D_{90} \leq 15,0 \text{ } \mu\text{m}, \\ \text{insbesondere } 6,0 \text{ } \mu\text{m} \leq D_{90} \leq 10,0 \text{ } \mu\text{m}.$$

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, 2 oder 3, wobei der Partikeldurchmesser D_{50} des Graphits beträgt:

$$2,0 \text{ } \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 9,0 \text{ } \mu\text{m}, \text{ bevorzugt } 2,5 \text{ } \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 8,0 \text{ } \mu\text{m}.$$

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, 2, 3 oder 4, wobei der Partikeldurchmesser D_{10} des Graphits beträgt:

$$1,0 \text{ } \mu\text{m} \leq D_{10} \leq 4,0 \text{ } \mu\text{m}, \text{ bevorzugt } 1,1 \text{ } \mu\text{m} \leq D_{10} \leq 3,2 \text{ } \mu\text{m}.$$

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5, wobei der Graphit folgende Partikeldurchmesser aufweist:

$$\begin{aligned} 4,0 \text{ } \mu\text{m} &\leq D_{90} \leq 17,5 \text{ } \mu\text{m} \\ 2,0 \text{ } \mu\text{m} &\leq D_{50} \leq 9,0 \text{ } \mu\text{m} \text{ und} \\ 1,0 \text{ } \mu\text{m} &\leq D_{10} \leq 4,0 \text{ } \mu\text{m}, \end{aligned}$$

vorzugsweise:

$$\begin{aligned} 6,0 \text{ } \mu\text{m} &\leq D_{90} \leq 10,0 \text{ } \mu\text{m} \\ 2,5 \text{ } \mu\text{m} &\leq D_{50} \leq 8,0 \text{ } \mu\text{m} \text{ und} \\ 1,1 \text{ } \mu\text{m} &\leq D_{10} \leq 3,2 \text{ } \mu\text{m}. \end{aligned}$$

7. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Mischung von Schritt (a) Graphit in einer Menge 0,1 bis 20,0 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 1,0 bis 14,0 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 2,0 bis 12,0 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 4,0 bis 10,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Metalloxid/Graphit-Mischung enthält.

8. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, wobei Graphit eine Mischung von verschiedenen Graphiten umfasst.

9. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, wobei das Metalloxid ausgewählt ist aus Kupferoxid, Zinkoxid, Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Titanoxid, Manganoxid, Nickeloxid, Chromoxid, Eisenoxid, Kobaltoxid, Molybdänoxid, Calciumoxid, Bariumoxid, Zirkoniumoxid und Mischungen davon, vorzugsweise Kupferoxid, Zinkoxid, Aluminiumoxid, Manganoxid, Chromoxid, Nickeloxid und Mischungen davon, insbesondere Kupferoxid, Aluminiumoxid, Zinkoxid, Manganoxid und Mischungen davon, und besonders bevorzugt Kupferoxid ist, wobei das Metall des Metalloxids unabhängig voneinander in einer Oxidationsstufe und/oder in mehreren unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegen kann.

10. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, umfassend den folgenden Schritt:

(c) Reduzieren des in Schritt (b) erhaltenen Formkörpers mit einem reduzierenden Gas, insbesondere Wasserstoff, oder einer

reduzierenden Flüssigkeit, insbesondere Methanol, Ethanol, Ameisensäure, Hydrazin und/oder Derivate von Hydrazin,

wobei Schritt (c) gegebenenfalls einen weiteren Schritt umfasst, ausgewählt aus:

- (i) Stabilisieren der reduzierten Mischung durch Übersichten der reduzierten Mischung mit einem inerten Lösungsmittel, insbesondere Iso-decanol und
- (ii) Stabilisieren der reduzierten Mischung durch Zudosieren eines Gemisches aus einem sauerstoffhaltigen Gas, wie Luft, und einem inerten Gas, wie Argon oder Stickstoff, vorzugsweise bei einer Reaktortemperatur von weniger als 100°C in den Reduktionsreaktor, wobei die Konzentration an Sauerstoff in dem Gemisch vorzugsweise von etwa 0,04 Vol.-% auf etwa 21 Vol.-% erhöht wird.

11. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, umfassend den folgenden Schritt:

(d) thermisches Behandeln des in Schritt (b) erhaltenen Formkörpers, gegebenenfalls vor, während oder nach der Reduktion mit einem reduzierenden Gas, insbesondere Wasserstoff, oder einer reduzierenden Flüssigkeit, insbesondere Methanol, Ethanol, Ameisensäure, Hydrazin und/oder Derivate von Hydrazin, bei einer Temperatur, bei der 50 Gew.-% oder mehr, vorzugsweise 60 Gew.-% oder mehr, besonders bevorzugt 95 Gew.-% oder mehr der in den Katalysatorformkörpern enthaltenen Gewichtsmenge an Graphit (gerechnet als reine Menge an Kohlenstoff), insbesondere im wesentlichen die gesamte Gewichtsmenge des eingesetzten Graphits in den Katalysatorformkörpern verbleibt.

12. Verfahren gemäß Anspruch 11, wobei die Temperatur in Schritt (d) im Bereich von 150°C bis 550°C, vorzugsweise im Bereich von 250°C bis 350°C liegt.

13. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Verformung in Schritt (b) durch ein Verfahren ausgewählt aus Tablettieren, Extrudieren, Granulieren und Pelletieren erfolgt.

14. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, wobei der Graphit eine thermische Leitfähigkeit von 120 bis 250 W/m*K, vorzugsweise von 130 bis 200 W/m*K, besonders bevorzugt von 140 bis 170 W/m*K aufweist.

15. Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, wobei der Graphit eine elektrische Leitfähigkeit parallel zur Schichtstruktur von $1,5 \cdot 10^6$ bis $8 \cdot 10^6$ S/m, vorzugsweise von $2 \cdot 10^6$ bis $6 \cdot 10^6$ S/m, besonders bevorzugt von $2,5 \cdot 10^6$ bis $5 \cdot 10^6$ S/m aufweist.

16. Katalysatorformkörper, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche.

17. Verwendung des Katalysatorformkörpers gemäß Anspruch 16 als Katalysator für eine Reaktion, bei der Wasserstoff als Edukt, Zwischenprodukt oder Produkt vorkommt.

18. Verwendung gemäß Anspruch 17, wobei die Reaktion ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Hydrier- und Dehydrierreaktionen, Hydrogenolysereaktionen, CO-Hydrierung und Wassergasshiftreaktionen.

19. Verwendung gemäß Anspruch 18, wobei die Reaktion eine Hydrierung von Carbonylverbindungen ist, insbesondere die Hydrierung von Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren, Dicarbonsäuren oder Carbonsäure- und Dicarbonsäurederivaten und/oder deren Estern.

20. Verwendung nach Anspruch 19, wobei die Reaktion eine Hydrierung von Fettsäureestern oder Dicarbonsäureestern, insbesondere Fettsäurealkylestern, vorzugsweise Fettsäuremethylestern, oder Maleinsäureester ist.