

(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  
28. Juni 2012 (28.06.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2012/084673 A1**

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**  
*B01J 31/22* (2006.01) *B01J 31/16* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2011/072860
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
15. Dezember 2011 (15.12.2011)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
10196493.0 22. Dezember 2010 (22.12.2010) EP
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** DEHN, Richard [DE/DE]; Lisztstraße 170, 67061 Ludwigshafen (DE). DEUERLEIN, Stephan [DE/DE]; Bayernstr. 34, 67061 Ludwigshafen (DE). DANZ, Manuel [DE/DE]; Schönauerstraße 23, 68723 Plankstadt (DE). LIMBACH, Michael [DE/DE]; Am Wäldchen 2 b, 67551 Worms (DE). TELES, Joaquim Henrique [PT/DE]; Immanuel-Kant-Str. 28, 67165 Waldsee (DE).
- (74) **Gemeinsamer Vertreter:** BASF SE; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**  
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2012/084673 A1

(54) **Title:** USE OF SUPPORTED RUTHENIUM-CARBENE COMPLEXES IN CONTINUOUSLY OPERATED REACTORS

(54) **Bezeichnung :** VERWENDUNG VON GETRÄGERTEN RUTHENIUM-CARBEN-KOMPLEXEN IN KONTINUIERLICH BETRIEBENEN REAKTOREN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for carrying out a chemical reaction in the presence of a ruthenium-carbene complex supported on silicon dioxide in a continuously operated reactor, and to the use of corresponding supported catalysts in continuously operated reactors.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Durchführung einer chemischen Reaktion in Gegenwart eines auf Siliziumdioxid geträgerten Ruthenium-Carben-Komplexes in einem kontinuierlich betriebenen Reaktor sowie die Verwendung entsprechender Trägerkatalysatoren in kontinuierlich betriebenen Reaktoren.

Verwendung von geträgerten Ruthenium-Carben-Komplexen in kontinuierlich betriebenen Reaktoren

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Durchführung einer chemischen Reaktion in Gegenwart eines auf Siliziumdioxid geträgerten Ruthenium-Carben-Komplexes in einem kontinuierlich betriebenen Reaktor sowie die Verwendung entsprechender Trägerkatalysatoren in kontinuierlich betriebenen Reaktoren.

10

Die Bedeutung von Metallcarben-Komplexen in der organischen Synthesechemie, insbesondere in der Olefin-Metathese, wurde durch die Verleihung des Nobelpreises für Chemie im Jahr 2005 an Y. Chauvin, R. R. Schrock und R. H. Grubbs hervorgehoben.

15

Die von Grubbs entwickelten Ruthenium-Carben-Komplexe erwiesen sich im Vergleich zu den von Schrock entwickelten Molybdän-Carben-Komplexen als wesentlich weniger empfindlich gegenüber Sauerstoff und Wasser, so dass die Ruthenium-Carben-Komplexe derzeit intensiv in den Forschungslaboratorien an Universitäten und in der Industrie untersucht werden. Das wichtigste Anwendungsgebiet der Ruthenium-Carben-Komplexe stellt derzeit die Olefin-Metathese dar.

20

Mit Hilfe der Olefin-Metathese lassen sich durch Reaktion von zwei C-C-Doppelbindungen miteinander zwei neue C-C-Doppelbindungen knüpfen. Dieser Reaktionstyp kann sowohl großtechnisch, wie beispielsweise im sogenannten Shell-Higher-Olefin-Prozess (SHOP-Prozess), als auch im Bereich der Feinchemie, beispielsweise bei der Synthese von Zwischenprodukten für die Herstellung von Aromachemikalien und Duftstoffen eingesetzt werden.

25

In EP 1 288 181 wird ein Herstellverfahren von Cycloalkadienen in einer Metathese-reaktion offenbart, wobei Trägerkatalysatoren auf Basis von  $\text{Re}_2\text{O}_7$  /  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  verwendet werden. Die gewonnenen Cycloalkadiene dienen als Zwischenprodukte zur Herstellung von Riechstoffen. Nachteilig sind die aufwendige Katalysatorherstellung, Verkokungsprobleme, schnelle Katalysatordeaktivierung und die sehr aufwendige Katalysatorregenerierung.

35

In US 6,921,735 werden zurückgewinnbare Ruthenium-Carben-Komplexe vorgestellt. Es wird unter anderem auch die Synthese eines Ligandsystems gezeigt, welches über eine  $-\text{SiMe}_2\text{-Cl}$  Einheit verfügt, die wiederum mit einer Silanolgruppe einer Kieselgeloberfläche reagieren kann, so dass letztendlich die Synthese von Ruthenium-Carben-Komplexen möglich wird, die über einen ihrer Liganden kovalent mit der Oberfläche eines Kieselgels verbunden sind.

40

Sels et al. beschreiben in Adv. Synth. Catal. 2008, 350, 1949 – 1953 ein einfaches Verfahren zur Immobilisierung von Ruthenium-Carben-Komplexen auf Kieselgelen und die Verwendung der geträgerten Katalysatoren in verschiedenen Olefin-Metathesereaktionen.

5

Die vorangehend beschriebenen Katalysatorsysteme sind hinsichtlich ihrer Wirtschaftlichkeit in industriellen Prozessen noch nicht optimal, beispielsweise weil die Kosten für die Katalysatorherstellung zu hoch sind oder weil die Standzeiten der Katalysatoren in kontinuierlich betriebenen Verfahren noch nicht ausreichend sind.

10

Ausgehend von diesem Stand der Technik bestand die Aufgabe darin, wirtschaftlich vorteilhafte Verfahren zur Durchführung von chemischen Reaktionen unter Verwendung von geträgerten Ruthenium-Carben-Komplexen zu finden, sowie für solche Verfahren geeignete Katalysatorsysteme auf Basis von geträgerten Ruthenium-Carben-Komplexen zu identifizieren.

15

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Durchführung einer chemischen Reaktion in Gegenwart eines Trägerkatalysators, der mindestens einen Ruthenium-Carben-Komplex als katalytisch aktive Komponente und ein Siliziumdioxid als Trägermaterial umfasst, wobei das zur Trägerkatalysatorherstellung eingesetzte Siliziumdioxid auf seiner Oberfläche ein Verhältnis von OH-Gruppen zur N<sub>2</sub>-BET-Oberfläche aufweist, das kleiner als 2 OH-Gruppen/nm<sup>2</sup> ist, wobei die chemische Reaktion in einem kontinuierlich betriebenen Reaktor durchgeführt wird, gelöst.

20

In dem erfindungsgemäßen Verfahren können verschiedene chemische Reaktionen in Gegenwart des oben spezifizierten Trägerkatalysators in einem kontinuierlich betriebenen Reaktor durchgeführt werden. Beispiele für solche durch Ruthenium-Carben-Komplexe katalysierte Reaktionen sind die Olefin-Metathese, radikalische Additionen von Tetrachlormethan oder Chloroform an terminale Doppelbindungen (Atom Transfer Radical Addition), die radikalische 5-exo-trig-Cyclisierung von Diallylsystemen (Atom Transfer Radical Cyclization) oder die Aktivierung von Silanen zur Herstellung von Silylethern oder zur Hydrosilylierung von Carbonylverbindungen. Eine ausführliche Übersicht zur Verwendung von Ru-Carbenen in der organischen Synthese findet sich in: Alcaide, B.; Almendros, P.; Luna, A., Chem. Rev. 2009, 109, 3817-3858.

25

30

35

Bevorzugt handelt es sich bei der chemischen Reaktion in dem erfindungsgemäßen Verfahren um eine Olefin-Metathese.

40

Der Terminus Olefin-Metathese bezeichnet die Umalkylierung zweier olefinischer Doppelbindungen unter Einwirkung eines Übergangsmetallkatalysators. Die wesentlichen Reaktionstypen sind die Kreuzmetathese, Ringschlussmetathese, Ringöffnungs-Kreuzmetathese, Ringöffnungsmetathese-Polymerisation und die metathetische Poly-

merisation acyclischer Diene. Eine ausführliche, aber nicht abschließende Übersicht findet sich z.B. in:

- a) Ivin, K.J.; Mol, J.C., „Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization“, Academic Press, San Diego, 1997. b) Grubbs, R.H., „Handbook of Metathesis“, Wiley VCH, 1. Auflage, Weinheim, 2003.

Bei der chemischen Reaktion in dem erfindungsgemäßen Verfahren handelt es sich demnach insbesondere um eine Kreuzmetathese, Ringschlussmetathese, Ringöffnungs-Kreuzmetathese, Ringöffnungsmetathese-Polymerisation oder die metathetische Polymerisation acyclischer Diene.

Einen besonders bevorzugten Olefin-Metathese Reaktionstyp stellen die Dimerisierung und Trimerisierung cyclischer Olefine zu cyclischen Dienen bzw. cyclischen Trienen, insbesondere die Dimerisierung cyclischer Olefine zu cyclischen Dienen dar.

Besonders bevorzugt handelt es sich in dem erfindungsgemäßen Verfahren bei der Durchführung der chemischen Reaktion um die Herstellung von Cycloalkadienen aus Cycloalkenmonomeren, Polycycloalkenylenen oder Gemischen aus beiden.

Als Cycloalkenmonomere kommen beispielsweise Cyclopenten, Cyclohepten, Cycloocten und höhere Cycloalkene in Frage. Besonders bevorzugt sind Cyclopenten und Cycloocten, insbesondere Cycloocten.

Bei den Cycloalkadienen der allgemeinen Formel  $C_{2n}H_{4n-4}$  handelt es sich bevorzugt um Dimere gebildet aus zwei Molekülen eines Cycloalkenmonomers der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n-2}$ , wobei  $n$  gleich 5 bis 20, bevorzugt 6 bis 15, besonders bevorzugt 7 bis 10, insbesondere 8 ist.

Da es sich bei der Olefin-Metathese um eine reversible Reaktion handelt, lassen sich die Cycloalkadiene der allgemeinen Formel  $C_{2n}H_{4n-4}$  auch durch Rückreaktion der entsprechenden Polycycloalkenylene der allgemeinen Formel  $(C_nH_{2n-2})_m$  gewinnen, wobei  $m$  eine ganze Zahl größer oder gleich 3 ist und  $n$  wie voran stehend definiert ist.

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren um ein Verfahren zur Herstellung von 1,9-Cyclohexadecadien ( $C_{16}H_{28}$ ) aus Cycloocten ( $C_8H_{14}$ ), Polycyclooctenylen ( $(C_8H_{14})_m$ ) oder Gemischen aus beiden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann üblicherweise je nach Reaktionstyp und eingesetzten Ausgangsverbindungen in einem Temperaturbereich zwischen  $-50\text{ °C}$  und  $200\text{ °C}$  durchgeführt werden. Die Olefin-Metathese wird bevorzugt in einem Temperaturbereich zwischen  $0\text{ °C}$  und  $200\text{ °C}$  durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann je nach Reaktionstyp und eingesetzten Ausgangsverbindungen mit oder ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Im Falle der Olefin-Metathese wird das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch durchgeführt, welches sich inert gegenüber dem Metathese-Katalysator verhält. Beispiele für solche inerten Lösungsmittel sind unter anderem aromatische Kohlenwasserstoffe (Benzol Toluol, Xylol, usw.), halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe, aliphatische Kohlenwasserstoffe (Pentan, Hexan, Cyclopentan, Cyclohexan, etc.), chlorierte Aliphaten (Dichlormethan, Dichlorethan, etc.) und Gemische daraus. Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren in aromatische oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen durchgeführt, insbesondere in Alkanen, wie beispielsweise n-Heptan, oder Cycloalkanen, wie beispielsweise Cyclohexan.

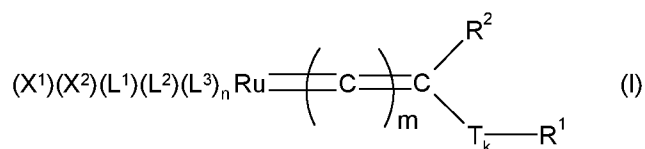
Das erfindungsgemäße Verfahren wird trotz der relativen Unempfindlichkeit der verwendeten Ruthenium-Carben-Komplexe gegenüber Wasser und Sauerstoff bevorzugt mit möglichst wasserfreien Lösungsmitteln und Ausgangsverbindungen sowie unter Ausschluss von Luftsauerstoff, vorzugsweise unter einer Schutzgasatmosphäre, beispielsweise trockenem Stickstoff oder Argon, durchgeführt.

Der in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Trägerkatalysator umfasst mindestens einen Ruthenium-Carben-Komplex als katalytisch aktive Komponente und ein Siliziumdioxid als Trägermaterial.

Ruthenium-Carben-Komplexe enthalten als zentrales Komplexfragment mindestens eine Ruthenium-Kohlenstoff-Doppelbindung und werden zur Klasse der Metallaalkylen-Komplexe gezählt. Neben einkernigen Komplexen, solchen mit einem Rutheniumatom, gibt es auch zweikernige oder mehrkernige Komplexe, nämlich solche mit zwei oder mehr Rutheniumatomen.

Erfindungsgemäß geeignete Ruthenium-Carben-Komplexe werden beispielsweise in WO 2010/021740, Seite 15, Absatz 0066 bis Seite 27 Absatz 00102 beschrieben, wobei das zitierte Dokument in die vorliegende Offenbarung vollumfänglich einbezogen ist (incorporated by reference in their entirety).

Bevorzugt ist ein erfindungsgemäßes Verfahren, wobei der Ruthenium-Carben-Komplex eine Verbindung der Formel (I) ist,



40

worin

- X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein können und jeweils für einen anionischen Liganden stehen,
- 5 L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup> gleich oder verschieden sein können und jeweils für einen neutralen Elektronendonoriganden stehen,
- T gleich O, S, NR<sup>11</sup> oder PR<sup>11</sup> ist,
- 10 R<sup>11</sup> Wasserstoff oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltigen Rest bedeutet,
- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein können und jeweils Wasserstoff oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltigen Rest bedeuten,
- 15 oder zwei oder mehrere der Liganden oder Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup> R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> miteinander verbunden sind und ein cyclisches oder polycyclisches Ringsystem bilden,
- k 0 oder 1 ist,
- 20 n 0 oder 1 ist und
- m 0, 1 oder 2 ist.
- 25 X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> können gleich oder verschieden sein, insbesondere gleich, und stehen jeweils für einen anionischen Liganden. Bevorzugt stehen X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> für Halogen, beispielsweise Fluor, Chlor, Brom, Iod, vorzugsweise Chlor, oder Pseudohalogen, beispielsweise Cyano, Thiocyano, etc., oder Methyl, Phenyl, Aryloxy oder Alkoxy. Besonders bevorzugt stehen X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> für Chlor.
- 30 L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup> können gleich oder verschieden sein und stehen jeweils für einen neutralen Elektronendonoriganden. Bevorzugte neutrale Elektronendonoriganden werden in WO 2010/021740, Seite 16, Absatz 0070 und Seite 17, Absatz 0075 beschrieben, wobei das zitierte Dokument in die vorliegende Offenbarung vollumfänglich einbezogen ist
- 35 (incorporated by reference in their entirety). Besonders bevorzugte neutrale Elektronendonoriganden sind mit zwei Atomen der 15. oder 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere mit zwei Stickstoffatomen stabilisierte Carbene (sogenannte Arduengo-Carbene), sowie Ether, Thioether, Amine oder stickstoffhaltige Heterocyclen, insbesondere Pyridin oder Pyridinderivate.
- 40 T ist gleich O, S, NR<sup>11</sup> oder PR<sup>11</sup>, bevorzugt gleich S oder NR<sup>11</sup>.

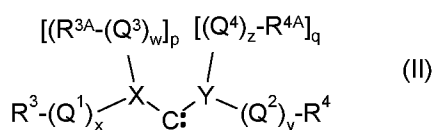
R<sup>11</sup> bedeutet Wasserstoff oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltigen Rest, wie beispielsweise C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkynyl, C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>-Aryl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>-heteroaromatischer Rest, gesättigter C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-heterocyclische Rest oder Silyrest mit 3 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei der kohlenstoffhaltige Rest weitere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe der Elemente bestehend aus F, Cl, Br, I, N, P, O und S enthalten kann und/oder mit funktionellen Gruppen substituiert sein kann.

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> können gleich oder verschieden sein und bedeuten jeweils Wasserstoff oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltigen Rest, wie beispielsweise C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkynyl, C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>-Aryl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>-heteroaromatischer Rest, gesättigter C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-heterocyclische Rest oder Silyrest mit 3 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei der kohlenstoffhaltige Rest weitere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe der Elemente bestehend aus F, Cl, Br, I, N, P, O und S enthalten kann und/oder mit funktionellen Gruppen substituiert sein kann.

Zwei oder mehrere der Liganden oder Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> können auch miteinander verbunden sein und ein cyclisches oder polycyclisches Ringsystem bilden. Bevorzugt ist genau einer der Reste L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup> oder L<sup>3</sup> mit genau einem der Reste R<sup>1</sup> oder R<sup>2</sup> miteinander verbunden, und diese bilden zusammen ein cyclisches oder polycyclisches Ringsystem.

n ist 0 oder 1, bevorzugt 0 und m ist 0, 1 oder 2, bevorzugt 0.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird besonders bevorzugt ein Ruthenium-Carben-Komplex der Formel (I) eingesetzt, in dem der neutrale Elektronendonorigand L<sup>1</sup> ein Carben der Formel (II) darstellt,



worin

X, Y gleich oder verschieden sein können, bevorzugt gleich, und jeweils ein Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe der Elemente bestehend aus N, O, S und P, bevorzugt N, bedeuten,

p gleich 0 ist, wenn X gleich O oder S ist, und p gleich 1 ist, wenn X gleich N oder P ist,

q gleich 0 ist, wenn Y gleich O oder S ist, und q gleich 1 ist, wenn Y gleich N oder P ist,

- 5 Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup> unabhängig voneinander jeweils eine zweibindige organische Gruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen sind, wobei zusätzlich zwei oder mehrere Substituenten an benachbarten Atomen innerhalb von Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup> und/oder Q<sup>4</sup> miteinander verbunden sein können, um eine zusätzliche cyclische oder polycyclische Struktur zu bilden,
- 10 w, x, y, z unabhängig voneinander 0 oder 1 sind, bevorzugt alle gemeinsam 0 sind, und
- 15 R<sup>3</sup>, R<sup>3A</sup>; R<sup>4</sup>, und R<sup>4A</sup> gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltiger Rest bedeuten.
- 20 R<sup>3</sup>, R<sup>3A</sup>; R<sup>4</sup>, und R<sup>4A</sup> können gleich oder verschieden sein und bedeuten unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltigen Rest, wie beispielsweise C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkynyl, C<sub>5</sub>-C<sub>40</sub>-Aryl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>-heteroaromatischer Rest, gesättigter C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-heterocyclische Rest oder Silyrest mit 3 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei der kohlenstoffhaltige Rest
- 25 Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup> sind unabhängig voneinander jeweils eine zweibindige organische Gruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, wobei zusätzlich zwei oder mehrere Substituenten an benachbarten Atomen innerhalb von Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup> und/oder Q<sup>4</sup> miteinander verbunden sein können, um eine zusätzliche cyclische oder polycyclische Struktur zu bilden. Die zweibindige organische Gruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen kann beispielsweise eine zweibindige Kohlenwasserstoffgruppe, eine substituierte zweibindige Kohlenwasserstoffgruppe, eine zweibindige heteroatomhaltige Kohlenwasserstoffgruppe, eine substituierte und zugleich heteroatomhaltige zweibindige Kohlenwasserstoffgruppe sowie -(CO)- sein.
- 30 weitere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe der Elemente bestehend aus F, Cl, Br, I, N, P, O und S enthalten kann und/oder mit funktionellen Gruppen substituiert sein kann.
- 35 In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ganz besonders bevorzugt ein Ruthenium-Carben-Komplex der Formel (I) eingesetzt, in dem der neutrale Elektronendonorigand L<sup>1</sup> ein Carben der Formel (II) darstellt,
- worin
- 40 m gleich 0 ist,
- w, x, y, z jeweils gleich 0 sind,

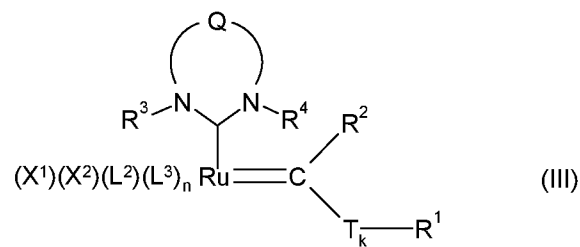
p, q jeweils gleich 1 sind,

X, Y gleich N bedeuten, und

5

R<sup>3A</sup> und R<sup>4A</sup> miteinander verbunden sind und zusammen Q, eine zweibindige organische Gruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, bilden und wobei sich der ganz besonders bevorzugte Ruthenium-Carben-Komplex durch die Formel (III) beschreiben lässt.

10



15

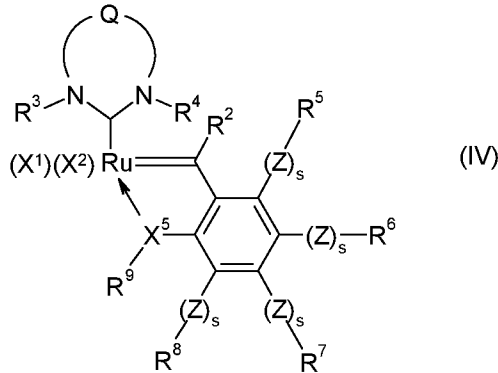
In dem Ruthenium-Carben-Komplex der Formel (III) ist der neutrale Elektronendonori-  
 gand L<sup>2</sup> bevorzugt Phosphit, Phosphinit, Arsan, Stiban, Ether, Amin, Amid, Imin, Sulfo-  
 20 xid, Carboxylat, Nitrosyl, Pyridin, substituiertes Pyridin, Imidazol, substituiertes Imida-  
 zol, Pyrazin, Thioether oder Pyrrolidon.

Q ist eine zweibindige organische Gruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen. Die zwei-  
 bindige organische Gruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen kann beispielsweise eine  
 25 zweibindige Kohlenwasserstoffgruppe, eine substituierte zweibindige Kohlenwasser-  
 stoffgruppe, eine zweibindige heteroatomhaltige Kohlenwasserstoffgruppe oder eine  
 substituierte und zugleich heteroatomhaltige zweibindige Kohlenwasserstoffgruppe  
 sein.

30 In dem Ruthenium-Carben-Komplex der Formel (III) können beliebige Kombinationen  
 aus zwei oder mehreren der Gruppen X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> miteinander ver-  
 bunden sein und cyclische Strukturen bilden.

Insbesondere wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Ruthenium-Carben-Komplex der Formel (IV) eingesetzt,

5



10

worin

15

X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, Q, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> wie vorangehend in den Formeln (I), (II) oder (III) definiert sind,

20

X<sup>5</sup> O, S oder PR<sup>10</sup>, bevorzugt O, ist,

Z unabhängig voneinander O, S, NR<sup>10</sup> oder PR<sup>10</sup>, bevorzugt O oder NR<sup>10</sup>, sind,

25

s unabhängig voneinander 0 oder 1 sind,

30

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können, und jeweils Wasserstoff oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltiger Rest bedeuten oder im Falle von s gleich 0 auch eine funktionelle Gruppe ausgewählt aus der Gruppe der Elemente bestehend aus NO<sub>2</sub>, CN, COOH, COOR<sup>10</sup> und Halogen sein können, und

35

R<sup>10</sup> unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein können, und jeweils Wasserstoff oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltiger Rest bedeuten.

40

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> können unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein, und bedeuten jeweils Wasserstoff oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltiger Rest, wie beispielsweise C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkynyl, C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>-Aryl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>-heteroaromatischer Rest, gesättigter C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-heterocyclische Rest oder Silyrest mit 3 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei der kohlenstoffhaltige Rest weitere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe der Elemente bestehend aus F, Cl, Br, I, N, P, O und S enthalten kann und/oder mit funktionellen Gruppen substituiert sein kann oder im Falle von s gleich 0 auch eine funktionelle Gruppe ausgewählt aus der

Gruppe der Elemente bestehend aus NO<sub>2</sub>, CN, COOH, COOR<sup>10</sup> und Halogen, wie F, Cl, Br oder I sein können.

Der oder die Reste R<sup>10</sup> können unabhängig voneinander gleich oder verschieden sein, und jeweils Wasserstoff oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltiger Rest bedeuten, wie beispielsweise C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkynyl, C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>-Aryl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>-heteroaromatischer Rest, gesättigter C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-heterocyclische Rest oder Silyrest mit 3 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei der kohlenstoffhaltige Rest weitere Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe der Elemente bestehend aus F, Cl, Br, I, N, P, O und S enthalten kann und/oder mit funktionellen Gruppen substituiert sein kann.

Der in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Trägerkatalysator umfasst neben dem oben beschriebenen Ruthenium-Carben-Komplex als eine weitere Komponente ein Siliziumdioxid, welches vor der Trägerkatalysatorherstellung auf seiner Oberfläche ein Verhältnis von OH-Gruppen zur N<sub>2</sub>-BET-Oberfläche aufweist, das kleiner als 2 OH-Gruppen/nm<sup>2</sup> ist. Bevorzugt ist das Verhältnis von OH-Gruppen zur N<sub>2</sub>-BET-Oberfläche auf dem zur Trägerkatalysatorherstellung verwendeten Siliziumdioxid kleiner als 1,5 OH-Gruppen/nm<sup>2</sup>, insbesondere liegt das Verhältnis zwischen 0,1 und 1,2 OH-Gruppen/nm<sup>2</sup>.

Die OH-Dichte der Trägeroberfläche kann über ein beliebiges, dem Fachmann bekanntes Verfahren eingestellt werden. Besonders geeignete Methoden zur Einstellung der OH-Dichte der Trägeroberfläche sind eine thermische Behandlung des Trägers, beispielsweise unter N<sub>2</sub> oder Luft, sowie gegebenenfalls unter vermindertem Druck im Vakuum, oder die chemische Abreaktion der OH-Gruppen an der Trägeroberfläche, beispielsweise mittels Umsetzung der OH-Gruppen der Oberfläche, auch Silanolgruppen genannt, mit Trimethylsilylchlorid, Kaliumhexamethyldisilazan oder anderen geeigneten Silylierungsmitteln oder beispielsweise durch Alkylierung, insbesondere Methylierung mit Dimethylsulfat, Methyljodid oder anderen geeigneten Alkylierungsreagenzien.

Bevorzugt wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren das Verhältnis von OH-Gruppen zur N<sub>2</sub>-BET-Oberfläche auf der Oberfläche des verwendeten Siliziumdioxides durch thermische Behandlung des Siliziumdioxides eingestellt. Üblicherweise wird dazu das Siliziumdioxid für eine gewisse Zeit bei einer Temperatur von 200 °C bis 1200 °C, bevorzugt von 400 °C bis 1100 °C getrocknet, bis das gewünschte Verhältnis von OH-Gruppen zur N<sub>2</sub>-BET-Oberfläche erreicht ist.

Die Bestimmung der N<sub>2</sub>-BET-Oberfläche sowie die Bestimmung der Anzahl der OH-Gruppen auf der Oberfläche des eingesetzten Siliziumdioxides wird nach Methoden

vorgenommen, die dem Fachmann bekannt sind und die detailliert im Experimentalteil beschrieben werden.

5 In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann bei der Herstellung des Trägerkatalysators das molare Verhältnis der OH-Gruppen auf der Oberfläche des Siliziumdioxids zum eingesetzten Ruthenium-Carben-Komplex in einem weiten Bereich variiert werden.

10 Bevorzugt wird jedoch ein erfindungsgemäßes Verfahren, wobei bei der Trägerkatalysatorherstellung der Ruthenium-Carben-Komplex in einer solchen Menge im Verhältnis zum verwendeten Siliziumdioxid eingesetzt wird, dass das molare Verhältnis der OH-Gruppen auf der Oberfläche des Siliziumdioxids zum Ruthenium-Carben-Komplex mindestens 5, bevorzugt mindestens 10, insbesondere mindestens 20 beträgt.

15 Besonders bevorzugt ist ein Siliziumdioxid, das oberflächlich nicht so modifiziert wurde, dass für die Ruthenium-Carben-Komplexe zusätzlich zu den OH-Gruppen (Silanolgruppen) weitere Bindungsstellen, das heißt für eine bindende chemische oder physikalische Wechselwirkung geeignete Stelle, geschaffen werden. Dies umfasst explizit nicht Siliziumdioxide, deren OH-Gruppen auf der Oberfläche wie vorangehend beschrieben nur passiviert oder maskiert wurden, z. B. mittels Umsetzung mit Trimethylsilylchlorid oder ähnlich wirkenden Reagenzien.

20 Die als Trägermaterial zu verwendenden Siliziumdioxide weisen vorzugsweise eine N<sub>2</sub>-BET-Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m<sup>2</sup>/g, bevorzugt von 300 bis 900 m<sup>2</sup>/g, besonders bevorzugt 450 bis 800 m<sup>2</sup>/g, und vorzugsweise ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 5 ml/g, bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 3,5 ml/g, wobei die Poren vorzugsweise einen gemittelten Durchmesser von 20 bis 200 Å, bevorzugt von 40-120 Å, insbesondere von 50 bis 70 Å aufweisen.

30 Das als Trägermaterial zu verwendende Siliziumdioxid kann prinzipiell in unterschiedlichen Formen, beispielsweise als Pulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 0,1 bis 500 µm oder falls technisch vorteilhaft als makroskopischer, beliebig geformter Formkörper, bevorzugt mit einer Größe 0,5 und 10 cm vorliegen. Solche Formkörper können beispielsweise sein: Stränge, Kugeln, Tabletten, Splitt, Hohlextrudate (Ringe), usw. Auch geordnet-strukturierte Formkörper wie z. B. Monolithe sind einsetzbar; in 35 diesem Fall sind auch Größen bis zu 30 cm keine Seltenheit.

Bei dem in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Siliziumdioxid handelt es sich bevorzugt um ein Kieselgel, das getrocknet wurde.

40 In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird besonders bevorzugt ein Siliziumdioxid eingesetzt, das ein getrocknetes Kieselgel ist, das ein Verhältnis von OH-Gruppen zur N<sub>2</sub>-BET-Oberfläche aufweist, das im Bereich von 0,1 bis 1,2 OH-Gruppen/nm<sup>2</sup> liegt,

und dessen Poren einen gemittelten Durchmesser von 50 bis 70 Å aufweisen, und insbesondere zudem eine N<sub>2</sub>-BET-Oberfläche von 450 bis 800 m<sup>2</sup>/g hat.

Der Trägerkatalysator kann beispielsweise durch einfache Zusammengabe einer Lösung des Ruthenium-Carben-Komplexes mit dem Siliziumdioxid als Trägermaterial und optional anschließenden Filtrations-, Wasch- und/oder Trocknungsschritten hergestellt werden, so wie beispielsweise in Adv. Synth. Catal. 2008, 350, 1949 – 1953 beschrieben.

Die chemische Reaktion, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführt wird, wird in einem kontinuierlich betriebenen Reaktor durchgeführt.

Ein kontinuierlicher Prozess ist dadurch gekennzeichnet, dass gleichzeitig dem Reaktionsraum/Reaktor Ausgangsstoffe (evtl. zusammen mit weiteren Stoffen, wie Lösungsmitteln, Gasen, etc.) zugeführt werden und aus diesem Reaktionsraum/Reaktor ein Produktstrom entnommen wird. Eine allgemeine Beschreibung kontinuierlicher Prozesse und alternativer Definitionen findet sich in den Lehrbüchern zur chemischen Verfahrenstechnik (z. B. E. Fitzner, W. Fritz, E. Klemm "Technische Chemie: Einführung in die chemische Reaktionstechnik", 2005, 5. Auflage, Springer, Berlin - ISBN 3540234527). Für kontinuierliche Verfahren besonders geeignete Reaktoren sind z. B. Rohrreaktoren, kontinuierlich betriebene Rührkessel(kaskaden), usw. Auch hier findet sich eine ausführliche Beschreibung in der zitierten Literatur.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt in einem Rohrreaktor, Rohrbündelreaktor oder einer kontinuierlich betriebenen Rührkesselkaskade, besonders bevorzugt in einem Rohrreaktor oder Rohrbündelreaktor durchgeführt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird über die Lebenszeit/Standzeit des Katalysators hinweg durch den Reaktionsraum eine Eduktmenge geschleust, die in Summe bevorzugt eine um den Faktor 20, besonders bevorzugt um den Faktor 100, insbesondere um den Faktor 1000 größere Masse hat als der Trägerkatalysator selbst.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird im Falle der Dimerisierung cyclischer Olefine zu cyclischen Dienen die Reaktion in dem kontinuierlich betriebenen Reaktor vorzugsweise so geführt, dass in dem ausgeschleusten Reaktionsgemisch der Gewichtsanteil an cyclischen Dienen bezogen auf die Gesamtmasse aus cyclischem Olefin, cyclischem Dien und Polymer bei mehr 10%, besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 50% liegt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung eines Trägerkatalysators, der mindestens einen Ruthenium-Carben-Komplex als katalytisch aktive Komponente und ein Siliziumdioxid als Trägermaterial umfasst, wobei das zur Trägerkatalysa-

torherstellung eingesetzte Siliziumdioxid auf seiner Oberfläche ein Verhältnis von OH-Gruppen zur N<sub>2</sub>-BET-Oberfläche aufweist, das kleiner als 2 OH-Gruppen/nm<sup>2</sup> ist, als heterogenes Katalysatorsystem in einer chemischen Reaktion, wobei die chemische Reaktion in einem kontinuierlich betriebenen Reaktor durchgeführt wird.

5

Bevorzugte Ausführungsformen hinsichtlich des Ruthenium-Carben-Komplexes, des Siliziumdioxides, der chemischen Reaktion und des kontinuierlich betriebenen Reaktors wurden voran stehend im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren diskutiert und sind auf die erfindungsgemäße Verwendung eines Trägerkatalysators in gleicher Weise anwendbar.

10

Die Erfindung wird durch folgende, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele erläutert.

15 Träger:

Die Silikagele GD SP550 10012 und 10020, mit einem mittleren Porendurchmessern von 30 bzw. 60 Å, wurden von der Fa. Grace Davison erhalten. Der mikroporöse Träger D11-10 ist ein Verkaufsprodukt der Fa. BASF SE. Das mesoporöse Material MCM-41 (mittlerer Porendurchmesser 180 Å) wurde nach einer Literaturvorschrift (V. Mynen, P. Cool, E. F. Vansant "Verified syntheses of mesoporous materials" Micropor. Mesopor. Mater. 2009, 125, 170-223, 6.4) selbst synthetisiert. In derselben Literaturstelle ist auch der Strukturtypus MCM-41 erläutert unter Angabe von weiterführender Literatur.

20

Trägervorbereitung:

Für die Kalzination wurde das Material mit einer Aufheizrate von 2 °C/min unter einer Stickstoffatmosphäre auf die gewünschte Temperatur T<sub>kalz.</sub> gebracht, dort für 4 h gehalten und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Träger wurden direkt vor dem Tränkungsschritt (s. u.) kalziniert und nach der Kalzination nur noch unter N<sub>2</sub> gehandhabt.

30

Trägeranalytik:

Bestimmung der N<sub>2</sub>-BET-Oberfläche:

Die Bestimmung der N<sub>2</sub>-BET-Oberfläche wurde gemäß der DIN ISO 9277:2003-05

"Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach dem BET-Verfahren" (ISO 9277:1995, Ausgabedatum 2003-05) mittels N<sub>2</sub>-Adsorption durchgeführt.

35

Bestimmung der OH-Gruppenanzahl des Trägers:

Die Anzahl der OH-Gruppen an der Trägeroberfläche wurde gravimetrisch bestimmt. Hierzu wurde der Träger mit 5 °C/min auf die der Trägerkalzination entsprechende Temperatur T<sub>kalz.</sub> aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 4 h gehalten. Anschließend

40

wurde der Träger weiter mit 5 °C/min auf 1200 °C aufgeheizt. Die während dieser zweiten Aufheizphase erfolgende Masseänderung wurde detektiert.

Das im Intervall von der zu untersuchenden Temperatur bis 1200 °C freiwerdende Wasser entstammte der Kondensation von OH-Gruppen auf der Trägeroberfläche. Je zwei Si-OH-Einheiten bilden dabei ein Wassermolekül und vernetzen selbst unter Ausbildung einer Si-O-Si-Einheit. Damit ließ sich der Gewichtsverlust des Trägers mit der Anzahl kondensierter OH-Gruppen in folgende Relation setzen:

$$\frac{\text{Anzahl(OH)}}{m(\text{Probe})} = 2 \frac{\Delta m \cdot N_A}{M(\text{H}_2\text{O}) \cdot m(\text{Probe})} \quad \text{mit der Einheit } \frac{1}{\text{g}}$$

Berechnung der OH-Dichte des Trägers:

Der Bezug aus OH-Gruppenanzahl je Trägermasse bei  $T_{\text{kalz.}}$  und  $N_2$ -BET-Oberfläche des Trägers (abgekürzt BET) lieferte die OH-Dichte des Trägers:

$$\text{OH - Dichte}(T_{\text{kalz.}}) = \frac{\text{Anzahl(OH)}}{m(\text{Probe}) \cdot \text{BET}} \quad \text{mit der Einheit } \frac{1}{\text{nm}^2}$$

Methode zur Bestimmung der Porosität von Feststoffen:

Die Porosität der Träger wurde gemäß der DIN ISO 66133 "Bestimmung der Porenvolumenverteilung und der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Quecksilberintrusion" (Ausgabedatum 1993-06) ermittelt.

Ergebnisse für die verwendeten Träger:

erfindungsgemäße Träger:

GD SP550 10020 - 1,2 OH/nm<sup>2</sup> bei 550 °C - 0,4 OH/nm<sup>2</sup> bei 850 °C

MCM-41 - 1,6 OH/nm<sup>2</sup> bei 550 °C

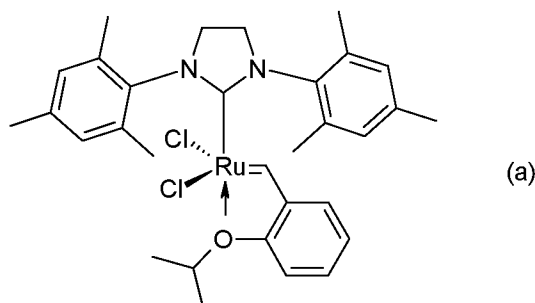
nicht erfindungsgemäße Träger:

D11-10 - 5,5 OH/nm<sup>2</sup> bei 550 °C

GD SP550 10012 - 7,0 OH/nm<sup>2</sup> bei 550 °C

GD SP550 10020 - 3,5 OH/nm<sup>2</sup> unkalz.

Bei dem in den Beispielen eingesetzten Ru-Komplex 1 handelt es sich um den Rutheniumkomplex der Formel (a)



## Beispiele

- Vorbemerkung: Der Eduktstrom wurde zur Entfernung von Wasser über ein Reinigungsbett enthaltend 4 Å Molekularsieb und zur Entfernung von Oxygenaten über ein
- 5 Reinigungsbett enthaltend R3-11G Absorber (Firma BASF SE) geführt, bevor er mit dem Katalysator in Berührung kam.

## Beispiel 1:

- 10 Katalysatorherstellung:  
Silikagel der Firma Grace (Typ SP550-10020 ID 4907) wurde in einem Quarzrohr bei 550 °C unter einem leichten Stickstoffstrom für 4 h calciniert. Die OH-Dichte an der Oberfläche des Trägers wurde gemessen und betrug 1,2 OH-Gruppen/nm<sup>2</sup>. Zur Herstellung des heterogenen Katalysators wurden 20 g des so erhaltenen Silikas in Di-
- 15 chlormethan suspendiert und 81 mg Ru-Komplex 1 zugegeben. Die Suspension wurde für 2 h geschwenkt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff war grün gefärbt und enthielt 67 mg Ru/100 g Katalysator.
- 20 Metatheseraktion:  
Ein vertikal angeordneter Rohrreaktor (Durchmesser: 14 mm, Länge: 45 cm) wurde im Inertgasgegenstrom zuerst mit ca. 20 g des oben hergestellten Trägerkatalysators be-
- 25 schickt und das darüber liegende Reaktorvolumen mit Glasperlen aufgefüllt. Die Schüttung wurde bei 60 °C und leichtem Überdruck kontinuierlich von einer Lösung aus Cycloocten in Cyclohexan (0,7 Gew.-%) von unten angeströmt, wobei eine Flussrate von 8 mL Feed pro Minute eingestellt wurde. Der Umsatz zu Beginn des Experiments betrug > 90 % bei einer Selektivität von 20-25 % für 1,9-Cyclohexadecadien. Die Gesamtselektivität zu Polycyclooctenylenen betrug >99%. Nach 90 h betrug der Umsatz von Cycloocten noch etwa 75%.

30

## Beispiel 2:

## Katalysatorherstellung:

Silikagel der Firma Grace (Typ SP550-10020 ID 4907) wurde in einem Quarzrohr bei  
5 850 °C unter einem leichten Stickstoffstrom für 4 h calciniert. Die OH-Dichte an der  
Oberfläche des Trägers wurde gemessen und betrug 0,4 OH-Gruppen/nm<sup>2</sup>. Zur Her-  
stellung des heterogenen Katalysators wurden 20 g des so erhaltenen Silikas in Dich-  
lormethan suspendiert und 81 mg Ru-Komplex 1 zugegeben. Die Suspension wurde  
für 2 h geschwenkt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der er-  
10 haltene Feststoff war grün gefärbt und enthielt 68 mg Ru/100 g Katalysator.

## Metatheseraktion:

Ein vertikal angeordneter Rohrreaktor (Durchmesser: 14 mm, Länge: 45 cm) wurde im  
Inertgasgegenstrom zuerst mit ca. 20 g des oben hergestellten Trägerkatalysators be-  
15 schickt und das darüber liegende Reaktorvolumen mit Glasperlen aufgefüllt. Die Schüt-  
tung wurde bei 60 °C und leichtem Überdruck kontinuierlich von einer Lösung aus Cyc-  
loocten in Cyclohexan (0,7 Gew.-%) von unten angeströmt, wobei eine Flussrate von 8  
mL Feed pro Minute eingestellt wurde. Der Umsatz zu Beginn des Experiments betrug  
> 90 % bei einer Selektivität von 20-25 % für 1,9-Cyclohexadecadien. Die Gesamtse-  
20 lektivität zu Polycyclooctenylenen betrug >99%. Nach 175 h betrug der Umsatz von  
Cycloocten noch etwa 75%.

## Beispiel 3:

## Katalysatorherstellung:

15 g Silikagel vom Typ MCM-41 (die OH-Dichte an der Oberfläche des Trägers wurde  
gemessen und betrug 1,6 OH-Gruppen/nm<sup>2</sup>) wurden in Dichlormethan suspendiert und  
83 mg Ru-Komplex 1 zugegeben. Die Suspension wurde für 2 h geschwenkt und an-  
schließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff war grün  
30 gefärbt und enthielt 111 mg Ru/100 g Katalysator.

## Metatheseraktion:

Ein vertikal angeordneter Rohrreaktor (Durchmesser: 14 mm, Länge: 45 cm) wurde im  
Inertgasgegenstrom zuerst mit ca. 15 g des oben hergestellten Trägerkatalysators be-  
35 schickt und das darüber liegende Reaktorvolumen mit Glasperlen aufgefüllt. Die Schüt-  
tung wurde bei 60 °C und leichtem Überdruck kontinuierlich von einer Lösung aus Cyc-  
loocten in Cyclohexan (0,7 Gew.-%) von unten angeströmt, wobei eine Flussrate von 8  
mL Feed pro Minute eingestellt wurde. Der Umsatz zu Beginn des Experiments betrug  
> 90 % bei einer Selektivität von 20-25 % für 1,9-Cyclohexadecadien. Die Gesamtse-  
40 lektivität zu Polycyclooctenylenen betrug >99%. Nach 10 h betrug der Umsatz von  
Cycloocten noch etwa 75%.

Vergleichsbeispiel 4:

Katalysatorherstellung:

- 5 20 g Silikagel der Firma Grace (Typ SP550-10020 ID 4907, OH-Dichte an der Oberfläche des Trägers wurde gemessen und betrug 3,5 OH-Gruppen/nm<sup>2</sup>) wurden in Dichlormethan suspendiert und 83 mg Ru-Komplex 1 zugegeben. Die Suspension wurde für 2 h geschwenkt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff war grün gefärbt und enthielt 63 mg Ru/100 g Katalysator.

10

Metatheseraktion:

- Ein vertikal angeordneter Rohrreaktor (Durchmesser: 14 mm, Länge: 45 cm) wurde im Inertgasgegenstrom zuerst mit ca. 20 g des oben hergestellten Trägerkatalysators beschickt und das darüber liegende Reaktorvolumen mit Glasperlen aufgefüllt. Die Schüt-  
15 tung wurde bei 60 °C und leichtem Überdruck kontinuierlich von einer Lösung aus Cycloocten in Cyclohexan (0,7 Gew.-%) von unten angeströmt, wobei eine Flussrate von 8 mL Feed pro Minute eingestellt wurde. Der Umsatz zu Beginn des Experiments betrug 65 % bei einer Selektivität von 20-25 % für 1,9-Cyclohexadecadien. Nach etwa 7 h betrug der Umsatz weniger als 10%.

20

Vergleichsbeispiel 5:

Katalysatorherstellung:

- Silikagel der Firma Grace (Typ SP550-10012 ID 4906) wurde in einem Quarzrohr bei  
25 550 °C unter einem leichten Stickstoffstrom für 4 h calciniert. Die OH-Dichte an der Oberfläche des Trägers wurde gemessen und betrug 7,0 OH-Gruppen/nm<sup>2</sup>. Zur Herstellung des heterogenen Katalysators wurden 28 g des so erhaltenen Silikas in Dichlormethan suspendiert und 83 mg Ru-Komplex 1 zugegeben. Die Suspension wurde für 2 h geschwenkt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der er-  
30 haltene Feststoff war grün gefärbt und enthielt 46 mg Ru/100 g Katalysator.

Metatheseraktion:

- Ein vertikal angeordneter Rohrreaktor (Durchmesser: 14 mm, Länge: 45 cm) wurde im Inertgasgegenstrom zuerst mit ca. 20 g des oben hergestellten Trägerkatalysators be-  
35 schickt und das darüber liegende Reaktorvolumen mit Glasperlen aufgefüllt. Die Schüt- tung wurde bei 60 °C und leichtem Überdruck kontinuierlich von einer Lösung aus Cycloocten in Cyclohexan (0,7 Gew.-%) von unten angeströmt, wobei eine Flussrate von 8 mL Feed pro Minute eingestellt wurde. Der Umsatz zu Beginn des Experiments betrug > 80 % bei einer Selektivität von 20-25 % für 1,9-Cyclohexadecadien. Nach etwa 7 h  
40 betrug der Umsatz weniger als 40%.

Vergleichsbeispiel 6:

Katalysatorherstellung:

34,5 g Silikagel der Firma BASF (Typ D11-10, die OH-Dichte an der Oberfläche des Trägers wurde gemessen und betrug 7,4 OH-Gruppen/nm<sup>2</sup>) wurden in Dichlormethan suspendiert und 160 mg Ru-Komplex 1 zugegeben. Die Suspension wurde für 2 h geschwenkt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff war grün gefärbt und enthielt 72 mg Ru/100 g Katalysator.

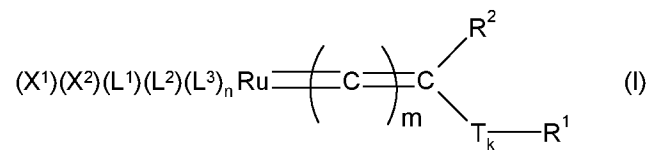
10 Metatheseraktion:

Ein vertikal angeordneter Rohrreaktor (Durchmesser: 14 mm, Länge: 45 cm) wurde im Inertgasgegenstrom zuerst mit ca. 20 g des oben hergestellten Trägerkatalysators beschickt und das darüber liegende Reaktorvolumen mit Glasperlen aufgefüllt. Die Schüttung wurde bei 60 °C und leichtem Überdruck kontinuierlich von einer Lösung aus Cycloocten in Cyclohexan (0,7 Gew.-%) von unten angeströmt, wobei eine Flussrate von 16 mL Feed pro Minute eingestellt wurde. Der Umsatz zu Beginn des Experiments betrug > 25 % bei einer Selektivität von 25-35 % für 1,9-Cyclohexadecadien. Nach etwa 7 h betrug der Umsatz weniger als 5%.

20

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Durchführung einer chemischen Reaktion in Gegenwart eines Trägerkatalysators, der mindestens einen Ruthenium-Carben-Komplex als katalytisch aktive Komponente und ein Siliziumdioxid als Trägermaterial umfasst, wobei das zur Trägerkatalysatorherstellung eingesetzte Siliziumdioxid auf seiner Oberfläche ein Verhältnis von OH-Gruppen zur N<sub>2</sub>-BET-Oberfläche aufweist, das kleiner als 2 OH-Gruppen/nm<sup>2</sup> ist, wobei die chemische Reaktion in einem kontinuierlich betriebenen Reaktor durchgeführt wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei es sich bei der chemischen Reaktion um eine Olefin-Metathese handelt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei es sich bei Durchführung der chemischen Reaktion um die Herstellung von Cycloalkadienen aus Cycloalkenmonomeren, Polycycloalkenylenen oder Gemischen aus beiden handelt.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Ruthenium-Carben-Komplex eine Verbindung der Formel (I) ist,



25

worin

- X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein können und jeweils für einen anionischen Liganden stehen,
- L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup>, L<sup>3</sup> gleich oder verschieden sein können und jeweils für einen neutralen Elektronendonoriganden stehen,
- T gleich O, S, NR<sup>11</sup> oder PR<sup>11</sup> ist,
- R<sup>11</sup> Wasserstoff oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltigen Rest bedeutet,
- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sein können und jeweils Wasserstoff oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-kohlenstoffhaltigen Rest bedeuten,

40

oder zwei oder mehrere der Liganden oder Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $L^1$ ,  $L^2$ ,  $L^3$ ,  $R^1$  und  $R^2$  miteinander verbunden sind und ein cyclisches oder polycyclisches Ringsystem bilden,

5

k 0 oder 1 ist,

n 0 oder 1 ist und

10

m 0, 1 oder 2 ist.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Verhältnis von OH-Gruppen zur  $N_2$ -BET-Oberfläche auf der Oberfläche des eingesetzten Siliziumdioxides durch thermische Behandlung des Siliziumdioxides eingestellt wird.

15

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei bei der Trägerkatalysatorherstellung der Ruthenium-Carben-Komplex in einer solchen Menge im Verhältnis zum verwendeten Siliziumdioxid eingesetzt wird, dass das molare Verhältnis der OH-Gruppen auf der Oberfläche des Siliziumdioxids zum Ruthenium-Carben-Komplex mindestens 5 beträgt.

20

7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Siliziumdioxid ein getrocknetes Kieselgel ist, das ein Verhältnis von OH-Gruppen zur  $N_2$ -BET-Oberfläche aufweist, das im Bereich von 0,1 bis 1,2 OH-Gruppen/nm<sup>2</sup> liegt, und dessen Poren einen gemittelten Durchmesser von 50 bis 70 Å aufweisen.

25

8. Verwendung eines Trägerkatalysators, der mindestens einen Ruthenium-Carben-Komplex als katalytisch aktive Komponente und ein Siliziumdioxid als Trägermaterial umfasst, wobei das zur Trägerkatalysatorherstellung eingesetzte Siliziumdioxid auf seiner Oberfläche ein Verhältnis von OH-Gruppen zur  $N_2$ -BET-Oberfläche aufweist, das kleiner als 2 OH-Gruppen/nm<sup>2</sup> ist, als heterogenes Katalysatorsystem in einer chemischen Reaktion, wobei die chemische Reaktion in einem kontinuierlich betriebenen Reaktor durchgeführt wird.

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2011/072860

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. B01J31/22 B01J31/16  
ADD.  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED  
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
B01J  
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)  
EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/065907 A1 (RAPP POLYMER GMBH [DE]; BANNWARTH WILLI [DE]; MICHALEK FLORIAN [DE];) 14 June 2007 (2007-06-14) page 21, line 8 - line 10; claims 9, 10, 15; table 1 Seite 24, Punkt 5: Beladung mit Rhodium; page 21, line 17 - line 19 -----	1-8
Y	JACOBS ET AL: "Silica immobilized second generation Hoveyda-Grubbs: A convenient, recyclable and storageable heterogeneous solid catalyst", ADV. SYN. CAT, vol. 350, 13 August 2008 (2008-08-13), pages 1949-1953, XP002669045, cited in the application Schema 1, figure 3 ----- -/--	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  17 February 2012	Date of mailing of the international search report  02/03/2012
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Klaes, Daphne
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2011/072860

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>TRONG ON D ET AL: "Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials", APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 253, no. 2, 28 October 2003 (2003-10-28), pages 545-602, XP004467628, ISSN: 0926-860X, DOI: 10.1016/S0926-860X(03)00195-9 page 590, column 2, paragraph 3 - paragraph 4</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-8
A	<p>NIINISTÖ: "Determination of the hydroxy group content in silica by thermogravimetry and a comparison with 1H MAS NMR results", THERMOCHIMICA ACTA, vol. 379, 1 January 2001 (2001-01-01), pages 201-212, XP002669046, the whole document</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-8
A	<p>MROWIEC-BIALON ET AL: "Determination of hydroxyls density in the silica-mesostructured cellular foams by thermogravimetry", THERMOCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL, vol. 443, no. 1, 1 April 2006 (2006-04-01), pages 49-52, XP025005541, ISSN: 0040-6031, DOI: 10.1016/J.TCA.2005.12.014 [retrieved on 2006-04-01] the whole document</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-8

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/072860

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007065907	A1	14-06-2007	
		EP 1965915 A1	10-09-2008
		US 2011009621 A1	13-01-2011
		WO 2007065907 A1	14-06-2007
-----			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B01J31/22 B01J31/16 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B01J		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2007/065907 A1 (RAPP POLYMERE GMBH [DE]; BANNWARTH WILLI [DE]; MICHALEK FLORIAN [DE];) 14. Juni 2007 (2007-06-14) Seite 21, Zeile 8 - Zeile 10; Ansprüche 9, 10, 15; Tabelle 1 Seite 24, Punkt 5: Beladung mit Rhodium; Seite 21, Zeile 17 - Zeile 19 -----	1-8
Y	JACOBS ET AL: "Silica immobilized second generation Hoveyda-Grubbs: A convenient, recyclable and storageable heterogeneous solid catalyst", ADV. SYN. CAT, Bd. 350, 13. August 2008 (2008-08-13), Seiten 1949-1953, XP002669045, in der Anmeldung erwähnt Schema 1, Abbildung 3 ----- -/--	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
17. Februar 2012	02/03/2012	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Klaes, Daphne	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>TRONG ON D ET AL: "Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials",  APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL,  Bd. 253, Nr. 2,  28. Oktober 2003 (2003-10-28), Seiten 545-602, XP004467628,  ISSN: 0926-860X, DOI:  10.1016/S0926-860X(03)00195-9  Seite 590, Spalte 2, Absatz 3 - Absatz 4  -----</p>	1-8
A	<p>NIINISTÖ: "Determination of the hydroxy group content in silica by thermogravimetry and a comparison with 1H MAS NMR results",  THERMOCHIMICA ACTA,  Bd. 379, 1. Januar 2001 (2001-01-01),  Seiten 201-212, XP002669046,  das ganze Dokument  -----</p>	1-8
A	<p>MROWIEC-BIALON ET AL: "Determination of hydroxyls density in the silica-mesostructured cellular foams by thermogravimetry",  THERMOCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, AMSTERDAM, NL,  Bd. 443, Nr. 1, 1. April 2006 (2006-04-01),  Seiten 49-52, XP025005541,  ISSN: 0040-6031, DOI:  10.1016/J.TCA.2005.12.014  [gefunden am 2006-04-01]  das ganze Dokument  -----</p>	1-8

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/072860

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2007065907 A1	14-06-2007	EP 1965915 A1	10-09-2008
		US 2011009621 A1	13-01-2011
		WO 2007065907 A1	14-06-2007
-----			