

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 209/72	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/10202 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. März 1997 (20.03.97)		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/03983 (22) Internationales Anmeldedatum: 11. September 1996 (11.09.96) (30) Prioritätsdaten: 195 33 718.2 12. September 1995 (12.09.95) DE (71) Anmelder: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder: RÜTTNER, Heinz; Am Bildstock 15, D-67126 Hochdorf-Assenheim (DE). RÜHL, Thomas; Brunnengasse 17, D-67227 Frankenthal (DE). BREITSCHIEDL, Boris; Eduard-Goebel-Strasse 11, D-36043 Fulda (DE). HENKELMANN, Jochem; Bassermannstrasse 25, D-68165 Mannheim (DE). HENNE, Andreas; Adolf-Kolping-Strasse 137a, D-67433 Neustadt (DE). WETTLING, Thomas; Trifelsring 11, D-67117 Limburgerhof (DE). (74) Anwalt: GEISLER, Bernhard; Bardehle & Partner, Galileiplatz 1, D-81679 München (DE). </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, CZ, JP, KR, MX, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> </td> </tr> </table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/03983 (22) Internationales Anmeldedatum: 11. September 1996 (11.09.96) (30) Prioritätsdaten: 195 33 718.2 12. September 1995 (12.09.95) DE (71) Anmelder: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder: RÜTTNER, Heinz; Am Bildstock 15, D-67126 Hochdorf-Assenheim (DE). RÜHL, Thomas; Brunnengasse 17, D-67227 Frankenthal (DE). BREITSCHIEDL, Boris; Eduard-Goebel-Strasse 11, D-36043 Fulda (DE). HENKELMANN, Jochem; Bassermannstrasse 25, D-68165 Mannheim (DE). HENNE, Andreas; Adolf-Kolping-Strasse 137a, D-67433 Neustadt (DE). WETTLING, Thomas; Trifelsring 11, D-67117 Limburgerhof (DE). (74) Anwalt: GEISLER, Bernhard; Bardehle & Partner, Galileiplatz 1, D-81679 München (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, CZ, JP, KR, MX, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/03983 (22) Internationales Anmeldedatum: 11. September 1996 (11.09.96) (30) Prioritätsdaten: 195 33 718.2 12. September 1995 (12.09.95) DE (71) Anmelder: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder: RÜTTNER, Heinz; Am Bildstock 15, D-67126 Hochdorf-Assenheim (DE). RÜHL, Thomas; Brunnengasse 17, D-67227 Frankenthal (DE). BREITSCHIEDL, Boris; Eduard-Goebel-Strasse 11, D-36043 Fulda (DE). HENKELMANN, Jochem; Bassermannstrasse 25, D-68165 Mannheim (DE). HENNE, Andreas; Adolf-Kolping-Strasse 137a, D-67433 Neustadt (DE). WETTLING, Thomas; Trifelsring 11, D-67117 Limburgerhof (DE). (74) Anwalt: GEISLER, Bernhard; Bardehle & Partner, Galileiplatz 1, D-81679 München (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, CZ, JP, KR, MX, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>			
(54) Title: METHOD OF HYDROGENATING AROMATIC COMPOUNDS IN WHICH AT LEAST ONE AMINO GROUP IS BONDED TO AN AROMATIC NUCLEUS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HYDRIERUNG VON AROMATISCHEN VERBINDUNGEN, IN DENEN MINDESTENS EINE AMINOGRUPPE AN EINEN AROMATISCHEN KERN GEBUNDEN IST (57) Abstract The invention concerns a method of hydrogenating aromatic compounds in which at least one amino group is bonded to an aromatic nucleus, the catalyst containing ruthenium and optionally at least one metal of the I, VII- or VIII subsidiary group in an amount of between 0.01 and 30 wt.% relative to the total weight of the catalyst, applied to a carrier. The carrier has an average pore diameter of at least 0.1 μm and a surface area of at most 15 m^2/g.				
(57) Zusammenfassung Verfahren zur Hydrierung von aromatischen Verbindungen, in denen mindestens eine Aminogruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist, wobei der Katalysator Ruthenium und gegebenenfalls mindestens ein Metall der I-, VII- oder VIII-Nebengruppe in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht auf einen Träger, umfaßt, wobei der Träger einen mittleren Porendurchmesser von mindestens 0,1 μm und eine Oberfläche von höchstens 15 m^2/g aufweist.				

Diaminen zu den entsprechenden cycloaliphatischen Aminen und Diaminen in Gegenwart von Hydrierungskatalysatoren, insbesondere auf Trägern aufgetragenen Katalysatoren, ist vielfach beschrieben.

- 5 Als Katalysatoren wurden beispielsweise Raney-Kobalt mit basischen Zusätzen verwendet (JP 43/3180), Nickel-Katalysatoren (US 4,914,239, DE-PS 80 55 18), Rhodium-Katalysatoren (BE 739376, JP 7019901, JP 7235424), wie auch Palladium-Katalysatoren (US 3,520,928, EP 501 265, EP 53 181, JP 59/196843). Ebenfalls verwendet wurden Ruthenium-Katalysatoren (US
10 3,697,449, US 3,636,108, US 2,822,392, US 2,606,925, EP 501 265, EP 324 984, EP 67 058, DE 21 32 547, DE-OS 11 06 319).

Aus der DE 21 32 547 ist ein Verfahren zur Hydrierung ein- oder mehrkerniger aromatischer Diamine zu den entsprechenden cycloaliphatischen
15 Aminen bekannt, das in Gegenwart von suspendierten Ruthenium-Katalysatoren ausgeführt wird.

In der EP 67 058 ist ein Verfahren zur Herstellung von Cyclohexylamin durch katalytische Hydrierung des entsprechenden aromatischen Amins beschrieben. Als Katalysator wird Rutheniummetall in einer fein verteilten
20 Form auf aktivierten Aluminiumpellets verwendet. Nach vier Rückführungen begann der Katalysator seine Wirksamkeit zu verlieren.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Hydrierung von Verbindungen, in denen mindestens eine Amino-
25 gruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist, wobei das Verfahren insbesondere ohne Katalysatorabtrennung, -aufarbeitung und -rückführung durchgeführt werden kann.

5

Verfahren zur Hydrierung von aromatischen Verbindungen, in denen mindestens eine Aminogruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydrierung von aromatischen Verbindungen, in denen mindestens eine Aminogruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist.

15 Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zur Hydrierung von aromatischen Aminen und Diaminen. Die ein- oder mehrkernigen gegebenenfalls substituierten aromatischen Amine und Diamine werden dabei zu den entsprechenden cycloaliphatischen Aminen und Diaminen hydriert mit Hilfe von Katalysatoren, die Ruthenium und gegebenenfalls mindestens ein
20 weiteres Metall der I-, VII- oder VIII-Nebengruppe auf einem Träger enthalten.

Cycloaliphatische Amine, insbesondere gegebenenfalls substituierte Cyclohexylamine und Dicyclohexylamine, finden Verwendung zur Herstellung von
25 Alterungsschutzmitteln für Kautschuke und Kunststoffe, als Korrosionsschutzmittel sowie als Vorprodukte für Pflanzenschutzmittel und Textilhilfsmittel. Cycloaliphatische Diamine werden zudem bei der Herstellung von Polyamid- und Polyurethanharzen eingesetzt und finden weiterhin Verwendung als Härter für Epoxyharze.

30

Es ist bekannt, cycloaliphatische Amine oder Diamine durch katalytische Hydrierung der entsprechenden ein- oder mehrkernigen aromatischen Amine oder Diamine herzustellen. Die Hydrierung von aromatischen Aminen und

VERBINDUNGEN

- Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können aromatische Verbindungen, in denen mindestens eine Aminogruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist, zu den entsprechenden cycloaliphatischen Verbindungen hydriert werden. Dabei können die aromatischen Verbindungen einkernige oder mehrkernige aromatische Verbindungen sein. Die aromatischen Verbindungen enthalten mindestens eine Aminogruppe, die an einen aromatischen Kern gebunden ist. Vorzugsweise sind die aromatischen Verbindungen aromatische Amine oder Diamine. Die aromatischen Verbindungen können an dem aromatischen Kern oder den aromatischen Kernen oder an der Aminogruppe substituiert sein durch einen oder mehrere Alkyl- und/oder Alkoxyreste, vorzugsweise C_{1-20} -Alkyl- und/oder Alkoxyreste, besonders bevorzugt C_{1-10} -Alkylreste, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, tert.-Butylreste; unter den Alkoxyresten sind die C_{1-8} -Alkoxyreste bevorzugt. Der aromatische Kern oder die aromatischen Kerne sowie die Alkyl- und Alkoxyreste können gegebenenfalls durch Halogenatome, insbesondere Fluoratome, substituiert sein oder andere geeignete inerte Substituenten aufweisen.
- Die aromatische Verbindung, in der mindestens eine Aminogruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist, kann auch mehrere aromatische Kerne aufweisen, die über einen Alkylrest, vorzugsweise eine Methylengruppe, verknüpft sind. Die verknüpfende Alkylkette, vorzugsweise Methylengruppe, kann einen oder mehrere Alkylsubstituenten aufweisen, die C_{1-20} -Alkylreste sein können, vorzugsweise C_{1-10} -Alkylreste, besonders bevorzugt Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, sec.-Butyl- oder tert.-Butylreste sind.

Die an den aromatischen Kern gebundene Aminogruppe kann ebenfalls durch einen oder zwei der vorstehend beschriebenen Alkylreste substituiert sein.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Hydrierung von aromatischen Verbindungen, in denen mindestens eine Aminogruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist, zu den entsprechenden cycloaliphatischen Verbindungen, wobei nur ein minimaler Nebenprodukt-
5 anteil anfällt.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Hydrierung von aromatischen Verbindungen, in denen mindestens eine Aminogruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist, wobei hohe Katalysatorbelastungen und lange Katalysatorstandzeiten ermöglicht werden.
10

Gelöst werden die vorstehenden Aufgaben durch ein Verfahren zur Hydrierung gemäß den Patentansprüchen.

15 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können die aromatischen Verbindungen, in denen mindestens eine Aminogruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist, mit hoher Selektivität zu den entsprechenden cycloaliphatischen Verbindungen hydriert werden.

20 Insbesondere wird vorzugsweise die Bildung von Desaminierungsprodukten, wie beispielsweise Cyclohexanen oder teilhydrierten Dimerisierungsprodukten wie Phenylcyclohexylaminen, praktisch vollständig vermieden.

Zudem können vorzugsweise hohe Katalysatorbelastungen und lange Katalysatorstandzeiten erzielt werden. Die Katalysatorbelastung ist dabei die Raum/-
25 Zeit-Ausbeute des Verfahrens, d.h. die Menge des umgesetzten Eduktes pro Zeiteinheit und pro Menge an vorliegendem Katalysator. Standzeit bedeutet die Zeit bzw. die Menge an umgesetztem Edukt, die ein Katalysator verkraftet, ohne seine Eigenschaften einzubüßen und ohne daß sich die Produkteigenschaften signifikant verändern.
30

450°C. Der Gasstrom besteht vorzugsweise aus 50 bis 100 Vol-% H₂ und 0 bis 50 Vol-% N₂.

Werden auf die Träger neben Ruthenium noch ein oder mehrere andere Metalle der I-, VII- oder VIII-Nebengruppe aufgetragen, und erfolgt das Auftragen nacheinander, so kann der Träger nach jedem Auftragen bzw. Tränken bei Temperaturen zwischen 100 und 150°C getrocknet werden und wahlweise bei Temperaturen zwischen 200 und 600°C calciniert werden. Dabei kann die Reihenfolge, in der die Metallsalzlösungen aufgetragen oder aufgetränkt werden, beliebig gewählt werden.

Werden neben Ruthenium ein oder mehrere weitere Metalle der I-, VII- oder VIII-Nebengruppe auf den Träger aufgebracht, so werden vorzugsweise Kupfer, Rhenium, Kobalt, Nickel oder deren Gemische verwendet.

Die Rutheniumsalzlösung oder Metallsalzlösung wird in einer solchen Menge auf den oder die Träger aufgebracht, daß 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, an Ruthenium und gegebenenfalls anderem Metall oder anderen Metallen der I-, VII- oder VIII-Nebengruppe auf den Träger aufgebracht vorliegen. Vorzugsweise beträgt diese Menge 0,2 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt etwa 0,5 Gew.-%.

Die Metalloberfläche auf dem Katalysator beträgt insgesamt vorzugsweise 0,01 bis 10 m²/g, bevorzugt 0,05 bis 5 m²/g, insbesondere 0,05 bis 3 m²/g des Katalysators.

TRÄGER

Die zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren verwendbaren Trägermaterialien sind vorzugsweise solche, die makroporös sind

Besonders bevorzugte Verbindungen sind Anilin, Naphthylamin, Diaminobenzole, Diaminotoluole und Bis-p-Aminophenylmethan.

KATALYSATOREN

5

Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren können technisch hergestellt werden durch Auftragen von Ruthenium und gegebenenfalls mindestens einem Metall der I-, VII- oder VIII-Nebengruppe auf einen geeigneten Träger. Die Auftragung kann durch Tränken des Trägers in wäßrigen Metallsalzlösungen, wie Rutheniumsalzlösungen, durch Aufsprühen entsprechender Metallsalzlösungen auf den Träger oder durch andere geeignete Verfahren erreicht werden. Als Rutheniumsalze zur Herstellung der Rutheniumsalzlösungen wie auch als Metallsalze der I-, VII- oder VIII-Nebengruppe eignen sich die Nitrate, Nitrosylnitrate, Halogenide, Carbonate, Carboxylate, Acetylacetonate, Chlor-
10 komplexe, Nitritokomplexe oder Aminkomplexe der entsprechenden Metalle, bevorzugt sind dabei die Nitrate und Nitrosylnitrate.
15

Bei Katalysatoren, die neben Ruthenium noch weitere Metalle auf den Träger aufgetragen enthalten, können die Metallsalze bzw. Metallsalzlösungen gleichzeitig oder nacheinander aufgebracht werden.
20

Die mit der Rutheniumsalz- bzw. Metallsalzlösung beschichteten bzw. getränkten Träger werden sodann getrocknet, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 100°C und 150°C, und wahlweise bei Temperaturen zwischen
25 200°C und 600°C calciniert.

Darauffolgend werden die beschichteten Träger aktiviert durch Behandlung der beschichteten Träger in einem Gasstrom, der freien Wasserstoff enthält, bei Temperaturen zwischen 30 und 600°C, vorzugsweise zwischen 150 und

verwendeten Katalysatoren werden in der Hydrierung die Hydrierungsprodukte vorzugsweise in hoher Ausbeute und Reinheit gewonnen.

HYDRIERUNG

5

Die Hydrierung wird bei geeigneten Drücken und Temperaturen durchgeführt. Bevorzugt sind Drücke oberhalb von 50 bar, vorzugsweise von 150 bis 300 bar. Bevorzugte Temperaturen liegen in einem Bereich von 100 bis 270°C, vorzugsweise 150 bis 220°C.

10

LÖSUNGS- ODER VERDÜNNUNGSMITTEL

Beim erfindungsgemäßen Verfahren kann die Hydrierung unter Abwesenheit eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels durchgeführt werden, d.h. gemäß einer Ausführungsform ist es nicht erforderlich, die Hydrierung in Lösung 15 durchzuführen. Vorzugsweise wird jedoch ein Lösungs- oder Verdünnungsmittel im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt. Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel kann jedes geeignete Lösungs- oder Verdünnungsmittel eingesetzt werden. Die Auswahl ist dabei nicht kritisch, beispielsweise können gemäß einer Ausführungsform die Lösungs- oder Verdünnungsmittel auch geringe Mengen an Wasser enthalten. Beispiele geeigneter Lösungs- oder Verdünnungsmittel schließen ein geradkettige oder cyclische Ether, wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Dioxan, sowie Ammoniak und Mono- oder Dialkylamine, in denen der Alkylrest vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatome 20 aufweist. Gemische dieser oder anderer Lösungs- oder Verdünnungsmittel können ebenfalls verwendet werden. Das Lösungs- oder Verdünnungsmittel kann in geeigneten Mengen verwendet werden, wobei solche Mengen bevorzugt sind, die zu einer 10- bis 70 gew.-%igen Lösung der zur Hydrierung vorgesehenen Verbindungen führen.

30

und einen mittleren Porendurchmesser von mindestens $0,1\ \mu\text{m}$, vorzugsweise mindestens $0,5\ \mu\text{m}$, und eine Oberfläche von höchstens $15\ \text{m}^2/\text{g}$, aufweisen, vorzugsweise höchstens $10\ \text{m}^2/\text{g}$, besonders bevorzugt höchstens $5\ \text{m}^2/\text{g}$, insbesondere höchstens $3\ \text{m}^2/\text{g}$. Bevorzugt liegt der mittlere Porendurchmesser des Trägers in einem Bereich von $0,1$ bis $200\ \mu\text{m}$, insbesondere $0,5$ bis $50\ \mu\text{m}$. Bevorzugt beträgt die Oberfläche des Trägers $0,2$ bis $15\ \text{m}^2/\text{g}$, besonders bevorzugt $0,5$ bis $10\ \text{m}^2/\text{g}$, insbesondere $0,5$ bis $5\ \text{m}^2/\text{g}$, speziell $0,5$ bis $3\ \text{m}^2/\text{g}$ des Trägers.

- 10 Die Oberfläche des Trägers wird bestimmt nach dem BET-Verfahren durch N_2 -Adsorption, insbesondere nach DIN 66131. Die Bestimmung des mittleren Porendurchmessers und der Porengrößenverteilung erfolgte durch Hg-Porosimetrie, insbesondere nach DIN 66133. Vorzugsweise kann die Porengrößenverteilung des Trägers annähernd bimodal sein, wobei die Porendurchmesser-
- 15 verteilung mit Maxima bei etwa $0,6\ \mu\text{m}$ und etwa $20\ \mu\text{m}$ bei der bimodalen Verteilung eine spezielle Ausführungsform der Erfindung darstellt.

Besonders bevorzugt ist ein Träger mit einer Oberfläche von etwa $1,75\ \text{m}^2/\text{g}$, der diese bimodale Verteilung des Porendurchmessers aufweist. Das

20 Porenvolumen dieses bevorzugten Trägers beträgt vorzugsweise etwa $0,53\ \text{ml/g}$.

Als makroporöses Trägermaterial verwendbar sind beispielsweise Aktivkohle, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid,

25 Magnesiumoxid, Zinkoxid oder deren Gemische. Bevorzugt sind Aluminiumoxid und Zirkoniumdioxid.

Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren zeigen vorzugsweise eine hohe Reaktivität, Selektivität und Standzeit. Unter Einsatz der erfindungsgemäß

Nachstehend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

BEISPIEL 1

5

Herstellung des Katalysators

Ein makroporöser Aluminiumoxidträger in Form von 8 x 8 x 3 mm-Ringen, der eine Oberfläche von 1,75 m²/g, bestimmt nach dem BET-Verfahren, ein
10 Porenvolumen von 0,531 ml/g sowie einen Porendurchmesser von 0,6 µm und 20 µm bei einer bimodalen Verteilung aufwies, wurde mit einer wäßrigen Ruthenium-(III)-nitrat-Lösung getränkt, die eine Konzentration von 0,7 bis 1% Metall, bezogen auf das Gewicht der Lösung, aufwies. Das vom Träger aufgenommene Lösungsvolumen entsprach dabei in etwa dem Poren-
15 volumen des verwendeten Trägers. Sodann wurde der mit der Ruthenium-(III)-nitrat-Lösung getränkte Träger bei 120°C unter Bewegung getrocknet und bei 200°C im Wasserstoffstrom reduziert. Der so hergestellte Katalysator enthält 0,5 Gew.-% Ruthenium, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, und weist eine Rutheniumoberfläche von 0,76 m²/g auf, bestimmt
20 durch H₂-Puls-Chemiesorption (Puls Chemiesorp 2700, 35°C).

HYDRIERUNG

1,2 l des nach vorstehender Vorschrift hergestellten Katalysators, der 0,5
25 Gew.-% Ruthenium auf einem makroporösen Al₂O₃-Träger enthielt, wurden in einen elektrisch beheizten Durchflußreaktor eingefüllt, der mit einem Abscheider ausgestattet war. Sodann wurde ohne vorhergehende Aktivierung des Katalysators eine Hydrierung von Anilin durchgeführt bei 230 bar und zunächst 160°C. Die Hydrierung wurde dabei kontinuierlich in Sumpffahrweise
30 ausgeführt, wobei ein Teil des Hydrierungsaustrages rückgeführt wurde und

Als Lösungsmittel kann auch besonders bevorzugt das bei der Hydrierung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gebildete Produkt eingesetzt werden, gegebenenfalls neben anderen Lösungs- oder Verdünnungsmitteln. In diesem Fall kann ein Teil des im Hydrierungsverfahren gebildeten Produktes den zu
5 hydrierenden Verbindungen beigemischt werden. Bezogen auf das Gewicht der zur Hydrierung vorgesehenen Verbindungen wird vorzugsweise die 1- bis 30fache, besonders bevorzugt die 5- bis 20fache Menge des Hydrierungsproduktes als Lösungs- oder Verdünnungsmittel zugemischt.

10 Vorzugsweise wird die Hydrierung in Gegenwart von Ammoniak oder Mono- oder Dialkylaminen, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Propylamin oder Dimethyl-, Diethyl-, Dipropylamin durchgeführt. Dabei werden geeignete Mengen an Ammoniak oder Mono- oder Dialkylamin eingesetzt, vorzugsweise 0,5 bis 50 Gewichtsteile, besonders bevorzugt 1 bis 20 Gewichtsteile, bezogen auf
15 100 Gewichtsteile der zur Hydrierung vorgesehenen Verbindung oder Verbindungen. Besonders bevorzugt werden wasserfreies Ammoniak oder wasserfreie Amine eingesetzt.

Das Hydrierungsverfahren kann kontinuierlich oder in Art eines Batch-Verfahrens durchgeführt werden.
20

Dabei kann bei kontinuierlicher Prozeßführung die Menge der zur Hydrierung vorgesehenen Verbindung bzw. Verbindungen vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 3 l pro Liter Katalysator pro Stunde betragen, vorzugsweise
25 0,1 bis 1 l pro Liter Katalysator pro Stunde.

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. Vorzugsweise wird reiner Wasserstoff als Hydriergas verwendet.
30

BEISPIEL 3

Hydrierung von Toluylendiaminen

5 In einem 3,5 l fassenden Druckautoklaven wurden 2 kg einer 50 gew.-
%igen Lösung von Toluylendiamin (Isomerengemisch von 2,4- und 2,6-Di-
aminotoluol) in THF vorgelegt sowie 500 ml des gemäß Beispiel 1 herge-
stellten Katalysators. Sodann wurde die Hydrierung diskontinuierlich bei einer
Temperatur von 150°C und einem Druck von 200 bar für 5 Stunden durch-
10 geführt. Der Umsatz zum entsprechenden cycloaliphatischen Diamin-Isomeren-
gemisch war quantitativ, wobei der Restaromatengehalt kleiner als 0,01%
war.

BEISPIEL 4

15

Herstellung des Katalysators

Ein makroporöser Aluminiumoxidträger in Form von 8 x 8 x 3 mm-Ringen,
der eine Oberfläche von 0,99 m²/g, bestimmt nach dem BET-Verfahren, ein
20 Porenvolumen von 0,529 ml/g sowie einen Porendurchmesser von 1 µm und
30 µm bei einer bimodalen Verteilung aufwies, wurde mit drei Mal mit ei-
ner wäßrigen Nickel-(II)-nitrat-Lösung getränkt, die eine Konzentration von
13,5 % Metall, bezogen auf das Gewicht der Lösung, aufwies. Das vom
Träger aufgenommene Lösungsvolumen entsprach dabei in etwa dem Poren-
25 volumen des verwendeten Trägers. Nach jeder Tränkung wurde der getränkte
Träger bei 120°C getrocknet und bei 520°C calciniert.

Der so hergestellte NiO/Aluminiumoxid-Katalysator wurde mit einer wäßrigen
Ruthenium-(III)-nitrat-Lösung getränkt, die eine Konzentration von 0,5 bis
30 1% Metall, bezogen auf Gewicht der Lösung aufwies. Das vom Träger auf-

dem Einsatzstoff vor dem Reaktor zugemischt wurde. Bezogen auf die Menge des eingesetzten Anilins wurde die 10fache Menge an Hydrierungsprodukt als Lösungsmittel zugesetzt. Am Kopf des Abscheiders wurden 500 bis 600l Wasserstoff pro Stunde entspannt. Die kontinuierlich dem Reaktor zugeführte Anilinmenge entsprach einer Katalysatorbelastung von 0,6 l/l Katalysator x h. In Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur ergaben sich bei stationären Reaktionsbedingungen folgende Produktzusammensetzungen:

Temperatur °C	CHA ¹⁾ %	DCHA ²⁾ %	Anilin %	Cyclohexan % + Cyclohexen
160	99,3	0,45	0,10	0,04
180	97,0	2,75	0,06	0,06
200	90,9	8,9	-	0,09

¹⁾ CHA = Cyclohexylamin; ²⁾ DCHA = Dicyclohexylamin

BEISPIEL 2

Es wurde eine Hydrierung wie in Beispiel 2 beschrieben durchgeführt, jedoch wurde zusätzlich kontinuierlich wasserfreies Ammoniak eindosiert. Bezogen auf 100 Gewichtsteile Anilin wurden 10 Gewichtsteile Ammoniak zugesetzt. In Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur ergaben sich bei stationären Reaktionsbedingungen folgende Produktzusammensetzungen:

Temperatur °C	CHA ¹⁾ %	DCHA ²⁾ %	Anilin %	Cyclohexan % + Cyclohexen
180	99,3	0,08	0,13	0,07
200	98,7	1,06	-	0,09

¹⁾ CHA = Cyclohexylamin; ²⁾ DCHA = Dicyclohexylamin

Patentansprüche

1. Verfahren zur Hydrierung von aromatischen Verbindungen, in denen
5 mindestens eine Aminogruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist, wobei man mindestens eine dieser Verbindungen in Gegenwart eines Katalysators mit freiem Wasserstoff in Berührung bringt, wobei der Katalysator Ruthenium und gegebenenfalls mindestens ein Metall der I-, VII- oder VIII-Nebengruppe in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%,
10 bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht auf einen Träger, umfaßt, wobei der Träger einen mittleren Porendurchmesser von mindestens 0,1 μm und eine Oberfläche von höchstens 15 m^2/g aufweist.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Menge des auf den Katalysator aufgetragenen Rutheniums und ggf. mindestens eines Metalls der I-, VII- oder VIII-Nebengruppe 0,2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, beträgt, und/oder wobei der mittlere Porendurchmesser des Trägers mindestens 0,5 μm beträgt, und/oder wobei
20 die Porengrößenverteilung des Trägers annähernd bimodal ist, und/oder wobei die Oberfläche des Trägers höchstens 10 m^2/g beträgt.
3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der Träger ausgewählt ist aus Aktivkohle, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid oder
25 deren Gemischen, vorzugsweise Aluminiumoxid oder Zirkoniumdioxid, und/oder wobei das mindestens eine Metall der I-, VII- oder VIII-Nebengruppe ausgewählt ist aus Kupfer, Rhenium, Kobalt und Nickel oder Gemischen davon, und/oder wobei das auf den Träger aufgetragene Me-
30 tall eine Oberfläche von 0,01 bis 10 m^2 pro g, vorzugsweise 0,05 bis

genommene Lösungsvolumen entsprach dabei in etwa dem Porenvolumen des verwendeten Trägers.

Anschließend wurde der mit der Ruthenium-(III)-nitrat-Lösung getränkte
5 NiO/Aluminiumoxid-Katalysator bei 120°C unter Bewegung getrocknet und
bei 200°C im Wasserstoffstrom reduziert. Der so hergestellte Katalysator
enthält 0,5 Gew.-% Ruthenium und 11 % Nickel, bezogen auf das Gewicht
des Katalysators.

10 BEISPIEL 5

Analog Beispiel 1 wurde Anilin mit dem 0,5 % Ru/ 11% Ni /Al₂O₃-Kataly-
sator kontinuierlich in einem Durchflußreaktor umgesetzt. Bei 190°C und
einer Katalysatorbelastung von 0,2 kg/l x h wurde bei vollständigem Umsatz
15 eine Cyclohexylaminselektivität von 94% erzielt.

BEISPIEL 6

Analog Beispiel 3 wurde Di-(4-aminophenyl)-methan in einem Autoklav
20 quantitativ zu einem cis/trans-Gemisch von Di-(4-aminocyclohexyl)-methan
umgesetzt.

7. Verwendung nach Anspruch 5 zur Hydrierung von Anilin, Naphthylamin, Diamintoluolen, Bis-p-Aminophenylmethan oder Gemischen davon.
8. Katalysator, der Ruthenium und gegebenenfalls mindestens ein Metall
5 der I-, VII- oder VIII-Nebengruppe in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht auf einen Träger, umfaßt, wobei der Träger einen mittleren Porendurchmesser von mindestens 0,1 μm und eine Oberfläche von höchstens 15 m^2/g aufweist.
- 10 9. Katalysator nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß er wie in einem der vorherigen Ansprüche definiert aufgebaut ist.

5 m² pro g des Katalysators aufweist, und/oder wobei der Katalysator aus einem makroporösen Aluminiumoxidträger mit einer Oberfläche von etwa 1,75 m²/g, einem Porenvolumen von etwa 0,531 ml/g, einer bimodalen Porengrößenverteilung mit Porendurchmessern von etwa 0,6 µm und etwa 20 µm besteht, auf den Ruthenium in einer Menge von etwa 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgetragen ist, und wobei die Rutheniumoberfläche auf dem Träger etwa 0,76 m² pro g des Katalysators beträgt.

10 4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die aromatische Verbindung, in der mindestens eine Aminogruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist, ein aromatisches Amin oder Diamin ist, vorzugsweise ausgewählt aus Anilin, Naphthylamin, Diaminotoluolen, Bis-p-Aminophenylmethan oder Gemischen davon, und/oder wobei die Hydrierung in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels durchgeführt wird, vorzugsweise ausgewählt aus linearen oder cyclischen Ethern, vorzugsweise Tetrahydrofuran oder Dioxan, Ammoniak, oder Mono- oder Dialkylaminen, in denen der Alkylrest vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatome aufweist, oder Gemischen davon, und/oder dem Hydrierungsprodukt verwendet wird, das in einer 1 bis 30fachen Menge, bezogen auf das Gewicht der zu hydrierenden Verbindung, vorliegt.

25 5. Verwendung eines Katalysators, wie er in einem der Ansprüche 1 bis 3 beschrieben ist, zur Hydrierung von Verbindungen, in denen mindestens eine Aminogruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist.

6. Verwendung nach Anspruch 5, wobei die aromatische Verbindung, in der mindestens eine Aminogruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist, ein aromatisches Amin oder Diamin ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 96/03983

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: **9**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

No solution to the technical problem

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/03983

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07C209/72

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)

IPC 6 C07C

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 501 265 (BAYER AG) 2 September 1992 cited in the application see page 3, line 4 - line 18 see page 3, line 43 - line 49 see page 4, line 4 - line 40 see page 5; example 3 see claims 1,6,8-10 ---	1-3,5-8
A	US,A,5 360 934 (VEDAGE ET AL.) 1 November 1994 see claims 10-12 -----	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in 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

19 December 1996

Date of mailing of the international search report

10.01.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Klag, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/03983

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-501265	02-09-92	DE-A- 4106543	03-09-92
		DE-D- 59200707	08-12-94
		JP-A- 5092138	16-04-93
		PL-B- 168181	31-01-96
		US-A- 5322965	21-06-94

US-A-5360934	01-11-94	BR-A- 9402488	14-03-95
		EP-A- 0630882	28-12-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC1/EP 96/03983

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07C209/72

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 501 265 (BAYER AG) 2.September 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 4 - Zeile 18 siehe Seite 3, Zeile 43 - Zeile 49 siehe Seite 4, Zeile 4 - Zeile 40 siehe Seite 5; Beispiel 3 siehe Ansprüche 1,6,8-10 -----	1-3,5-8
A	US,A,5 360 934 (VEDAGE ET AL.) 1.November 1994 siehe Ansprüche 10-12 -----	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ 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

19.Dezember 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10.01.97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Klag, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/03983

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-501265	02-09-92	DE-A- 4106543	03-09-92
		DE-D- 59200707	08-12-94
		JP-A- 5092138	16-04-93
		PL-B- 168181	31-01-96
		US-A- 5322965	21-06-94

US-A-5360934	01-11-94	BR-A- 9402488	14-03-95
		EP-A- 0630882	28-12-94
