



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 23 847 T2 2006.08.03**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 154 854 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 23 847.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB00/00442**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 902 776.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2000/047320**

(86) PCT-Anmeldetag: **11.02.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **17.08.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.11.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **09.11.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **03.08.2006**

(51) Int Cl.⁸: **B01J 23/755 (2006.01)**
B01J 35/10 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

9903083 **12.02.1999** **GB**

9917545 **27.07.1999** **GB**

(73) Patentinhaber:

Johnson Matthey plc, London, GB

(74) Vertreter:

Andrae Flach Haug, 81541 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**LOK, Cornelis Martinus, Wirral, Merseyside L60
4SQ, GB**

(54) Bezeichnung: **Nickel-Katalysatoren auf Übergang Aluminiumoxyd**

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

[0001] Diese Erfindung betrifft Katalysatoren, und insbesondere Katalysatoren, die für eine Verwendung für Hydrierungen nützlich sind, insbesondere für die Hydrierung von Ölen und Fetten.

[0002] Öle und Fette werden häufig entweder teilweise oder vollständig in einem ansatzweise durchgeführten Aufschlammungsverfahren hydriert, bei dem man einen teilchenförmigen Nickelkatalysator in dem Öl oder Fett suspendiert und Wasserstoff zuführt, während man die Mischung erhitzt, typischerweise auf eine Temperatur im Bereich von 80 bis 250°C, ggf. unter Druck, z.B. bei einem Druck von bis zu 30 bar absolut. Für eine teilweise Hydrierung liegt der Druck üblicherweise unter 10 bar absolut, beispielsweise bei 2 bis 4 bar absolut. Für die Öl- oder Fetthydrierung sollte der Katalysator eine hohe Aktivität aufweisen, so dass der gewünschte Hydrierungsgrad in einer kurzen Zeit erhalten werden kann und/oder eine geringe Nickelmenge verwendet werden kann. Der Katalysator sollte im Falle einer Teilhydrierung auch eine gute Selektivität zeigen, so dass die Überhydrierung der Öle und Fette minimal gehalten wird. Darüber hinaus ist es erwünscht, dass der Restkatalysator einfach von dem hydrierten Öl oder Fett abfiltriert werden kann, und dass der Katalysator gute Wiederverwendungseigenschaften zeigt.

[0003] Katalysatoren, die häufig für dieses Verfahren verwendet werden, sind Nickel auf einem Träger von beispielsweise Aluminiumoxid, und sie sind u.a. durch eine hohe Nickeloberfläche pro Gramm Nickel gekennzeichnet. Typische Katalysatoren mit einem hohen Nickelgehalt werden beschrieben in EP 0 168 091, wo der Katalysator durch Fällung einer Nickelverbindung hergestellt wird, wonach eine lösliche Aluminiumverbindung zu der Aufschlammung der ausgefällten Nickelverbindung zugesetzt wird, während der Niederschlag reift, d.h. altert. Nach der Reduktion des erhaltenen Katalysatorvorläufers weist der reduzierte Katalysator typischerweise eine Nickeloberfläche in der Größenordnung von 90 bis 150 m² pro g Gesamt-Nickel auf. Die Katalysatoren weisen ein Nickel/Aluminium-Atomverhältnis im Bereich von 2 bis 10 auf. Reduzierte Katalysatoren, die ein Nickel/Aluminium-Atomverhältnis über 2 aufweisen, bei denen wenigstens 70 Gew.-% der gesamten Nickelmenge zu elementarem Nickel reduziert wurden, weisen einen Gesamt-Nickelgehalt von mehr als etwa 66 Gew.-% auf.

[0004] US-A-4 191 664 und US-A-4 064 152 beschreiben thermisch stabile Nickel-Aluminiumoxid-Katalysatoren, die durch Ausfällen eines Nickelhydroxids auf einen pulverförmigen Träger aus hydratisiertem Aluminiumoxid gebildet werden.

[0005] Nickel/Aluminiumoxid-Hydrierkatalysatoren mit einem Gesamt-Nickelgehalt von 5 bis 40 Gew.-%, jedoch auch mit einer hohen Nickeloberfläche, die auf anderem Wege hergestellt wurden, werden beschrieben in US 4 490 480. Bei dem Verfahren dieser letztgenannten Veröffentlichung wird ein Nickelamminkomplex, insbesondere Nickelammincarbonat, in Gegenwart eines Übergangsaluminiumoxids erhitzt: das führt zur Ausfällung einer Nickelverbindung, wie beispielsweise Nickelhydroxid oder basischem Nickelcarbonat in inniger Assoziation mit dem Aluminiumoxid. Bei diesem letztgenannten Verfahren kann ein Aluminiumoxidpulver mit einer Lösung des Nickelkomplexes aufgeschlämmt werden, oder geformte Einheiten, wie beispielsweise sphärische Einheiten oder zylindrische Extrudate, die typischerweise eine kleinste Abmessung von über etwa 1,5 mm aufweisen, die aus dem Aluminiumoxid hergestellt wurden, werden mit einer Lösung des Nickelkomplexes imprägniert. Während Katalysatoren mit einer Nickeloberfläche von über 130 m² pro g Gesamt-Nickel, und tatsächlich in einigen Fällen von über 200 m² pro g Gesamt-Nickel beschrieben werden, werden Produkte mit einer derartig hohen Oberfläche alle auf dem beschriebenen Imprägnierweg unter Verwendung geformter Aluminiumoxideinheiten hergestellt: die Katalysatoren, die durch Aufschlammern von Aluminiumoxidpulver mit dem Nickelkomplex hergestellt wurden, weisen Nickeloberflächen deutlich unter 130 m² pro g Gesamt-Nickel auf. Während Katalysatoren, die unter Verwendung der vorher gebildeten geformten Aluminiumoxideinheiten hergestellt wurden, bei Festbett-Hydrierverfahren nützlich sind, sind sie für die obige ansatzweise Aufschlammungshydrierung ungeeignet, da sie sich aufgrund ihrer Größe aus der Aufschlammung absetzen, und auch weil sie, wenn sie für eine teilweise Hydrierung verwendet werden, dazu neigen, eine Überhydrierung von Fetten und Ölen zu liefern.

[0006] Die obige US 4 490 480 gibt an, dass Katalysatoren, die für eine ansatzweise Aufschlammungshydrierung geeignet sind, dadurch hergestellt werden können, dass man Katalysatoren mit hoher Nickeloberfläche, die auf dem oben erwähnten Imprägnierweg unter Verwendung geformter Aluminiumoxideinheiten hergestellt wurden, vermahlt. Die Produktion solcher Katalysatoren mittels einer derartigen Technik beinhaltet jedoch zusätzliche Verarbeitungsstufen für die Formung des Aluminiumoxids zu den geformten Einheiten und die anschließende Zerkleinerungsstufe.

[0007] Katalysatoren, die direkt aus einem Aluminiumoxidpulver einer Größe von 60–70 µm hergestellt werden, die 18–28 Gew.-% Nickel enthalten und eine Nickeloberfläche von bis zu 123 m² pro g Nickel aufweisen, werden ebenfalls in der obigen US 4 490 480 beschrieben. Wir haben jedoch gefunden, dass derartige Materialien eine relativ schlechte Aktivität für die Hydrierung von Ölen aufweisen.

[0008] EP-A-0 464 956 beschreibt Katalysatoren aus Nickel mit Schwefelpromotor auf Aluminiumoxid mit einem S/Ni-Verhältnis zwischen 0,06 und 0,10, einem Atomverhältnis Ni/Al zwischen 2 und 10 und einer Teilchengrößenverteilung, definiert als $(d_{90-10})/d_{50}$ von zwischen 0,4 und 1,5, wobei d_{50} im Bereich von 4 bis 20 µm liegt.

[0009] Wir haben nunmehr gefunden, dass Nickel/Aluminiumoxid-Katalysatoren mit einer hohen Aktivität und/oder guten Selektivität nach dem obigen Verfahren unter Verwendung einer Aufschlämmung des Aluminiumoxidpulvers hergestellt werden können, wenn ein Aluminiumoxidpulver mit einer kleinen Teilchengröße verwendet wird. Überraschenderweise können die Katalysatoren trotz der Verwendung eines Aluminiumoxids einer kleinen Teilchengröße leicht von dem hydrierten Fett oder Öl abfiltriert werden.

[0010] Es wurde in GB 926 235 vorgeschlagen, Hydrierkatalysatoren auf diesem Weg unter Verwendung von Kieselgur als Träger herzustellen. Wir haben jedoch gefunden, dass Katalysatoren, die unter Verwendung von Kieselgur mit einer kleinen Teilchengröße hergestellt wurden, im Gegensatz zu Übergangsaluminiumoxid, keine hohen Nickeloberflächen zeigen.

[0011] Demgemäß stellen wir ein Verfahren zur Herstellung eines Nickel/Aluminiumoxid-Katalysators, der 5 bis 75 Gew.-% Gesamt-Nickel enthält, bereit, das das Aufschlännen eines Übergangsaluminiumoxidpulvers mit einem Oberflächen-gewichteten mittleren Durchmesser $D[3,2]$ im Bereich von 1 µm bis weniger als 10 µm, mit einer wässrigen Lösung eines Nickelamminkomplexes, das Erhitzen der Aufschlämmung, um eine Zersetzung des Nickelamminkomplexes unter Abscheidung einer unlöslichen Nickelverbindung zu bewirken, das Abfiltrieren des festen Rückstands von dem wässrigen Medium, Trocknen und, ggf. nach dem Kalzinieren des festen Rückstands, Reduzieren des festen Rückstands umfasst.

[0012] Mit dem Begriff "Gesamt-Nickel" meinen wir die Menge an Nickel, unabhängig davon, ob es in elementarer oder kombinierter Form vorliegt. Im Allgemeinen sind jedoch wenigstens 70 Gew.-% des Gesamt-Nickels im reduzierten Katalysator im elementaren Zustand.

[0013] Der Begriff Oberflächen-gewichteter mittlerer Durchmesser $D[3,2]$, anderweitig auch als mittlerer Durchmesser nach Sauter bezeichnet, wird definiert von M. Alderliesten in der Veröffentlichung "A Nomenclature for Mean Particle Diameters"; Anal. Proc., Vol. 21, Mai 1984, Seiten 167–172, und wird errechnet aus der Teilchengrößenanalyse, die geeigneter Weise mittels Laserbeugung durchgeführt werden kann, beispielsweise unter Verwendung eines Malvern-Mastersizers.

[0014] Das Übergangsaluminiumoxid kann der Gamma-Aluminiumoxidgruppe angehören, beispielsweise ein Eta-Aluminiumoxid oder Chi-Aluminiumoxid. Diese Materialien können durch Kalzinieren von Aluminiumhydroxiden bei 400–750°C hergestellt werden und weisen im Allgemeinen eine BET-Oberfläche im Bereich 150–400 m²/g auf. Alternativ dazu kann das Übergangsaluminiumoxid der Delta-Aluminiumoxidgruppe angehören, die die Hochtemperaturformen, wie beispielsweise Delta- und Theta-Aluminiumoxide, beinhaltet, die durch Erhitzen eines Aluminiumoxids der Gamma-Gruppe auf eine Temperatur über etwa 800°C erhalten werden. Die Aluminiumoxide der Delta-Gruppe weisen im Allgemeinen eine BET-Oberfläche im Bereich 50–150 m²/g auf. Die Übergangsaluminiumoxide enthalten weniger als 0,5 Mol Wasser pro Mol Al₂O₃, wobei die tatsächliche Wassermenge von der Temperatur abhängt, auf die sie erhitzt wurden. Das Aluminiumoxid sollte porös sein, vorzugsweise ein Porenvolumen von wenigstens 0,2 ml/g aufweisen, insbesondere im Bereich von 0,3 bis 1 mm/g.

[0015] Es ist bevorzugt, dass das Aluminiumoxid einer kleinen Teilchengröße einen relativ großen mittleren Porendurchmesser aufweist, da es scheint, dass die Verwendung derartiger Aluminiumoxide Katalysatoren mit einer besonders guten Selektivität ergeben. Bevorzugte Aluminiumoxide weisen einen mittleren Porendurchmesser von wenigstens 12 nm auf, insbesondere eines im Bereich 15 bis 30 nm. [Mit dem Begriff mittlerer Porendurchmesser meinen wir das 4-fache des Porenvolumens, wie es aus dem Desorptionszweig der Stickstoff-Physisorptions-Isotherme bei 0,98 Relativdruck gemessen wird, geteilt durch die BET-Oberfläche]. Während der Herstellung des Katalysators werden Nickelverbindungen in den Poren des Aluminiumoxids abgeschieden, weshalb der mittlere Porendurchmesser des Katalysators geringer sein wird als der des verwendeten Aluminiumoxids, und er nimmt ab, wenn der Nickelanteil sich erhöht. Es ist bevorzugt, dass die reduzierten

Katalysatoren einen mittleren Porendurchmesser von wenigstens 10 nm aufweisen, vorzugsweise einen über 15 nm, und insbesondere im Bereich von 15 bis 25 nm.

[0016] Andererseits ist die Teilchengröße des Katalysators, unabhängig vom Nickelgehalt des Katalysators, im Wesentlichen die gleiche wie die Teilchengröße des Übergangsaluminiumoxids, und daher weisen auch die Katalysatoren im Allgemeinen einen Oberflächen-gewichteten mittleren Durchmesser $D[3,2]$ im Bereich von 1 μm bis weniger als 10 μm auf, und vorzugsweise von weniger als 8 μm .

[0017] Die Katalysatoren der Erfindung enthalten 5 bis 75 Gew.-% Gesamt-Nickel, vorzugsweise weniger als 70 Gew.-% Gesamt-Nickel. Katalysatoren, die bis zu etwa 55 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 45 Gew.-% Gesamt-Nickel enthalten, weisen typischerweise eine Nickeloberfläche von mehr als 130, vorzugsweise mehr als 150, stärker bevorzugt mehr als 180 und insbesondere mehr als 200 m^2 pro g Gesamt-Nickel auf.

[0018] Demgemäß wird durch die vorliegende Erfindung auch ein teilchenförmiger Nickel/Übergangsaluminiumoxid-Katalysator geschaffen, der 5 bis 55 Gew.-% Gesamt-Nickel enthält, eine Nickeloberfläche von wenigstens 130 m^2 pro Gramm Gesamt-Nickel und einen Oberflächen-gewichteten Durchmesser $D[3,2]$ im Bereich von 1 μm bis weniger als 10 μm aufweist.

[0019] Die Nickeloberfläche kann bestimmt werden wie beschrieben wird in "Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts", herausgegeben von B. B. Linsen, Academic Press, 1970 London and New York, Seiten 494 und 495, und sie ist ein Maß für die Oberfläche des reduzierten, d.h. elementaren, Nickels in dem Katalysator.

[0020] Wir haben gefunden, dass im Allgemeinen die Nickeloberfläche von Katalysatoren, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden, die Neigung zeigt, mit zunehmenden Nickelgehalt abzunehmen. Wir haben jedoch auch gefunden, dass Katalysatoren, die unter Verwendung von Aluminiumoxiden einer großen Porengröße hergestellt wurden und relativ große Nickelmengen enthalten, überraschend aktiv und selektiv sind, obwohl sie keine solche hohe Nickeloberfläche aufweisen mögen. Somit können nützliche Katalysatoren, die wenigstens 20 Gew.-% Gesamt-Nickel enthalten, einen mittleren Porendurchmesser von mehr als 10 nm aufweisen und eine Nickeloberfläche von mehr als 110 m^2/g Gesamt-Nickel aufweisen, unter Verwendung großporiger Aluminiumoxide hergestellt werden.

[0021] Demgemäß stellt die vorliegende Erfindung auch einen teilchenförmigen Nickel/Übergangsaluminiumoxid-Katalysator bereit, der 20 bis 75 Gew.-% Gesamt-Nickel enthält, eine Nickeloberfläche von wenigstens 110 m^2 pro Gramm Gesamt-Nickel, einen Oberflächen-gewichteten mittleren Durchmesser $D[3,2]$ im Bereich von 1 μm bis weniger als 10 μm , und einen mittleren Porendurchmesser von wenigstens 10 nm, vorzugsweise von mehr als 12 nm und insbesondere im Bereich von 15 bis 25 nm aufweist.

[0022] Katalysatoren, die wenigstens 20 Gew.-% Gesamt-Nickel enthalten und eine Nickeloberfläche von nur 80 m^2/g Gesamt-Nickel aufweisen, scheinen eine gute Aktivität und Selektivität zu zeigen, vorausgesetzt, dass der mittlere Porendurchmesser über 15 nm liegt.

[0023] Demgemäß stellt die vorliegende Erfindung auch einen teilchenförmigen Nickel/Übergangsaluminiumoxid-Katalysator bereit, der 20 bis 75 Gew.-% Gesamt-Nickel enthält, eine Nickeloberfläche von wenigstens 80 m^2 pro Gramm Gesamt-Nickel, einen Oberflächen-gemittelten mittleren Durchmesser $D[3,2]$ im Bereich von 1 μm bis weniger als 10 μm , und einen mittleren Porendurchmesser von wenigstens 15 nm aufweist.

[0024] Die Katalysatoren können dadurch hergestellt werden, dass man das Übergangsaluminiumoxidpulver mit der geeigneten Menge einer wässrigen Lösung eines Nickelamminkomplexes aufschlämmt, z.B. dem Produkt des Auflösens vom basischen Nickelcarbonat in einer Lösung von Ammoniumcarbonat in wässrigem Aluminiumhydroxid, um ein Produkt mit dem gewünschten Nickelgehalt zu erhalten. Die Lösung des Nickelamminkomplexes weist vorzugsweise einen pH im Bereich von 9 bis 10,5 auf. Die Aufschlämmung wird dann erhitzt, z.B. auf eine Temperatur im Bereich 60 bis 100°C, um eine Zersetzung des Nickelamminkomplexes unter Entwicklung von Ammoniak und Kohlendioxid zu bewirken und eine unlösliche Nickelverbindung, z.B. basisches Nickelcarbonat, auf der Oberfläche und in den Poren des Übergangsaluminiumoxids abzuscheiden. Das Aluminiumoxid, das die abgeschiedene Nickelverbindung trägt, wird dann von dem wässrigen Medium abfiltriert und getrocknet. Es kann dann an der Luft kalzinieren werden, z.B. bei einer Temperatur im Bereich von 250 bis 450°C, um die abgeschiedene Nickelverbindung zu Nickeloxid zu zersetzen. Bei der Reduktion des Nickeloxids wird die hohe Nickeloberfläche erzeugt. Alternativ kann die abgeschiedene Nickelverbindung direkt reduziert werden, d.h. ohne dass eine Kalzinierstufe durchgeführt werden muss. Die Reduktion kann, ob eine

vorausgehende Kalzinierstufe angewandt wurde oder nicht, dadurch bewirkt werden, dass man auf eine Temperatur im Bereich von 250 bis 450°C in Gegenwart von Wasserstoff erhitzt.

[0025] Wie oben angegeben, sind die Katalysatoren besonders nützlich für die Hydrierung von Fetten und Ölen, wie beispielsweise von Fischöl, Sojaöl, Rapsöl und Sonnenblumenöl. Alternativ dazu können die Katalysatoren für andere Hydrierreaktionen verwendet werden, wie beispielsweise für die Hydrierung von olefinischen Verbindungen, z.B. Wachsen, von Nitro- oder Nitrilverbindungen, z.B. für die Umwandlung von Nitrobenzol in Anilin oder die Umwandlung von Nitrilen zu Aminen. Sie können auch für die Hydrierung von Paraffinwachsen verwendet werden, um Spuren von Ungesättigtheit darin zu entfernen.

[0026] Wie oben angegeben, wird bei einem derartigen Hydrierverfahren die entsprechende Katalysatormenge in einer Ansatzmenge des Öls oder Fett suspendiert, und die Mischung wird erhitzt, ggf. unter Druck, während Wasserstoff eingeführt wird, z.B. durch die Mischung geperlt wird. Üblicherweise wird der Katalysator dem Hydrierkessel als Konzentrat der Katalysatorpartikel dispergiert in einem geeigneten Trägermedium zugeführt, z.B. gehärtetem Sojaöl. Vorzugsweise ist die Menge des Katalysators im Konzentrat so, dass das Konzentrat einen Gesamt-Nickelgehalt von 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 25 Gew.-%, aufweist.

[0027] Alternativ kann in einigen Fällen die Reduktion in situ bewirkt werden. Das heißt, dass ein Vorläufer, der das Übergangsaluminiumoxid und die nicht reduzierte Nickelverbindung, z.B. das Oxid, aufweist, möglicherweise als Konzentrat, d.h. dispergiert in einem Träger wie oben erwähnt, dem Hydrierreaktor mit dem zu hydrierenden Material zugeführt werden kann, und die Mischung kann erhitzt werden, während man Wasserstoff durch die Mischung perlen läßt.

[0028] Wir stellen auch einen teilchenförmigen Katalysatorvorläufer bereit, der Teilchen eines Übergangsaluminiumoxids mit einem Oberflächen-gewichteten mittleren Durchmesser $D[3,2]$ im Bereich von 1 µm bis weniger als 10 µm und eine reduzierbare Nickelverbindung in einer solchen Menge aufweist, dass 5 bis 75 Gew.-% Gesamt-Nickel erhalten werden, und der dann, wenn er mit Wasserstoff bei einer Temperatur im Bereich von 250 bis 450°C reduziert wird, einen teilchenförmigen Nickel/Übergangsaluminiumoxid-Katalysator liefert, der eine Nickeloberfläche von wenigstens 80 m² pro Gramm Gesamt-Nickel aufweist.

[0029] Demgemäß stellen wir auch einen Katalysatorvorläufer bereit, der Übergangsaluminiumoxid und eine reduzierbare Nickelverbindung umfasst, der dann, wenn er mit Wasserstoff bei einer Temperatur im Bereich von 250 bis 450°C reduziert wird, einen teilchenförmigen Katalysator liefert, der 5 bis 55 Gew.-% Gesamt-Nickel enthält, eine Nickeloberfläche von wenigstens 130 m² pro Gramm Gesamt-Nickel und einen Oberflächen-gewichteten mittleren Durchmesser $D[3,2]$ im Bereich von 1 µm bis weniger als 10 µm aufweist.

[0030] Wir stellen ferner einen Katalysatorvorläufer bereit, der Übergangsaluminiumoxid und eine reduzierbare Nickelverbindung umfasst, der dann, wenn er mit Wasserstoff bei einer Temperatur im Bereich von 250 bis 450°C reduziert wird, einen teilchenförmigen Katalysator liefert, der 20 bis 75 Gew.-% Gesamt-Nickel enthält, eine Nickeloberfläche von wenigstens 80 m² pro Gramm Gesamt-Nickel und einen Oberflächen-gewichteten mittleren Durchmesser $D[3,2]$ im Bereich von 1 µm bis weniger als 10 µm, sowie einen mittleren Porendurchmesser von mehr als 10 nm aufweist.

[0031] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele illustriert, in denen, wenn nichts anderes angegeben ist, alle Angaben von Prozenten und ppm in Gewicht erfolgen. Die Nickeloberflächen werden bestimmt wie beschrieben ist im obigen Werk "Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts", herausgegeben von B. G. Linsen, Academic Press, 1970 London and New York, Seiten 494–495, unter Anwendung einer Reduktionszeit von 1 Stunde.

Beispiel 1

[0032] Das verwendete Aluminiumoxid war ein Übergangsaluminiumoxid des Theta-Aluminiumoxidtyps mit einer Oberfläche von etwa 108 m²/g und einem Porenvolumen von etwa 0,42 ml/g und einem Oberflächen-gewichteten mittleren Durchmesser $D[3,2]$ von 3,87 µm. Der mittlere Porendurchmesser betrug somit etwa 16 nm.

[0033] Eine Vorratslösung, die den Nickelamminkomplex enthielt, wurde dadurch erhalten, dass man, pro Liter Vorratslösung, 52,1 g basisches Nickelcarbonat (48% Ni, 20% CO₃), 37,4 g Ammoniumcarbonat (32,5% NH₃, 55% CO₃) und 133 g 30%-iges NH₃ in Wasser auflöste.

[0034] Die Aluminiumoxidteilchen und eine ausreichende Menge der Vorratslösung, so dass etwa 33 g Nickel pro 100 g Aluminiumoxid erhalten wurden, wurden in einen gerührten Behälter gegeben, der mit einem Kondensator ausgerüstet war. Der pH der wässrigen Lösung betrug 10,2. Die Mischung wurde unter Rühren zum Sieden erhitzt, und es wurde ein leichtes Sieden bei etwa 96°C aufrecht erhalten, bis die Lösung nach etwa 90 min klar wurde. Der Feststoff wurde dann abfiltriert, gewaschen und dann an der Luft bei 120°C über Nacht getrocknet. Der erhaltene Katalysatorvorläufer, der einen Nickelgehalt von 19,6% aufwies, wurde dann dadurch reduziert, dass man Wasserstoff durch ein Bett des Katalysators unter Erhitzen auf 430°C hindurchleitete.

[0035] Der reduzierte Katalysator (der als Katalysator A bezeichnet wird) wies einen Gesamt-Nickelgehalt von 24,7% und eine Nickeloberfläche von etwa 187 m² pro g Gesamt-Nickel (etwa 46 m² pro g Katalysator) auf. Der mittlere Porendurchmesser des Katalysators betrug etwa 9,5 nm, und die BET-Oberfläche betrug 135 m²/g.

[0036] Der Oberflächen-gewichtete mittlere Durchmesser der reduzierten Katalysatorpartikel war ähnlich dem des verwendeten Übergangs-Aluminiumoxids.

Beispiel 2 (Vergleich)

[0037] Ein Katalysator, der als Katalysator B bezeichnet wird, wurde nach dem Verfahren gemäß EP 0 168 091 hergestellt, wobei man als alkalisches Fällungsmittel eine Lösung verwendete, die 66,6 g Natriumcarbonat und 25,4 g Natriumhydroxid pro Liter enthielt, sowie eine Lösung, die 35 g Nickel pro Liter enthielt. Diese beiden Lösungen wurden kontinuierlich in den Fällungsbehälter eingespeist. Für die Fällung wurden Umgebungstemperatur (22°C), eine mittlere Verweilzeit von 30 Sekunden und eine Rührenergie von 25 kW/m³ angewandt. Die Lösung, die diesen Fällungsbehälter verließ, wurde kontinuierlich einem Stabilisierungsreaktor zugeführt, der auf 70°C gehalten wurde. Eine Natriumaluminatlösung, die 10 g Al pro Liter enthielt, wurde ebenfalls kontinuierlich in diesen Stabilisierungsreaktor eingespeist, während man moderat mit einem Energieeinsatz von 2 kW/m³ rührte. Die Aufschlammung, die den zweiten Reaktor verließ, wurde in einem dritten Behälter gemischt und fünf Stunden auf 60°C gehalten. Die Aufschlammung wurde dann filtriert und mit Wasser von 70°C gewaschen. Der gewaschene Niederschlag wurde wieder in Wasser von 70°C aufgeschlämmt und anschließend sprühgetrocknet. Die Elementaranalyse des sprühgetrockneten Produkts lieferte die folgende Zusammensetzung: 45,6 Nickel, 4,0% Aluminium, 0,02% Natrium. Das sprühgetrocknete Produkt wurde bei 430°C in einem Wasserstoffstrom 30 Minuten reduziert und dann als Katalysator B verwendet. Die Nickeloberfläche betrug 115 m² pro g Gesamt-Nickel.

[0038] Die obige Herstellung wurde wiederholt und lieferte einen ähnlichen Katalysator, der als Katalysator C bezeichnet wird.

[0039] Das Hydrierverhalten der Katalysatoren wurde unter Verwendung von zwei unterschiedlichen Ölen wie folgt bestimmt:

Beim ersten Test wird ein Sojabohnenöl von IV 133,5, das 1,8 ppm P, 1600 ppm freie Fettsäuren, 100 ppm Wasser und 0 ppm Seife und S enthielt, verwendet. 200 g des Öls und die erforderliche Menge des reduzierten Katalysators werden einem geschlossenen, gerührten Hydrierreaktor zugeführt. Die Mischung wird auf 160°C erhitzt, und man läßt bei einem Druck von 2 bar absolut Wasserstoff durch die Aufschlammung perlen. Die Hydrierung erfolgt isotherm. Die in dem Öl absorbierte Wasserstoffmenge wird überwacht und der Test wird beendet, sobald diejenige Menge an Wasserstoff, die erforderlich ist, den IV-Wert auf 70 abzusenken, verbraucht wurde. Die Hydrierzeit bis zum Erreichen eines IV-Werts von 70 wird als Maß für die Aktivität des Katalysators verwendet.

[0040] Bei dem zweiten Test wird ein Sonnenblumenöl von IV 132 verwendet, das 0,4 ppm P, 800 ppm freie Fettsäuren, 600 ppm Wasser, 4 ppm Seife und 0,5 ppm S enthielt. Die Hydrierung wird, wie oben beschrieben, durchgeführt, jedoch bei 120°C und einem Druck von 4 bar absolut, und es wird die Zeit bis zum Erreichen eines IV-Werts von 80 bestimmt.

[0041] Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle gezeigt:

| Beispiel | Katalysator | Katalysator- gewicht (ppm Nickel) | Hydrierzeit (min) | |
|----------|-------------|---|-------------------|----------------|
| | | | Sojaöl | Sonnenblumenöl |
| 1a | A | 46 | 106 | - |
| 1b | A | 87 | 39 | - |
| 1c | A | 101 | - | 28 |
| 1d | A | 108 | 33 | - |
| 2a | B | 100 | 88 | - |
| 2b | B | 1000 | 18 | - |
| 2c | C | 100 | - | 66 |
| 2d | C | 1000 | - | 12 |

[0042] Es ist zu sehen, dass der Katalysator A gemäß der vorliegenden Erfindung deutlich aktiver war als die Vergleichskatalysatoren B und C, da die Hydrierzeit vermindert war und/oder weniger Nickel verwendet werden konnte.

[0043] Die Selektivität der Katalysatoren wurde dadurch bewertet, dass man den Slip-Schmelzpunkt, den Gehalt an festem Fett bei 10°C, 20°C, 30°C und 35°C sowie den Gehalt an Trans-Isomer der hydrierten Öle bestimmte.

[0044] Die Filtrierbarkeit wurde dadurch gemessen, dass man einen Standard-Filtriertest anwandte. Bei diesem Test werden 170 ml des hydrierten Öls, dem 0,045 g eines Filterhilfsmittels (Harborlite 700) zugesetzt worden waren, auf 110°C erhitzt und bei einem Druck von 3 bar absolut in einem Behälter mit einem Auslass einer Fläche von 0,5 cm² an seinem Boden gehalten. Dieser Auslass enthält einen Eisendrahtträger, auf dem ein Baumwollgewebe, vorbeschichtet mit 0,02 g des Filterhilfsmittels, so befestigt worden war, dass das gesamte Öl durch das Baumwollgewebe hindurchtreten muss. Die Zeit, die für das Filtrieren von 120 g des Öls benötigt wird, wird als Maß für die Filtrierbarkeit verwendet. Die Selektivität und Filtrierbarkeit wird in der nachfolgenden Tabelle gezeigt.

| Katalysator | | Slip SMP (°C) | Feststoffgehalt (%) bei | | | | Trans- Isomer (%) | Filtrier- zeit (min) |
|----------------|-------------|------------------|----------------------------|------|------|------|----------------------|-------------------------|
| | | | 10°C | 20°C | 30°C | 35°C | | |
| Sojaöl | | | | | | | | |
| Ex 1a | A (46 ppm) | 38,2 | 64,7 | 41,5 | 15,2 | 5,8 | 39,8 | 23 |
| Ex 1d | A (108 ppm) | 38,0 | - | - | - | - | 39,9 | 23 |
| Ex 2a | B (100 ppm) | 35,8 | 60,5 | 35,8 | 11,0 | 3,5 | 37,3 | 21 |
| Sonnenblumenöl | | | | | | | | |
| Ex 1c | A (101 ppm) | 27,7 | - | - | - | - | - | - |
| Ex 2b | C (100 ppm) | 28,7 | - | - | - | - | - | - |

Beispiel 3

[0045] Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch unter Verwendung einer derartigen Menge an Nickelamminkomplexlösung, dass etwa 50 g Nickel pro 100 g Aluminiumoxid vorhanden waren. Der reduzierte Katalysator wies einen Gesamtnickelgehalt von 33,7% und eine Nickeloberfläche von 161 m² pro g Gesamt-Nickel auf.

Beispiel 4

[0046] Die Arbeitsweise von Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch unter Verwendung von unterschiedlichen Mengen der Nickelammincarbonatlösung bezogen auf die Menge an Aluminiumoxid, um einen Bereich von Katalysatorvorläufern und damit von reduzierten Katalysatoren (Katalysatoren D, E und F) mit unterschiedli-

chen Nickelgehalten zu erhalten.

Beispiel 5

[0047] Die Arbeitsweise von Beispiel 4 wurde wiederholt unter Verwendung eines Aluminiumoxids mit größerem Porendurchmesser. Das verwendete Aluminiumoxid war ein Übergangsaluminiumoxid vom Gamma-Aluminiumoxid-Typ mit einer Oberfläche von etwa 145 m²/g und einem Porenvolumen von etwa 0,85 ml/g und einem Oberflächen-gewichteten mittleren Durchmesser D[3,2] von 2,08 µm. Der mittlere Porendurchmesser betrug etwa 23 nm. Wie bei Beispiel 4 wurde ein Bereich von Katalysatoren (Katalysatoren G, H, I, J und K) mit unterschiedlichen Nickelgehalten hergestellt.

[0048] Die physikalischen Eigenschaften der Katalysatoren der Beispiele 4 und 5 sind in der folgenden Tabelle angegeben:

| Katalysator | | D | E | F | G | H | I | J | K |
|-------------------------|--|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Vorläufer | Ni Gehalt (Gew.-%) | 18,1 | 26,6 | 41,6 | 20,9 | 27,4 | 35,1 | 37,7 | 42,1 |
| Reduzierter Katalysator | Ni Gehalt (Gew.-%) | 21,8 | 34,3 | 65,3 | 26,0 | 35,5 | 49,4 | 58,5 | 67,3 |
| | Ni Oberfl. (m ² /g Katalysator) | 38,5 | 50,7 | 26,5 | 50,5 | 62,9 | 72,3 | 67,4 | 59,3 |
| | Ni Oberfl. (m ² /g Gesamt-Ni) | 177 | 148 | 41 | 194 | 177 | 146 | 115 | 88 |
| | Porendurchmesser (nm) | 10,6 | 9,4 | 8,2 | 18 | 19 | 19 | - | 16 |

[0049] Ein Vergleich der Katalysatoren F und K zeigt, dass, während die Einarbeitung einer großen Nickelmenge bei dem kleinporigen Aluminiumoxidträger zu einer niedrigen Nickeloberfläche führt, die Verwendung eines grossporigen Aluminiumoxids dazu führt, dass Katalysatoren mit einer relativ hohen Nickeloberfläche erhalten werden können. Die Katalysatoren (mit Ausnahme der Katalysatoren F und K) wurden wie in den Beispielen 1–2 getestet, und die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen gezeigt:

| Katalysator | Katalysatorgewicht (ppm Nickel) | Hydrierzeit (min) | |
|-------------|---------------------------------|-------------------|----------------|
| | | Sojaöl | Sonnenblumenöl |
| D | 100,1 | 48 | - |
| | 104,6 | - | 36 |
| E | 100,4 | 52 | - |
| | 100,9 | - | 45 |
| G | 77,5 | 83 | - |
| | 76,8 | - | 93 |
| H | 101,1 | 61 | - |
| | 100 | - | 41 |
| I | 105 | - | 63 |
| J | 102,5 | 52 | - |

| Katalysator | Slip SMP (°C) | Feststoffgehalt (%) bei | | | | Trans- Isomer (%) | Filtrier- zeit (min) |
|----------------|------------------|-------------------------|------|------|------|-------------------------|----------------------------|
| | | 10°C | 20°C | 30°C | 35°C | | |
| Sojaöl | | | | | | | |
| D | 37,0 | 65,0 | 40,9 | 14,8 | 6,1 | 39,5 | 30 |
| E | 37,9 | 63,8 | 40,5 | 16,2 | 6,6 | 38,7 | 15 |
| G | 36,5 | 68,9 | 42,5 | 14,5 | 5,1 | 41,2 | - |
| H | 36,9 | 68,3 | 43,7 | 15,5 | 5,7 | 40,5 | - |
| J | 36,2 | 61,9 | 39,0 | 11,6 | 4,0 | 38,3 | 20 |
| Sonnenblumenöl | | | | | | | |
| D | 27,4 | 27,9 | 9,4 | 1,5 | 0,4 | - | - |
| E | 30,2 | 31,3 | 12,8 | 2,8 | 0,1 | - | - |
| G | 26,7 | 27,6 | 8,1 | 0,5 | 0,0 | - | - |
| H | 26,7 | 27,1 | 8,0 | 0,5 | 0,6 | - | - |
| I | 28,0 | 28,9 | 9,6 | 1,4 | 0,0 | - | - |

Beispiel 6

[0050] Proben von Vorläufern, die zur Herstellung der Katalysatoren J und K verwendet wurden, wurden statt wie bei 430°C wie in den vorigen Beispielen bei 360°C reduziert, um Katalysatoren L und M zu erzeugen, und wurden dann anschließend wie oben getestet. Die Nickeloberfläche wurde für den Katalysator L bestimmt und zu 114 m²/g Gesamt-Nickel ermittelt, d.h. ähnlich der (115 m²/g Gesamt-Nickel) für den entsprechenden Katalysator, Katalysator J, der bei 430°C reduziert worden war. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen gezeigt:

| Katalysator | Katalysator- gewicht (ppm Nickel) | Hydrierzeit (min) | |
|-------------|---|-------------------|----------------|
| | | Sojaöl | Sonnenblumenöl |
| L | 89,7 | 54 | - |
| | 89,3 | - | 48 |
| M | 98,1 | 56 | - |
| | 99,4 | - | 50 |

| Katalysator | Slip SMP (°C) | Feststoffgehalt (%) bei | | | | Trans- Isomer (%) | Filtrier- zeit (min) |
|----------------|---------------------|-------------------------|------|------|------|-------------------------|----------------------------|
| | | 10°C | 20°C | 30°C | 35°C | | |
| Sojabohnenöl | | | | | | | |
| L | 36,0 | 62,1 | 38,0 | 12,2 | 4,4 | 38,8 | 12 |
| M | 36,7 | 63,7 | 39,9 | 13,4 | 4,6 | 37,8 | 24 |
| Sonnenblumenöl | | | | | | | |
| L | 27,4 | 26,4 | 8,0 | 0,8 | 0,8 | - | - |
| M | 28,1 | 28,1 | 9,2 | 1,4 | 0,5 | - | - |

[0051] Das zeigt, dass mit diesen Katalysatoren, die einen relativ hohen Nickelgehalt aufweisen, befriedigende Katalysatoren unter Anwendung einer niedrigeren Reduktionstemperatur erhalten werden können. Insbesondere ist festzustellen, dass während der Katalysator K mit dem hohen Nickelgehalt (67,3%) eine relativ niedrige Nickeloberfläche (88 m²/g Gesamt-Nickel) aufwies, wenn er bei 430°C reduziert wurde, das Verhalten des entsprechenden Katalysators, Katalysator M, der bei der niedrigeren Temperatur 360°C reduziert wurde, ähnlich oder besser war als das des Katalysators H, der einen sehr viel niedrigeren Nickelgehalt (35,5%) aufwies, jedoch eine sehr viel höhere Nickeloberfläche (177 m²/g Gesamt-Nickel).

Beispiel 7

[0052] Es wurden Katalysatoren N & O hergestellt, indem man der im Beispiel 1 beschriebenen Arbeitsweise folgte und ein unterschiedliches Aluminiumoxidsubstrat verwendete: ALCOA HiQ7412F, Qualitäten Q1037 bzw. Q1058. Die Qualität Q1037 wies einen Oberflächen-gewichteten mittleren Durchmesser D[3,2] von 4,4 µm, ein Porenvolumen von 0,44 ml/g und eine BET-Oberfläche von 137 m²/g auf, was einen mittleren Porendurchmesser von etwa 13 nm ergab. Die Qualität Q1058 wies eine Teilchengröße D [3,2] von 1,5 µm, ein Porenvolumen von 0,34 ml/g und eine BET-Oberfläche von 117 m²/g auf, was einen mittleren Porendurchmesser von etwa 12 nm ergab. Die Katalysatoren wurden unter Verwendung eines Verhältnisses von Aluminiumoxid:Nickel von 2,25 in Gewicht hergestellt.

[0053] Das Hydrierverhalten der Katalysatoren wurde unter Verwendung von Sojaöl, wie in Beispiel 2 beschrieben ist, getestet, und die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 8 gezeigt:

| Katalysator | Ni % (w/w) | Ni Ofl. (m ² /g Ni) | Ni Ein-satz (ppm) | Hydrierzeit (min) | Slip SMP (°C) | Feststoffgehalt (%) bei | | | | Trans-Isomer (%) | Filtrierzeit (min) |
|-------------|------------|--------------------------------|-------------------|-------------------|---------------|-------------------------|------|------|------|------------------|--------------------|
| | | | | | | 10°C | 20°C | 30°C | 35°C | | |
| N | 23,7 | 189 | 113 | 39 | 40,5 | 63,4 | 41,5 | 17,2 | 8,1 | 38,2 | 11 |
| | 25,3 | 166 | 102 | 52 | 43,8 | 64,3 | 43,3 | 21,2 | 12,1 | 37,3 | 9 |
| O | 25,0 | 153 | 99 | 42 | 36,4 | 65,8 | 39,4 | 12,7 | 4,1 | 38,4 | 34 |
| | 25,6 | 135 | 99 | 48 | 37,1 | 65,2 | 41,9 | 14,2 | 4,9 | 38,6 | 20 |

Patentansprüche

1. Teilchenförmiger Nickel/Übergangsaluminiumoxid-Katalysator, der 5 bis 75 Gew.-% des Gesamtgewichts Nickel enthält, eine Nickeloberfläche von wenigstens 80 m² pro Gramm Gesamtgewicht Nickel und einen Oberflächen-gewichteten mittleren Durchmesser D[3,2] im Bereich von 1 µm bis weniger als 10 µm aufweist.

2. Teilchenförmiger Katalysator nach Anspruch 1 mit einer Nickeloberfläche von wenigstens 110 m² pro Gramm Gesamtgewicht Nickel.

3. Teilchenförmiger Nickel/Übergangsaluminiumoxid-Katalysator nach entweder Anspruch 1 oder Anspruch 2, der 5 bis 55 Gew.-% des Gesamtgewichts Nickel enthält, eine Nickeloberfläche von wenigstens 130 m² pro Gramm Gesamtgewicht Nickel und einen Oberflächen-gewichteten mittleren Durchmesser D[3,2] im Bereich von 1 µm bis weniger als 10 µm aufweist.

4. Teilchenförmiger Katalysator nach Anspruch 3 mit einem Gesamt-Nickelgehalt im Bereich von 20 bis 35 Gew.-%.

5. Teilchenförmiger Katalysator nach Anspruch 3 oder Anspruch 4 mit einem mittleren Porendurchmesser von mehr als 10 nm.

6. Teilchenförmiger Nickel/Übergangsaluminiumoxid-Katalysator nach Anspruch 1, der 20 bis 75 Gew.-% des Gesamtgewichts Nickel enthält, eine Nickeloberfläche von wenigstens 80 m² pro Gramm Gesamtgewicht Nickel, einen Oberflächen-gewichteten mittleren Durchmesser D[3,2] im Bereich von 1 µm bis weniger als 10 µm und einen mittleren Porendurchmesser von mehr als 15 nm aufweist.

7. Teilchenförmiger Katalysator nach Anspruch 6 mit einer Nickeloberfläche von mehr als 110 m² pro Gramm Gesamtgewicht Nickel.

8. Teilchenförmiger Nickel/Übergangsaluminiumoxid-Katalysator nach Anspruch 1, der 20 bis 75 Gew.-% des Gesamtgewichts Nickel enthält, eine Nickeloberfläche von wenigstens 110 m² pro Gramm Gesamtgewicht Nickel aufweist, und wobei die Teilchen einen Oberflächen-gewichteten mittleren Durchmesser D[3,2] im Bereich von 1 µm bis weniger als 10 µm und einen mittleren Porendurchmesser von mehr als 10 nm aufweisen.

9. Teilchenförmiger Katalysator nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8 mit einem Gesamt-Nickelgehalt von weniger als 70 Gew.-%.

10. Vorläufer für einen teilchenförmigen Katalysator, der Teilchen eines Übergangsaluminiumoxids mit einem Oberflächen-gewichteten mittleren Durchmesser $D[3,2]$ im Bereich von $1\ \mu\text{m}$ bis $10\ \mu\text{m}$ und eine reduzierbare Nickelverbindung in einer solchen Menge aufweist, dass 5 bis 75 Gew.-% des Gesamtgewichts an Nickel bereitgestellt werden, und der dann, wenn er mit Wasserstoff bei einer Temperatur im Bereich von 250 bis 450°C reduziert wird, einen teilchenförmigen Nickel/Übergangsaluminiumoxid-Katalysator liefert, wie er in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9 beansprucht wird.

11. Vorläufer für einen teilchenförmigen Katalysator nach Anspruch 10, wobei die reduzierbare Nickelverbindung in einer Menge vorhanden ist, dass sie 20 bis 75 Gew.-% des Gesamtgewichts Nickel liefert, und der einen mittleren Porendurchmesser von mehr als $10\ \text{nm}$ aufweist.

12. Vorläufer für einen teilchenförmigen Katalysator nach Anspruch 10, wobei die reduzierbare Nickelverbindung in einer Menge vorhanden ist, dass sie 5 bis 55 Gew.-% des Gesamtgewichts Nickel liefert, und der dann, wenn er mit Wasserstoff bei einer Temperatur im Bereich von 250 bis 450°C reduziert wird, einen teilchenförmigen Katalysator mit einer Nickeloberfläche von wenigstens $130\ \text{m}^2$ pro Gramm Gesamtgewicht Nickel liefert.

13. Verfahren zur Herstellung eines Nickel/Aluminiumoxid-Katalysators, der 5 bis 75 Gew.-% des Gesamtgewichts Nickel enthält, das das Aufschlännen eines Übergangsaluminiumoxid-Pulvers mit einem Oberflächen-gewichteten mittleren Durchmesser $D[3,2]$ im Bereich von $1\ \mu\text{m}$ bis $10\ \mu\text{m}$ mit einer wässrigen Lösung eines Nickel-Ammin-Komplexes, das Erhitzen der Aufschlämmung, um eine Zersetzung des Nickel-Ammin-Komplexes und eine Abscheidung einer unlöslichen Nickelverbindung zu bewirken, das Abfiltrieren des festen Rückstands von dem wässrigen Medium, das Trocknen und gegebenenfalls nach einem Kalzinieren des festen Rückstands das Reduzieren des festen Rückstands umfasst.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei das Aluminiumoxidpulver einen mittleren Porendurchmesser von wenigstens $12\ \text{nm}$ aufweist.

15. Verfahren nach Anspruch 13 oder Anspruch 14, wobei das Übergangsaluminiumoxid ein Delta-Aluminiumoxid ist.

16. Konzentrat, das 10 bis 25 Gew.-% Nickel enthält, das einen teilchenförmigen Katalysator nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9 oder einen Katalysatorvorläufer nach irgendeinem der Ansprüche 10 bis 12 oder einen teilchenförmigen Katalysator, der nach einem Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 13 bis 15 hergestellt ist, in einem Träger dispergiert enthält.

17. Verwendung eines teilchenförmigen Katalysators nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 9, oder eines Katalysators, der nach einem Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 13 bis 15 hergestellt wurde, oder eines Katalysatorvorläufers nach irgendeinem der Ansprüche 10 bis 12 oder eines Konzentrats nach Anspruch 16 zur Hydrierung.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen