

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. April 2002 (18.04.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/30851 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07B 35/02**,
B01J 35/04, 37/02, 23/40

(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Gunter**; Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Ise, nbruck Theodor-Heuss-An-
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/11649

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Oktober 2001 (09.10.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 50 709.3 13. Oktober 2000 (13.10.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BÖTTCHER, Arnd**
[DE/DE]; Siebenpfeifferstrasse 15, 67227 Frankenthal
(DE). **HENKELMANN, Jochem** [DE/DE]; Basser-
mannstrasse 25, 68165 Mannheim (DE). **HAAKE,**
Mathias [DE/DE]; R 4,3, 68161 Mannheim (DE).
KAIBEL, Gerd [DE/DE]; Robert-Bosch-Strasse 4, 68623
Lampertheim (DE).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE HYDROGENATION OF UNSUBSTITUTED OR ALKYL SUBSTITUTED AROMATICS US-
ING A CATALYST WITH A STRUCTURED OR MONOLITHIC SUPPORT

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HYDRIERUNG VON UNSUBSTITUIERTEN ODER ALKYL SUBSTITUIERTEN ARO-
MATEN UNTER VERWENDUNG EINES KATALYSATORS MIT EINEM STRUKTURIERTEN ODER MONOLITHISCHEN
TRÄGER

(57) Abstract: The invention relates to a method for the hydrogenation of unsubstituted or at least monoalkyl substituted uni- or
poly-nuclear aromatics by means of bringing the above at least one aromatic into contact with a gas containing hydrogen, in the
presence of a catalyst comprising at least one metal of sub-group VIII of the periodic system as active metal, supported on a structured
or monolithic support.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrierung eines unsubstituierten oder mit mindes-
tens einer Alkylgruppe substituierten ein- oder mehrkernigen Aromaten durch Inkontaktbringen des mindestens einen Aromaten mit
einem Wasserstoff enthaltenden Gas in Gegenwart eines Katalysators, der als Aktivmetall mindestens ein Metall der VIII. Neben-
gruppe des Periodensystems, aufgebracht auf einen strukturierten oder monolithischen Träger, aufweist.



WO 02/30851 A2

5

Verfahren zur Hydrierung von unsubstituierten oder alkylsubstituierten Aromaten unter Verwendung eines Katalysators mit einem strukturierten oder monolithischen Träger

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrierung von gegebenenfalls mit mindestens einer Alkylgruppe substituierten ein- oder mehrkernigen Aromaten zu den entsprechenden Cycloaliphaten, insbesondere von Benzol zu Cyclohexan, durch Inkontaktbringen des Aromaten mit einem Wasserstoff
15 enthaltenden Gas in Gegenwart eines Katalysators, der als Aktivmetall mindestens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems, aufgebracht auf einen strukturierten oder monolithischen Träger, aufweist.

Es existieren zahlreiche Verfahren zur Hydrierung von beispielsweise Benzol zu
20 Cyclohexan. Diese Hydrierungen werden überwiegend an partikelförmigen Nickel- und Platinkatalysatoren in der Gas- oder Flüssigphase durchgeführt (s.u.a. US 3 597 489 bzw. GB 1 444 499 bzw. GB 992 104). Typischerweise wird dabei zunächst in einem Hauptreaktor der größte Teil des Benzols zu Cyclohexan hydriert und anschließend in einem oder mehreren Nachreaktoren die Umsetzung
25 zu Cyclohexan komplettiert.

Die stark exotherme Hydrierreaktion erfordert eine sorgfältige Druck-, Temperatur- und Verweilzeitkontrolle, um einen vollständigen Umsatz bei einer hohen Selektivität zu erreichen. Insbesondere muß eine signifikante Bildung von
30 Methylcyclopentan unterdrückt werden, die bevorzugt bei höheren Temperaturen abläuft. Typische Cyclohexan-Spezifikationen fordern einen Benzol-Restgehalt < 100 ppm und einen Methylcyclopentan-Gehalt < 200 ppm. Auch der Gehalt an

n-Paraffinen (n-Hexan, n-Pentan u.a.) ist kritisch. Diese unerwünschten Verbindungen entstehen ebenfalls bevorzugt bei höheren Hydriertemperaturen und lassen sich ebenso wie Methylcyclopentan nur durch aufwendige Trennoperationen vom produzierten Cyclohexan abtrennen. Die Trennung kann
5 beispielsweise durch Extraktion, Rektifikation oder durch Verwendung von Molekularsieben, wie in der GB 1 341 057 beschrieben, erfolgen. Auch der zur Hydrierung eingesetzte Katalysator hat einen starken Einfluß auf das Ausmaß der unerwünschten Methylcyclopentan - Bildung.

10 Vor diesem Hintergrund ist es erstrebenswert, die Hydrierung möglichst bei geringen Temperaturen durchzuführen. Dies ist jedoch dadurch limitiert, daß in Abhängigkeit von der Art des verwendeten Hydrierkatalysators erst ab höheren Temperaturen eine genügend hohe Hydrieraktivität des Katalysators erreicht wird, die ausreicht, wirtschaftliche Raum- Zeit-Ausbeuten zu erhalten.

15 Die für die Benzolhydrierung eingesetzten Nickel- und Platinkatalysatoren weisen eine Reihe von Nachteilen auf. Nickelkatalysatoren sind sehr empfindlich gegenüber schwefelhaltigen Verunreinigungen im Benzol, so daß man entweder sehr reines Benzol zur Hydrierung einsetzen muß oder, wie in der GB 1 104 275
20 beschrieben, im Hauptreaktor einen Platinkatalysator einsetzt, der einen höheren Schwefelgehalt toleriert und so den Nachreaktor, der mit einem Nickelkatalysator gefüllt ist, schützt. Eine andere Möglichkeit besteht in der Dotierung des Katalysators mit Rhenium (GB 1 155 539) oder in der Herstellung des Katalysators unter Verwendung von Ionenaustauschern (GB 1 144 499). Die
25 Herstellung derartiger Katalysatoren ist jedoch aufwendig und teuer. Auch an Raney-Nickel kann die Hydrierung durchgeführt werden (US 3 202 723); von Nachteil ist jedoch die leichte Brennbarkeit dieses Katalysators. Auch homogene Nickelkatalysatoren können zur Hydrierung eingesetzt werden (EP 0 668 257). Diese Katalysatoren sind jedoch sehr wasserempfindlich, so daß das eingesetzte
30 Benzol vor der Hydrierung zunächst in einer Trocknungskolonie auf einen

Restwassergehalt < 1 ppm getrocknet werden muß. Ein weiterer Nachteil des Homogen-Katalysators ist, daß dieser nicht regeneriert werden kann.

Platinkatalysatoren weisen weniger Nachteile als Nickelkatalysatoren auf, sind jedoch viel teurer in ihrer Herstellung. Sowohl bei der Verwendung von Platin- als auch von Nickelkatalysatoren sind sehr hohe Hydriertemperaturen notwendig, was zu einer signifikanten Bildung unerwünschter Nebenprodukte führen kann.

An Ruthenium-Katalysatoren wird die Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan technisch nicht ausgeübt, in der Patentliteratur finden sich jedoch Hinweise auf die Verwendung von rutheniumhaltigen Katalysatoren für diese Anwendung.

Gemäß SU 319 582 werden Ru-Suspensionskatalysatoren, die mit Pd, Pt oder Rh dotiert sind, zur Herstellung von Cyclohexan aus Benzol eingesetzt. Die Katalysatoren sind jedoch durch die Verwendung von Pd, Pt oder Rh sehr teuer. Ferner ist bei Suspensionskatalysatoren die Aufarbeitung und Wiedergewinnung des Katalysators aufwendig und teuer.

Gemäß SU 403 658 wird ein Cr dotierter Ru-Katalysator zur Herstellung von Cyclohexan eingesetzt. Die Aktivmetalle sind auf einem Al_2O_3 -Granulat geträgert. Die Hydrierung erfolgt bei Temperaturen von 160 bis 180 °C. Hierbei wird eine signifikante Menge unerwünschter Nebenprodukte generiert

In der US 3 917 540 werden Al_2O_3 -geträgerte Katalysatoren zur Herstellung von Cyclohexan offenbart. Diese enthalten als Aktivmetall ein Edelmetall aus der VIII. Nebengruppe des Periodensystems, weiterhin ein Alkalimetall sowie Technetium oder Rhenium. Die Al_2O_3 -Träger liegen in Form von Kugeln, Granulaten oder ähnlichem vor. Nachteil derartiger Katalysatoren ist, daß lediglich eine Selektivität von 99,5 % erreicht wird.

In der US 3 244 644 werden schließlich auf η - Al_2O_3 geträgerte Ruthenium-Hydrierkatalysatoren beschrieben, die sich auch zur Hydrierung von Benzol eignen sollen. Die Katalysatoren sind in Partikeln von maximal $\frac{1}{4}$ inch geformt und weisen mindestens 5 % Aktivmetall auf; die Herstellung von η - Al_2O_3 ist
5 aufwendig und teuer.

Im Stand der Technik sind neben den vorstehend beschriebenen partikelförmigen Katalysatoren oder Suspensions-Katalysatoren monolithische Trägerkatalysatoren in Form von geordneten Packungen mit katalytisch aktiven Schichten bekannt, die
10 für Hydrierreaktionen eingesetzt werden können.

In der EP 0 564 830 B1 wird beispielsweise ein monolithischer Trägerkatalysator beschrieben, der als Aktivkomponenten Elemente der VIII. Gruppe des Periodensystems aufweisen kann.
15

Die EP 0 803 488 A2 offenbart ein Verfahren zur Umsetzung, beispielsweise Hydrierung, einer aromatischen Verbindung, die mindestens eine Hydroxylgruppe oder Aminogruppe an einem aromatischen Ring trägt, in Gegenwart eines Katalysators, der eine homogene Rutheniumverbindung umfaßt, die sich in situ
20 auf einem Träger, beispielsweise einem Monolithen, abgeschieden hat. Die Hydrierung wird bei Drücken von mehr als 50 bar und Temperaturen von vorzugsweise 150°C bis 220°C durchgeführt.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein wirtschaftliches
25 Verfahren zur Hydrierung von unsubstituierten oder mit mindestens einer Alkylgruppe substituierten ein- oder mehrkernigen Aromaten zu den entsprechenden Cycloaliphaten, insbesondere von Benzol zu Cyclohexan, bereitzustellen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch das erfindungsgemäße Verfahren zur
30 Hydrierung mindestens eines unsubstituierten oder mit mindestens einer Alkylgruppe substituierten ein- oder mehrkernigen Aromaten durch

Inkontaktbringen des mindestens einen Aromaten mit einem Wasserstoff enthaltenden Gas in Gegenwart eines Katalysators, der als Aktivmetall mindestens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems, aufgebracht auf einen strukturierten oder monolithischen Träger, aufweist.

5

Dabei wurde überraschenderweise gefunden, daß sich derartige Aromaten an Katalysatoren, die einen strukturierten oder monolithischen Träger aufweisen, auch bei, verglichen mit den Verfahren des Standes der Technik, deutlich niedrigeren Drücken und Temperaturen selektiv und mit hoher Raum-Zeit-
10 Ausbeute zu den entsprechenden Cycloaliphaten hydrieren lassen. Dies war auch deshalb sehr überraschend, da selbst für die Hydrierung von Aromaten mit polaren Substituenten, wie in der EP 0 803 488 A2 beschrieben, die eine wesentlich höhere Reaktivität aufweisen als unsubstituierte oder mit mindestens einer Alkylgruppe substituierte ein- oder mehrkernige Aromate, sehr hohe Drücke
15 und Temperaturen zur Hydrierung notwendig sind. Von daher war nicht zu erwarten, mit dem erfindungsgemäßen Verfahren derartige Aromate überhaupt in wirtschaftlicher Weise hydrieren zu können. Bei den erfindungsgemäß verwendbaren niedrigen Drücken und Temperaturen unterbleibt die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten, wie z.B. Methylcyclopentan oder anderen
20 n-Paraffinen nahezu vollständig, so daß eine aufwendige Aufreinigung des produzierten Cycloaliphaten unnötig wird, was das Verfahren sehr wirtschaftlich gestaltet.

Unter strukturierten Trägern werden im Zusammenhang mit der vorliegenden
25 Erfindung solche Träger verstanden, die eine regelmäßige flächige oder räumliche Struktur aufweisen und sich dadurch von Trägern in Partikelform, die als loses Haufwerk verwendet werden, unterscheiden. Beispiele für strukturierte Träger sind aus Fäden oder Drähten aufgebaute Träger, meist in Form von Trägerbahnen, wie Gewebe, Gestricke, Gewirke oder Filze. Strukturierte Träger können auch
30 Folien oder Bleche sein, die auch Aussparungen aufweisen können, wie Lochbleche oder Streckmetalle. Solche im wesentlichen flächigen strukturierten

Träger können zu dem Einsatzzweck zu entsprechend geformten räumlichen Strukturen, sogenannten Monolithen bzw. monolithischen Trägern, geformt werden, die ihrerseits beispielsweise als Katalysatorpackungen oder Kolonnenpackungen verwendet werden können. Packungen können aus mehreren
5 Monolithen bestehen. Es ist ebenfalls möglich, Monolithe nicht aus flächigen Trägerbahnen aufzubauen, sondern sie ohne Zwischenstufen direkt herzustellen, beispielsweise die dem Fachmann bekannten keramischen Monolithe mit Strömungskanälen.

10 Als strukturierte Träger können flächige strukturierte Träger verwendet werden, beispielsweise Gewebe, Gestricke, Gewirke, Filze, Folien, Bleche, wie Lochbleche, oder Streckmetalle. Es können jedoch auch im wesentlichen räumliche Strukturen, wie Monolithe, verwendet werden.

15 Die strukturierten Träger oder Monolithe können aus metallischen, anorganischen, organischen oder synthetischen Materialien oder Kombinationen solcher Materialien bestehen.

Beispiele für metallische Werkstoffe sind Reinmetalle wie Eisen, Kupfer, Nickel,
20 Silber, Aluminium und Titan oder Legierungen wie Stähle, etwa Nickel-, Chrom- und Molybdän-Stahl, Messing, Phosphorbronze, Monell und Neusilber.

Beispiele für keramische Werkstoffe sind Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Zirkondioxid, Cordierit und Steatit. Ferner kann Kohlenstoff eingesetzt werden.

25 Beispiele für synthetische Trägermaterialien sind beispielsweise Kunststoffe, wie Polyamide, Polyether, Polyvinyle, Polyethylen, Polypropylen, Polytetrafluorethylen, Polyketone, Polyetherketone, Polyethersulfone, Epoxidharze, Alkydharze, Harnstoff- und Melamin-Aldehydharze.

30 Ferner können Glasfasern eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden strukturierte Träger in Form von Metallgeweben, -gestricken, -gewirkt oder -filzen, Kohlefasergeweben oder -filzen oder Kunststoffgeweben oder -gestricken verwendet.

- 5 Monolithe aus Gewebepackungen sind besonders bevorzugt, da sie hohe Querschnittsbelastungen von Gas und Flüssigkeit aushalten und dabei einen nur unwesentlichen Abrieb zeigen.

- 10 Besonders bevorzugt werden metallische, strukturierte Träger oder Monolithen verwendet, die aus Edelstahl bestehen, der vorzugsweise beim Tempern unter Luft und anschließendem Abkühlen eine Aufrauung der Oberfläche zeigt. Diese Eigenschaften zeigen insbesondere Edelstähle, bei denen sich oberhalb einer spezifischen Entmischungstemperatur ein Legierungsbestandteil an der Oberfläche anreichert und in Gegenwart von Sauerstoff durch Oxidation eine fest-
- 15 haftende raue oxidische Oberflächenschicht bildet. Ein solcher Legierungsbestandteil kann beispielsweise Aluminium oder Chrom sein, aus denen sich entsprechend eine Oberflächenschicht aus Al_2O_3 oder Cr_2O_3 bildet. Beispiele für Edelstähle sind die mit den Werkstoff-Nummern (nach der deutschen Norm DIN 17007) 1.4767, 1.4401, 1.4301, 2.4610, 1.4765, 1.4847 und 1.4571. Diese Stähle
- 20 können vorzugsweise durch Tempern an der Luft bei 400 bis 1100 °C über einen Zeitraum von 1 Stunde bis zu 20 Stunden und anschließendes Abkühlenlassen auf Raumtemperatur thermisch aufgeraut werden. Ferner kann auch mechanisch und/oder thermisch aufgeraut werden.

- 25 Vor Aufbringung der Aktivmetalle und gegebenenfalls Promotoren können die strukturierten oder monolithischen Träger gegebenenfalls mit einem, zwei oder mehreren Oxiden beschichtet werden. Dies kann physikalisch, beispielsweise durch Besputtern, erfolgen. Hierbei werden in oxidierender Atmosphäre in einer dünnen Schicht Oxide wie Al_2O_3 auf den Träger aufgebracht.

Die strukturierten Träger können entweder vor oder nach dem Aufbringen der Aktivmetalle bzw. Promotoren beispielsweise mittels einer Zahnradwelle verformt oder zusammengerollt werden, um ein monolithisches Katalysatorelement zu erhalten.

5

Als Aktivmetalle können prinzipiell alle Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems eingesetzt werden. Vorzugsweise werden als Aktivmetalle Platin, Rhodium, Palladium, Cobalt, Nickel oder Ruthenium oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon eingesetzt, wobei insbesondere Ruthenium als Aktivmetall
10 verwendet wird. Besonders bevorzugt wird als Aktivmetall Ruthenium allein eingesetzt. Ein Vorteil der Verwendung des Hydriermetalls Ruthenium ist, daß hierdurch im Vergleich zu den deutlich teureren Hydriermetallen Platin, Palladium oder Rhodium erhebliche Kosten bei der Katalysatorherstellung eingespart werden können.

15

Die Katalysatoren, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, können auch Promotoren zur Dotierung des Katalysators enthalten, beispielsweise Alkali- und/oder Erdalkalimetalle, wie Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Magnesium, Calcium, Strontium und Barium; Silicium, Kohlenstoff,
20 Titan, Zirkonium, Wolfram, sowie die Lanthanoiden und Actinoiden; Münzmetalle wie Kupfer, Silber und/oder Gold, Zink, Zinn, Bismuth, Antimon, Molybdän, Wolfram und/oder andere Promotoren wie Schwefel und/oder Selen.

Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren können technisch hergestellt
25 werden durch Auftragen mindestens eines Metalls der VIII. Nebengruppe des Periodensystems und gegebenenfalls mindestens eines Promotors auf einen der vorstehend beschriebenen Träger.

Die Aufbringung der Aktivmetalle und gegebenenfalls Promotoren auf den
30 vorstehend beschriebenen Trägern kann erfolgen, indem man die Aktivmetalle im Vakuum verdampft und kontinuierlich auf den Träger kondensiert. Eine andere

Möglichkeit besteht darin, die Aktivmetalle durch Tränken mit Lösungen, welche die Aktivmetalle und gegebenenfalls Promotoren enthalten, auf den Trägern aufzubringen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Aktivmetalle und gegebenenfalls Promotoren durch chemische Methoden, wie der Chemical
5 Vapour Deposition (CVD) auf den Trägern aufzubringen.

Die so hergestellten Katalysatoren können direkt eingesetzt werden oder vor ihrem Einsatz getempert und/oder calciniert werden, und können sowohl vorreduziert als auch im nicht-reduzierten Zustand eingesetzt werden.

10

Wahlweise wird der Träger vor der Aufbringung der Aktivmetalle und gegebenenfalls Promotoren vorbehandelt. Eine Vorbehandlung ist beispielsweise vorteilhaft, wenn die Haftung der Aktivkomponenten auf dem Träger verbessert werden soll. Beispiele für eine Vorbehandlung sind die Beschichtung des Trägers
15 mit Haftvermittlern oder eine Aufräuhung mit mechanischen (etwa Schleifen, Sandstrahlen) oder thermischen Verfahren wie Erhitzen, in der Regel an Luft, Plasmaätzen oder Glimmen.

Somit betrifft die vorliegende Erfindung auch strukturierte mit einem Promotor beaufschlagte Katalysatorträger, wobei der Promotor ausgewählt wird aus Metallen der Gruppe bestehend aus Metallen der I., II. und IV. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, Metallen der I. bis IV. und VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente sowie Schwefel, Selen und Kohlenstoff, vorzugsweise strukturierte Träger. Insbesondere bevorzugte Promotoren sind: Si,
20 Ti, Zr, Mg, Ca, C, Yt, La, Ac, Pr, W, sowie Kombinationen aus zwei oder mehr davon.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung Katalysatoren, umfassend einen Träger wie oben definiert, sowie - darauf aufgebracht - ein Aktivmetall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems.
30

Im folgenden sollen die vorzugsweise verwendeten Katalysatoren 1 und 2 beschrieben werden; bezüglich allgemeiner Merkmale der Katalysatoren 1 und 2 wird auf die vorstehenden Ausführungen verwiesen.

5 Katalysator 1

Bevorzugt wird der strukturierte Träger oder Monolith, der für Katalysator 1 eingesetzt wird, vorbehandelt, beispielsweise durch vorstehend beschriebenes Tempern an der Luft (thermisches Aufrauhern) und anschließende Abkühlung.
10 Daraufhin wird der Träger vorzugsweise mit einer das Aktivmetall enthaltenden Lösung (Tränkmedium) getränkt. Nachfolgend kann, wenn es sich um einen im wesentlichen flächigen strukturierten Träger handelt, dieser zu einem monolithischen Katalysatorelement verarbeitet werden.

15 Wenn der Träger metallisch ist, beispielsweise aus Edelstahl besteht, wird dieser vorzugsweise durch Tempern an der Luft bei 400 bis 1100 °C für einen Zeitraum von 1 Stunde bis 20 Stunden und anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur thermisch aufgerauht.

20 Das Tränken des Trägers mit der Lösung kann durch Eintauchen, Spülen oder Besprühen erfolgen.

Das Tränkmedium weist vorzugsweise eine Oberflächenspannung von höchstens 50 mN/m auf. In weiter bevorzugter Form hat das Tränkmedium eine
25 Oberflächenspannung von höchstens 40 mN/m. Der Minimalwert der Oberflächenspannung ist im allgemeinen frei wählbar. In bevorzugter Form hat das Tränkmedium jedoch eine Oberflächenspannung von mindestens 10 mN/m und in besonders bevorzugter Form von mindestens 25 mN/m. Die Oberflächenspannung wird nach der dem Fachmann bekannten OECD-Ring-Methode (ISO 304, vgl. Amtsblatt der EG Nr. L 383 vom 29.12.1992, Seiten A/47
30 - A/53) gemessen.

Das Tränkmedium enthält vorzugsweise ein Lösungs- und/oder Suspensionsmittel, beispielsweise Wasser, in welchem die Aktivmetalle vorzugsweise in Form ihrer Metallsalze gelöst sind.

5

Das Tränkmedium kann wahlweise auch Promotoren zur Dotierung des Katalysators enthalten. In diesem Zusammenhang wird auf vorstehende allgemeine Ausführungen verwiesen.

- 10 Ein im Tränkmedium enthaltenes Lösungs- und/oder Suspensionsmittel wird so gewählt, daß die aufzubringenden Aktivkomponenten, Aktivmetalle, Promotoren oder ihre Vorläufer darin und/oder damit keine unerwünschten Reaktionen zeigen.

- Als Lösungs- und/oder Suspensionsmittel können die bekannten und technisch
15 gängigen Lösungsmittel verwendet werden, beispielsweise aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol, Cumol, Pentan, Hexan, Heptan, Kohlenwasserstoffschnitte wie Benzin, Ligroin, Weißöl, Alkohole, Diole, Polyole wie Methanol, Ethanol, die beiden Propanolisomeren, die vier Butanolisomeren, Glykol, Glycerin, Ether wie Diethylether, Di-n-
20 butylether, Methyl-tert.-butylether, Ethyl-tert.-butylether, Methyl-tert.-amylether, Ethyl-tert.-amylether, Diphenylether, Ethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldimethylether, Triethylenglykoldimethylether, oder Wasser. Die verwendeten organischen Lösungs- oder Suspensionsmittel können auch substituiert sein, beispielsweise mit Halogenen, wie Chlorbenzol, oder mit
25 Nitrogruppen, wie Nitrobenzol. Die Lösungs- oder Suspensionsmittel werden einzeln oder im Gemisch verwendet.

- Das Tränkmedium kann darüber hinaus, falls nötig, Hilfsstoffe enthalten. Beispielsweise enthält das Tränkmedium sauer oder basisch reagierende
30 Verbindungen oder Puffer, wenn dies zur Stabilisierung oder Löslichkeit

mindestens einer ihrer Aktivkomponenten oder deren Vorläufer erforderlich oder vorteilhaft ist.

Bevorzugt werden lösliche Salz der Aktivkomponenten in einem Lösungsmittel
5 vollständig gelöst. Vorteilhafterweise wird eine wäßrige Lösung von Aktivkomponenten verwendet.

Wenn die Aktivmasse aus Metallen besteht, wird in besonders bevorzugter Weise entweder eine wäßrige, salpetersaure Lösung der Nitrate der Metalle oder eine
10 wäßrige, ammoniakalische Lösung von Aminkomplexen der Metalle verwendet. Wenn die Aktivkomponenten aus amorphen Metalloxiden bestehen, wird in bevorzugter Weise ein wäßriges Sol des Oxids, das wahlweise stabilisiert ist, verwendet.

15 Die Oberflächenspannung des Tränkmediums kann durch geeignete oberflächenaktive Stoffe wie anionische oder nichtanionische Tenside eingestellt werden. Der getränkte Träger wird im Regelfall nach der Tränkung bei Temperaturen von 100 bis etwa 120 °C getrocknet und wahlweise bei Temperaturen von 120 bis 650 °C, vorzugsweise von 120 bis 400 °C calciniert.

20

Ein im wesentlichen flächig strukturierter Träger kann nach der thermischen Behandlung zu einem dem Einsatzzweck entsprechend geformten räumlichen Gebilde verformt werden. Die Verformung kann beispielsweise durch Arbeitsschritte wie Zuschneiden, Wellen der Bahnen, Anordnen oder Fixieren der
25 gewellten Bahnen in Form eines Monolithen mit parallelen oder kreuzweisen Kanälen erfolgen. Die Verformung zum Monolithen wird wahlweise vor der Tränkung, der Trocknung, der thermischen Behandlung oder der chemischen Behandlung durchgeführt.

Weitere Details bezüglich Katalysator 1 und seiner Herstellung sind der DE-A 198 27 385.1 zu entnehmen, deren diesbezüglicher Inhalt durch Bezugnahme vollständig in die vorliegende Anmeldung einbezogen wird.

5

Katalysator 2

Der strukturierte Träger oder Monolith, der für Katalysator 2 verwendet wird, wird vorzugsweise vorbehandelt, beispielsweise durch Tempern an der Luft und
10 anschließendes Abkühlen. Nachfolgend wird der Träger bevorzugt mit mindestens einem Aktivmetall im Vakuum beschichtet. Anschließend kann, wenn es sich um einen im wesentlichen flächig ausgebildeten strukturierten Träger handelt, dieser zu einem monolithischen Katalysatorelement verarbeitet werden.

15 Vorzugsweise werden neben dem oder den Aktivmetallen im Vakuum auch Promotoren zur Dotierung des Katalysators auf das Trägermaterial aufgebracht. Bezüglich möglicher Promotoren wird auf die vorstehenden allgemeinen Ausführungen verwiesen.

20 Das Trägermaterial besteht vorzugsweise aus Metall, besonders bevorzugt aus Edelstahl, weiter bevorzugt Edelstähle der hierin weiter vorne genannten Nummern. Die Vorbehandlung des Trägers erfolgt bevorzugt durch Tempern des Metallträgers bei Temperaturen von 600 bis 1100 °C, vorzugsweise bei 800 bis 1000 °C, 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 Stunden an der Luft. Anschließend wird
25 der Träger abgekühlt.

Die aktiven Komponenten (Aktivmetalle und Promotoren) können durch Aufdampfen und Aufputtern auf den Träger aufgebracht werden. Dazu wird der Träger im Vakuum bei einem Druck von 10^{-3} bis 10^{-8} mbar, vorzugsweise mittels
30 einer Verdampfungseinrichtung, z.B. Elektronenstrahlverdampfung oder Sputtereinrichtung mit den Aktivkomponenten gleichzeitig oder nacheinander in

diskontinuierlicher oder kontinuierlicher Fahrweise beschichtet. Zur Formierung des Katalysators kann eine Temperung unter Inertgas oder Luft nachgeschaltet werden.

- 5 Das Aufbringen der Aktivkomponenten kann in mehreren Schichten erfolgen. Der so erhaltene Katalysator kann zu einem Monolithen weiterverarbeitet werden. Diesbezüglich wird u.a. auf die Ausführungen zu Katalysator 1 verwiesen. Vorzugsweise wird der Katalysator verarbeitet, indem das Katalysatorgewebe bzw. die Katalysatorfolie mittels einer Zahnradwalze verformt wird (gewellt,
10 gesickt) und glattes und gewelltes Gewebe zu einem zylinderförmigen Monolithen mit gleichartigen senkrechten Kanälen zusammengerollt wird.

- Weitere Details bezüglich Katalysator 2 und seiner Herstellung sind der EP 0 564 830 zu entnehmen, deren diesbezüglicher Inhalt durch Bezugnahme
15 vollständig in die vorliegende Anmeldung einbezogen wird.

Verfahrensführung

- Innerhalb des erfindungsgemäßen Verfahrens können prinzipiell alle ein- oder
20 mehrkernigen Aromaten, die entweder unsubstituiert sind oder eine oder mehrere Alkylgruppen aufweisen, einzeln oder als Gemische aus zwei oder mehr davon, vorzugsweise einzeln eingesetzt werden. Die Länge der Alkylgruppe unterliegt dabei auch keinerlei besonderen Beschränkungen, im allgemeinen handelt es sich jedoch um C₁- bis C₃₀-, vorzugsweise C₁- bis C₁₈-, insbesondere C₁- bis C₄-
25 Alkylgruppen. Im einzelnen sind als Edukte für das vorliegende Verfahren insbesondere die folgenden Aromaten zu nennen: Benzol, Toluol, Xylol, Cumol, Diphenylmethan, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexabenzole, Triphenylmethan, alkylsubstituierte Naphthaline, Naphthalin, alkylsubstituierte Anthracene, Anthracen, alkylsubstituierte Tetraline und Tetralin. Vorzugsweise wird im
30 Rahmen der vorliegenden Verfahren Benzol zu Cyclohexan umgesetzt.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Hydrierung bevorzugt bei einer Temperatur von ungefähr 50 bis 200 °C, besonders bevorzugt ungefähr 70 bis 160 °C, insbesondere zwischen 80 bis 100 °C durchgeführt. Dabei können die niedrigsten Temperaturen vor allem bei Verwendung von Ruthenium als Aktivmetall gefahren werden. Das erfindungsgemäße Hydrierverfahren wird
5 bevorzugt bei Drücken von kleiner als 50 bar, beispielsweise 1 bis 49 bar besonders bevorzugt bei Drücken von 2 bis 10 bar und insbesondere bei Drücken zwischen 5 und 10 bar durchgeführt. Durch die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendbaren niedrigen Drücke und Temperaturen unterbleibt die
10 Bildung von unerwünschten Nebenprodukten, wie z.B. Methylcyclopentan oder anderen n-Paraffinen nahezu vollständig, so daß eine aufwendige Aufreinigung des produzierten Cycloaliphaten unnötig wird, was das Verfahren sehr wirtschaftlich gestaltet. Trotz niedriger Temperaturen und Drücke können die aromatischen Verbindungen in wirtschaftlicher Weise selektiv und mit hoher
15 Raum-Zeit-Ausbeute zu den entsprechenden Cycloaliphaten hydriert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl in der Gasphase als auch in der Flüssigphase durchgeführt werden, wobei letzteres bevorzugt ist.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden, wobei die kontinuierliche Verfahrensführung bevorzugt ist.

Das Verfahren wird vorzugsweise in einem rohrförmigen Reaktor, beispielsweise einer Kolonne, mit Produktrückführung und Kreisgas durchgeführt. Eine
25 kontinuierliche Sumpffahrweise ist weiter bevorzugt.

Vorzugsweise wird die erfindungsgemäße Hydrierung der Aromaten derart durchgeführt, daß das Wasserstoff enthaltende Gas im Gegenstrom zu dem oder den flüssigen Aromaten in einer Kolonne geführt wird, die mit einem der vorstehend beschriebenen Katalysatoren bestückt ist. Hierbei kann die flüssige Phase
30 von oben nach unten durch die Kolonne geführt werden und die gasförmige Phase

von unten nach oben. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird die Hydrierung vorzugsweise kontinuierlich, insbesondere im Gegenstrom, durchgeführt. Vorzugsweise wird die Hydrierung zwei- oder mehrstufig durchgeführt. Der in dieser Anmeldung beschriebene Katalysator wird hierbei in
5 mindestens einer Stufe eingesetzt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Hydrierung kontinuierlich in einem oder mehreren hintereinander geschalteten Reaktoren durchgeführt.

10

Bei kontinuierlicher Prozeßführung beträgt die Menge der zur Hydrierung vorgesehenen Verbindung vorzugsweise ungefähr 0,05 bis ungefähr 3 kg/l Katalysator pro Stunde, weiter bevorzugt ungefähr 0,2 bis ungefähr 2 kg/l Katalysator pro Stunde.

- 15

Die Hydrierung kann bei geringer Querschnittsbelastung in Rieselfahrweise, vorzugsweise in Sumpffahrweise mit hoher Querschnittsbelastung durchgeführt werden. Die Querschnittsbelastungen für die flüssige und gasförmige Phase liegen vorzugsweise bei 150 bis 600 m³/(m²·h) bezogen auf den freien
20 Reaktorquerschnitt, besonders bevorzugt bei 200 bis 300 m³/(m²·h). Der holdup des Gases beträgt vorzugsweise 0,5, wobei der holdup des Gases hierbei definiert ist als der Quotient aus dem Volumen an Gas im Zähler und der Summe aus Volumen an Gas und Volumen an Flüssigkeit im Nenner. Der Druckverlust beträgt vorzugsweise 0,1 bis 1,0, besonders bevorzugt 0,15 bis 0,3 bar, jeweils pro
25 m Kolonnenhöhe.

Als Hydriergase können beliebige Gase verwendet werden, die freien Wasserstoff enthalten und keine schädlichen Mengen an Katalysatorgiften, wie beispielsweise CO, aufweisen. Beispielsweise können Reformierabgase verwendet werden.
30 Vorzugsweise wird reiner Wasserstoff als Hydriergas verwendet.

Die erfindungsgemäße Hydrierung kann in Ab- oder Anwesenheit eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels durchgeführt werden, d.h. es ist nicht erforderlich, die Hydrierung in Lösung durchzuführen.

- 5 Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel kann jedes geeignete Lösungs- oder Verdünnungsmittel eingesetzt werden. Die Auswahl ist dabei nicht kritisch, solange das eingesetzte Lösungs- oder Verdünnungsmittel in der Lage ist, mit dem zu hydrierenden Aromaten eine homogene Lösung zu bilden.
- 10 Die Menge des eingesetzten Lösungs- oder Verdünnungsmittels ist nicht in besonderer Weise beschränkt und kann je nach Bedarf frei gewählt werden, wobei jedoch solche Mengen bevorzugt sind, die zu einer 10 bis 70 gew.-%igen Lösung des zur Hydrierung vorgesehenen Aromaten führen.
- 15 Bei Verwendung eines Lösungsmittels wird im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens das bei der Hydrierung gebildete Produkt, also der oder die jeweiligen Cycloaliphaten als bevorzugtes Lösungsmittel eingesetzt, gegebenenfalls neben anderen Lösungs- oder Verdünnungsmitteln. In diesem Fall kann ein Teil des im Verfahren gebildeten Produkts dem noch zu hydrierenden Aromaten beigemischt
20 werden. Bezogen auf das Gewicht des zur Hydrierung vorgesehenen Aromaten wird vorzugsweise die 1- bis 30-fache, besonders bevorzugt die 5- bis 20-fache, insbesondere die 5- bis 10-fache Menge an Produkt als Lösungs- oder Verdünnungsmittel zugemischt.
- 25 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird vorzugsweise Benzol bei einer Temperatur von 80 bis 100 °C umgesetzt, wobei als Aktivmetall Ruthenium allein verwendet wird. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, welche sich als besonders vorteilhaft herausstellte, sieht vor, die Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan in Flüssigphase in Sumpffahrweise mit
30 Produktrückführung und Kreisgas mit einer Querschnittsbelastung von 200 bis 300 m³/(m²·h) bei Temperaturen von 50°C bis 160°C und Drücken von 1 bis 100

bar an einem reinen Ruthenium-Monolithkatalysator durchzuführen. Zu den bevorzugten Druck- und Temperaturbereichen wird auf vorstehende Ausführungen verwiesen.

5 Das vorliegende, erfindungsgemäße Verfahren weist zahlreiche Vorteile gegenüber den Verfahren des Standes der Technik auf. Die Aromaten können bei deutlich niedrigeren Drücken und Temperaturen als im Stand der Technik beschrieben, selektiv und mit hoher Raum-Zeit-Ausbeute zu den entsprechenden Cycloaliphaten hydriert werden. Selbst bei niedrigen Drücken und Temperaturen
10 weisen die Katalysatoren eine hohe Aktivität auf. Die Cycloaliphaten werden in hochreiner Form erhalten, was aufwendige Abtrennverfahren unnötig macht. Die Bildung von beispielsweise unerwünschtem Methylcyclopentan bei der Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan oder anderen n-Paraffinen unterbleibt nahezu vollständig, so daß eine Aufreinigung der produzierten Cycloaliphaten
15 unnötig wird. Es können selbst bei geringen Drücken Cycloaliphaten mit hoher Raum-Zeit-Ausbeute erhalten werden. Die Hydrierung kann des weiteren ohne den Zusatz von Hilfschemikalien mit ausgezeichneter Selektivität durchgeführt werden.

20 Die Erfindung soll nun anhand der folgenden Beispiele auch unter Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnung näher erläutert werden. Die Zeichnung zeigt in

Fig. 1 eine schematische Zeichnung einer bevorzugten Verfahrensführung gemäß der vorliegenden Erfindung.

25

Gemäß Fig. 1 kann das erfindungsgemäße Verfahren in einem rohrförmigen Reaktor 1, beispielsweise einer Kolonne, mit Produktrückführung und Kreisgas durchgeführt werden. Fig. 1 zeigt eine kontinuierliche Sumpffahrweise unter
30 Verwendung einer gepackten Blasensäule. In dem Reaktor 1 befindet sich ein monolithischer Katalysator 2 als Festbett. Feed wird über den Zulauf 3 zusammen

mit Kreislaufflüssigkeit über die Leitung 4 als Treibstrahl in eine Mischdüse 5 gefahren, in der Frischwasserstoff über die Leitung 6 und Kreisgas über die Leitung 7 zugemischt werden. Am oberen Ende des Reaktors 1 tritt das zweiphasige Gas/Flüssigkeitsgemisch 8 aus, das in einem
5 Gasflüssigkeitsabscheider 9 getrennt wird. Aus dem Gasstrom 10 wird ein Teilgasstrom 11 ausgeschleust. Der Kreisgasstrom 7 wird über einen Verdichter 12 in die Mischdüse 5 zurückgeführt. Dieser Verdichter 12 kann gegebenenfalls entfallen, wenn die Kreisflüssigkeit 4, die über die Pumpe 13 geführt wird, mit ausreichend hohem Druck bereitgestellt werden kann und die Mischdüse 5 als
10 Treibstrahlverdichter ausgeführt wird. Aus der Kreisflüssigkeit 4 wird ein Teilstrom 14 als Produktstrom entnommen. Das Volumenverhältnis von Kreislaufflüssigkeit 5 zum Produktstrom 14 beträgt 90:1 bis 500:1, bevorzugt 150:1 bis 250:1. Der Wärmeaustausch wird über den Wärmetauscher 15 geregelt. Die Dimensionierung des Rohrreaktors 1 ist bezogen auf den Durchmesser so
15 ausgeführt, daß sich für die Flüssigkeit eine Leerrohrgeschwindigkeit von 100 bis 1000 m/h ergibt.

Herstellungsbeispiele für Katalysatoren

20

Herstellungsbeispiel 1

Dieser Monolith-Katalysator wurde aus einem mit $0,455 \text{ g Ru/m}^2$ beschichteten V2A-Gewebeband, Werkstoff-Nr. 1.4301, welches zuvor 3 Stunden bei 800°C an
25 der Luft geglüht worden war, hergestellt. Dieses Gewebeband war durch Tränken mit einer Rutheniummetall-Salzlösung beschichtet worden. Anschließend wurde das beschichtete Gewebe 1 Stunde bei 200°C getempert. Es wurden 51 cm des 20 cm breiten Katalysatorgewebebandes mit einer Zahnradwalze, Modul 1,0 mm, gewellt und mit einem 47 cm langen glatten Katalysatorgewebeband aufgerollt, so
30 daß ein Monolith mit senkrechten Kanälen und einem Durchmesser von 2,7 cm gebildet wurde (Katalysator A).

Herstellungsbeispiel 2

5

Dieser Monolith-Katalysator wurde aus einem mit $0,432 \text{ g Ru/m}^2$ beschichteten V2A-Gewebeband, Werkstoff-Nr. 1.4301 hergestellt. Das Gewebeband wurde 3 Stunden bei 800°C an der Luft geglüht und danach mit 2000 \AA Silicium bedampft. Anschließend wurde das mit Silicium bedampfte Gewebeband bei 10 650°C getempert. Dieses Gewebeband wurde durch Tränken mit einer Rutheniummetall-Salzlösung nachfolgend mit insgesamt $0,432 \text{ g Ru/m}^2$ beschichtet. Anschließend wurde das beschichtete Gewebeband 1 Stunde bei 200°C getempert. Es wurden 51 cm des 20 cm breiten Katalysatorgewebebandes mit einer Zahnradwalze, Modul 1,0 mm, gewellt und mit einem 47 cm langen glatten 15 Katalysatorgewebeband aufgerollt, so daß ein Monolith mit senkrechten Kanälen und einem Durchmesser von 2,7 cm gebildet wurde (Katalysator B).

Verfahrensbeispiele

20

Verfahrensbeispiel 1

In einem beheizbaren Doppelmantel-Rohrreaktor wurden drei Ruthenium-Monolith-Katalysatoren A mit einem Gesamtvolumen von 343 cm^3 eingebaut. 25 Danach wurde die Apparatur mit N_2 gespült und dann N_2 durch H_2 ersetzt und der Katalysator 1 Stunde bei 80°C reduziert. Anschließend wurde abgekühlt und der Kreislauf der Anlage mit Benzol beschickt. Hydriert wurde bei 100°C , 8 bar sowie einer Querschnittsbelastung für Flüssigkeit und Gas von $200 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ gemäß der in Fig. 1 gezeigten Verfahrensführung.

30

Die GC-Analysen des Reaktionsprodukts zeigten bei einem quantitativen Umsatz an Benzol eine Ausbeute von 99,99 %. Die Raum-Zeit-Ausbeute betrug 0,928 kg/(l · h). Methylcyclopentan konnte nicht nachgewiesen werden.

5 Verfahrensbeispiel 2

In einem beheizbaren Doppelmantel-Rohrreaktor wurden drei Ruthenium-Monolith-Katalysatoren B mit einem Gesamtvolumen von 343 cm³ eingebaut. Danach wurde die Apparatur mit N₂ gespült und der Katalysator nicht vorreduziert.

10 Anschließend wurde der Kreislauf der Anlage mit Benzol beschickt und Wasserstoff aufgepreßt. Hydriert wurde bei 100 °C, 8 bar sowie einer Querschnittsbelastung für Flüssigkeit und Gas von 200 m³/(m² · h) gemäß der in Fig. 1 gezeigten Verfahrensführung.

15 Die GC-Analysen des Reaktionsprodukts zeigten bei einem quantitativen Umsatz an Benzol eine Ausbeute von 99,99 %. Die Raum-Zeit-Ausbeute betrug 0,802 kg/(l · h). Methylcyclopentan konnte nicht nachgewiesen werden.

5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Hydrierung mindestens eines unsubstituierten oder mit mindestens einer Alkylgruppe substituierten ein- oder mehrkernigen Aromaten durch Inkontaktbringen des mindestens einen Aromaten mit einem Wasserstoff enthaltenden Gas in Gegenwart eines Katalysators, der als Aktivmetall mindestens ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems, aufgebracht auf einen strukturierten oder monolithischen Träger, aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Hydrierung bei Drücken von kleiner als 50 bar, vorzugsweise bei Drücken zwischen 5 und 10 bar, durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei welchem der strukturierte Träger ausgewählt wird unter Geweben, Gestriicken, Gewirken, Filzen, Folien, Blechen oder Streckmetallen.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei welchem der Träger aus metallischen, anorganischen, organischen oder synthetischen Materialien oder Kombinationen solcher Materialien besteht.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei welchem als Aktivmetall Ruthenium allein verwendet wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei welchem ein Trägerkatalysator verwendet wird, der durch Tempern des strukturierten

Trägers oder Monolithen an der Luft und Abkühlen, anschließend
Tränken mit einer das mindestens eine Aktivmetall enthaltenden Lösung
und gegebenenfalls Verarbeiten zu einem monolithischen
Katalysatorelement, erhältlich ist.

5

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei welchem ein
Trägerkatalysator verwendet wird, der durch Tempern des strukturierten
Trägers oder Monolithen an der Luft und Abkühlen, anschließend
Beschichten desselben mit dem mindestens einen Aktivmetall im Vakuum
10 und gegebenenfalls Verarbeiten zu einem monolithischen
Katalysatorelement, erhältlich ist.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei welchem
Benzol zu Cyclohexan oder Anilin zu Cyclohexylamin hydriert wird.

15

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei welchem die
Hydrierung bei einer Temperatur von 70 bis 160 C durchgeführt wird.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei welchem
Benzol bei einer Temperatur von 80 bis 100 C hydriert wird und als
20 Aktivmetall Ruthenium alleine verwendet wird.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei welchem die
Hydrierung kontinuierlich und im Gegenstrom, durchgeführt wird.

25

12. Strukturiertes mit einem Promotor beaufschlagtes Katalysatorträger, wobei
der Promotor ausgewählt wird aus Metallen der I., II., IV. Hauptgruppe
des Periodensystems der Elemente, Metallen der I. bis IV. und VI.
Nebengruppe des Periodensystems der Elemente und Schwefel, Selen und
30 Kohlenstoff.

13. Strukturierter Träger nach Anspruch 12, wobei der Promotor ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus: Si, Ti, Zr, Mg, Ca, C, Yt, La, Ac, Pr, W, sowie Kombinationen aus zwei oder mehr davon.
- 5 14. Strukturierter Träger nach Anspruch 12 oder 13, wobei das Trägermaterial eine durch thermische, chemische oder thermische und chemische Behandlung aufgerauhte Oberfläche aufweist.
- 10 15. Katalysator, umfassend einen Träger nach einem der Ansprüche 12 bis 14 sowie darauf aufgebracht ein Aktivmetall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems.

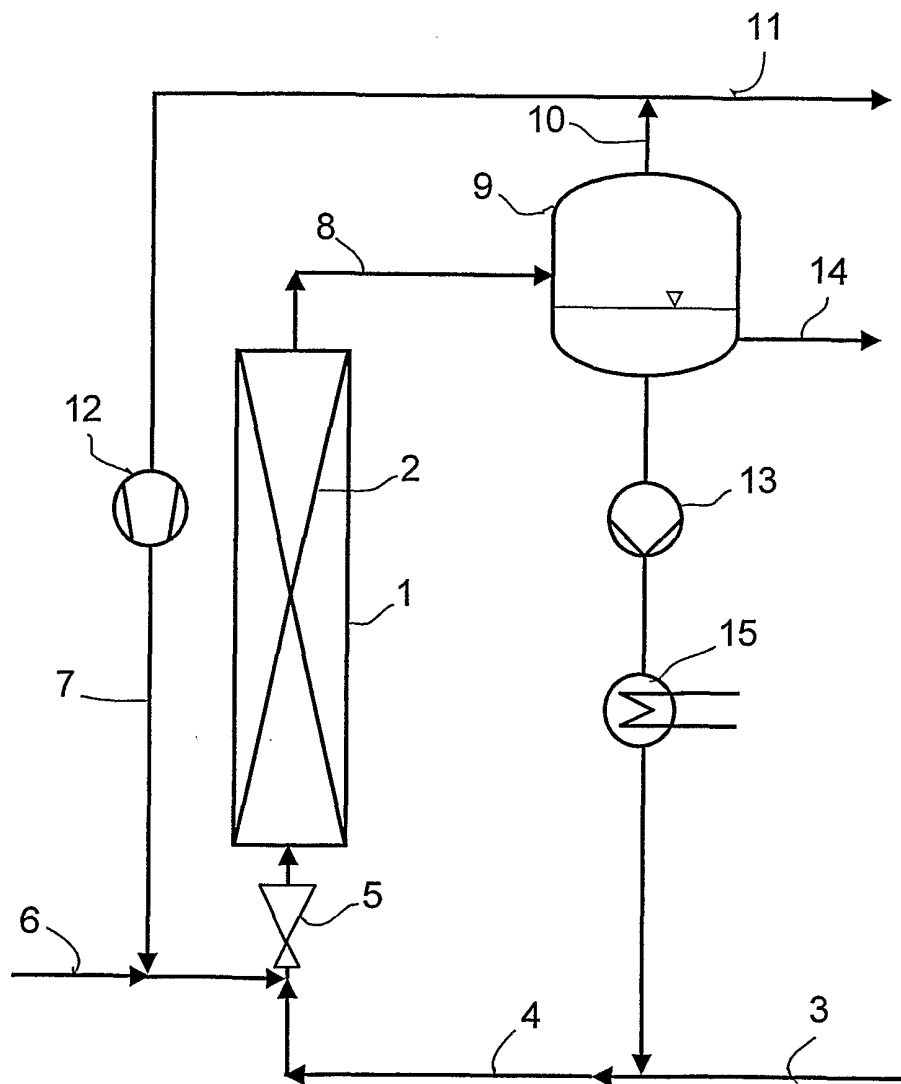


FIG. 1