

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 813 906 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
29.12.1997 Patentblatt 1997/52

(51) Int. Cl.⁶: **B01J 23/46**

(21) Anmeldenummer: 97109944.5

(22) Anmeldetag: 18.06.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

(30) Priorität: 19.06.1996 DE 19624484
22.01.1997 DE 19702103

(71) Anmelder:
**BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:
• Rühl, Thomas, Dr.
67227 Frankenthal (DE)
• Breitscheidel, Boris, Dr.
67117 Limburgerhof (DE)

• Henkelmann, Jochen, Dr.
68165 Mannheim (DE)
• Reif, Wolfgang, Dr.
67227 Frankenthal (DE)
• Menig, Helmut, Dr.
67159 Friedelsheim (DE)
• Weiguny, Sabine, Dr.
67251 Freinsheim (DE)

(74) Vertreter:
**Isenbruck, Günter, Dr. et al
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle-
Pagenberg-Dost-Altenburg-Frohwitter-Geissler
& Partner
Theodor-Heuss-Anlage 12
68165 Mannheim (DE)**

(54) **Verfahren zur Umsetzung einer organischen Verbindung in Gegenwart eines geträgerten Rutheniumkatalysators**

(57) Verfahren zur Umsetzung einer organischen Verbindung in Gegenwart eines Katalysators, der als Aktivmetall Ruthenium alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei der Träger einen mittleren Porendurchmesser von mindestens 50 nm und eine Oberfläche BET von höchstens 30 m²/g aufweist und die Menge des Aktivmetalls 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, beträgt, wobei das Verhältnis der Oberflächen des Aktivmetalls und des Katalysatorträgers < 0,05 ist, sowie der darin definierte Katalysator an sich.

EP 0 813 906 A2

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umsetzung einer organischen Verbindung in Gegenwart eines Katalysators, der als Aktivmetall Ruthenium und gegebenenfalls ein oder mehrere weitere Metalle aus der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems, aufgebracht auf einem makroporösen Träger, umfaßt.

In einer Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Umsetzung, vorzugsweise Hydrierung, einer aromatischen Verbindung, in der mindestens eine Hydroxylgruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist, wobei vorzugsweise zusätzlich zur mindestens einen Hydroxylgruppe mindestens eine, gegebenenfalls substituierte, C₁₋₁₀-Alkylgruppe und/oder mindestens eine C₁₋₁₀-Alkoxygruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist. Des Weiteren werden Monoalkyl-substituierte Phenole im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt eingesetzt.

Die ein- oder mehrkernigen aromatischen Verbindungen werden dabei in Gegenwart des hierin beschriebenen Katalysators vorzugsweise zu den entsprechenden cycloaliphatischen Verbindungen hydriert, wobei die Hydroxylgruppe erhalten bleibt.

Cycloaliphatische Alkohole, insbesondere Alkylcyclohexanole, sind wichtige Zwischenprodukte für die Herstellung verschiedener Duftstoffe, Arzneimittel und anderer organischer Feinchemikalien. Durch katalytische Hydrierung der entsprechenden aromatischen Vorläufer sind die obigen cycloaliphatischen Alkohole bequem zugänglich.

Das Verfahren, Alkylcyclohexanole durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Alkylphenole herzustellen, ist bekannt. Die Hydrierung von Alkylphenolen zu den entsprechenden Alkylcyclohexanolen in Gegenwart von Hydrierungskatalysatoren, insbesondere auf Trägern aufbrachten Katalysatoren, ist vielfach beschrieben.

Als Katalysatoren werden beispielsweise metallisches Rhodium, Rhodium-Platin-, Rhodium-Ruthenium-Legierungen sowie Ruthenium, Palladium oder Nickel auf Katalysatorträgern verwendet. Als Katalysatorträger werden Kohlenstoff, Bariumcarbonat und insbesondere Aluminiumoxid eingesetzt.

In der PL 137 526 ist die Hydrierung von p-tert.-Butylphenol zu p-tert.-Butylcyclohexanol unter Verwendung eines Nickel-Katalysators beschrieben.

In der DE-A-34 01 343 und der EP 0 141 054 ist ein Verfahren zur Herstellung von 2- und 4-tert.-Butylcyclohexanol aus 2- und 4-tert.-Butylphenol durch katalytische Hydrierung beschrieben. Die Hydrierung wird zweistufig ausgeführt, wobei in der ersten Stufe ein Palladium-Katalysator auf einem Al₂O₃-Träger und in der zweiten Stufe ein Ruthenium-Katalysator auf einem Al₂O₃-Träger verwendet wird. Der Metallgehalt auf dem Träger beträgt dabei 0,1 bis 5 Gew.-%. Die Träger sind nicht weiter spezifiziert. Es wird bei einem Druck von 300 bar unter Produktrückführung gearbeitet, und es werden vorzugsweise die cis-tert.-Butylphenole erhalten, wobei 0,1 bis 0,5 % Nebenprodukte anfallen.

Die US 2,927,127 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von p-tert.-Butylcyclohexanol und Estern davon durch katalytische Hydrierung von p-tert.-Butylphenol. Als Katalysatoren werden 5 % Rhodium auf Kohlenstoff, 5 % Palladium auf Bariumcarbonat und 5 % Ruthenium auf Kohlenstoff verwendet. Bei der Verwendung von Ruthenium auf Kohlenstoff wurde mit einem Druck von 70 bis 120 bar und einer Temperatur von 74 bis 93°C gearbeitet. Als Hydrierungsprodukt wurden 66% cis-Isomer erhalten.

In der DE-A-29 09 663 ist ein Verfahren zur Herstellung von cis-Alkylcyclohexanolen durch katalytische Hydrierung der entsprechenden Alkylphenole beschrieben. Als Katalysator wurde Ruthenium auf einem Al₂O₃-Träger verwendet. Es wurde bei Drücken von 40, 60 oder 80 bar gearbeitet. Als Produkt wurden überwiegend cis-Alkylcyclohexanole erhalten, wobei als Nebenprodukt 0,1 bis 1 % Alkylbenzole anfielen.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Umsetzung, vorzugsweise Hydrierung, einer aromatischen Verbindung, in der mindestens eine Aminogruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist, wobei vorzugsweise zusätzlich zur mindestens einen Aminogruppe mindestens eine, ggf. substituierte, C₁₋₁₀-Alkylgruppe und/oder mindestens eine C₁₋₁₀-Alkoxygruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist. Insbesondere bevorzugt werden Monoallyl-substituierte Amine eingesetzt.

Die ein- oder mehrkernigen aromatischen Verbindungen werden dabei in Gegenwart des hierin beschriebenen Katalysators vorzugsweise zu den entsprechenden cycloaliphatischen Verbindungen hydriert, wobei die Aminogruppe erhalten bleibt.

Cycloaliphatische Amine, insbesondere gegebenenfalls substituierte Cyclohexylamine und Dicyclohexylamine, finden Verwendung zur Herstellung von 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 Epoxidharze.

Es ist bekannt, cycloaliphatische Amine durch katalytische Hydrierung der entsprechenden ein- oder mehrkernigen aromatischen Amine herzustellen. Die Hydrierung von aromatischen Aminen zu den entsprechenden cycloaliphatischen Aminen in Gegenwart von Hydrierungskatalysatoren, insbesondere auf Trägern aufbrachten Katalysatoren, ist vielfach beschrieben.

Als Katalysatoren werden beispielsweise Raney-Kobalt mit basischen Zusätzen (JP 43/3180), Nickel-Katalysatoren (US 4,914,239, DE 80 55 18), Rhodium-Katalysatoren (BE 73 93 76, JP 70 19 901, JP 72 35 424), sowie Palladi-

umkatalysatoren (US 3,520,928, EP 501 265, EP 53 818, JP 59/196 843) verwendet. In der Mehrzahl werden jedoch rutheniumhaltige Katalysatoren eingesetzt.

Aus der DE 21 32 547 ist ein Verfahren zur Hydrierung ein- oder mehrkerniger aromatischer Diamine zu den entsprechenden cycloaliphatischen Aminen bekannt, das in Gegenwart eines suspendierten Rutheniumkatalysators 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 Form auf aktivierten Aluminiumpellets verwendet. Nach vier Rückführungen begann der Katalysator seine Wirksamkeit zu verlieren.

Die EP 324 984 betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Gemisches aus gegebenenfalls substituiertem Cyclohexylamin und gegebenenfalls substituiertem Dicyclohexylamin durch Hydrierung von gegebenenfalls substituiertem Anilin unter Verwendung eines Ruthenium und Palladium auf einem Träger enthaltenden Katalysators, der darüber hinaus eine alkalisch reagierende Alkalimetallverbindung als Modifiziermittel enthält. Ein prinzipiell ähnliches Verfahren ist in der EP 501 265 beschrieben, wobei dort der Katalysator als Modifiziermittel Niobsäure, Tantalsäure oder ein Gemisch beider enthält.

In der US 2,606,925 wird ein Verfahren zur Herstellung einer Aminocyclohexyl-Verbindung durch Hydrieren einer entsprechenden aromatischen Verbindung beschrieben, wobei ein Rutheniumkatalysator, dessen aktive katalytische Komponente ausgewählt wird unter elementarem Ruthenium, Rutheniumoxiden, Rutheniumsalzen, in denen das Ruthenium im Anion oder im Kation vorhanden ist. Wie die Beispiele dieses Verfahrens zeigen, wird auch dort der Katalysator in einer getrennten Stufe hergestellt und getrocknet und nach längerer Trocknungszeit in das Reaktionsgefäß eingebracht.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Cyclohexylamin wird in der US 2,822,392 beschrieben, wobei das Hauptaugenmerk dieser Patentschrift auf die Verwendung eines speziellen Reaktors, in dem das Anilin und der Wasserstoff als Ausgangsprodukte im Gegenstrom miteinander zur Umsetzung gebracht werden, gerichtet ist.

Die US 3,636,108 und US 3,697,449 betreffen die katalytische Hydrierung aromatischer, Stickstoff enthaltender Verbindung unter Verwendung eines Rutheniumkatalysators, der zusätzlich eine Alkalimetallverbindung als Modifiziermittel umfaßt.

Allen oben beschriebenen Verfahren gemeinsam ist die Verwendung von mesoporösen Trägern mit BET-Oberflächen, die typischerweise zwischen 50 und über 1000 m²/g liegen, um eine hohe Aktivität des Katalysators zu erzielen.

Ferner hat es sich, insbesondere bei der Hydrierung mit einem rhodiumhaltigen Katalysator, neben dem hohen Preis für den Katalysator, als nachteilig erwiesen, daß bei diesen Umsetzungen nicht selten größere Mengen an Alkylbenzolen sowie weiteren, nicht identifizierbaren Verbindungen, die bei der Hydrierung als Zersetzungs- bzw. Nebenprodukte gebildet werden, auftraten. Diese Nebenprodukte erschweren die Aufarbeitung und Reinigung des Reaktionsproduktes insbesondere dann, wenn z. B. Alkylcyclohexanole als Duftstoffe bzw. zur Herstellung von Duftstoffen verwendet werden sollen. Ferner nimmt die Aktivität vieler der in den oben beschriebenen Verfahren verwendete Katalysatoren rasch ab, und zwar insbesondere dann, wenn die Hydrierung zur Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren Reaktionstemperaturen durchgeführt wird.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Umsetzung, vorzugsweise Hydrierung, von Polymeren mit hydrierbaren Gruppen, vorzugsweise mit Nitrilgruppen unter Verwendung des hierin beschriebenen makroporösen, Ruthenium enthaltenden Katalysators.

Verfahren zur Hydrierung von Polymeren, die mindestens eine hydrierbare Einheit aufweisen, sind an sich bekannt. Eine Gruppe von Polymeren, die in der Vergangenheit besonders intensiv als Edukte in Verfahren zur Hydrierung von Polymeren eingesetzt wurden, stellen Nitrilgruppen aufweisende Polymere dar. Diese werden auch im erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise eingesetzt, wobei die entsprechenden Amingruppen enthaltenden Polymere erhalten werden.

Die bei diesem Verfahren erhaltenen Polymere mit Amingruppen können beispielsweise als Verzweigungsmittel, Vernetzungsmittel oder Komplexbildner eingesetzt werden, wobei als bevorzugte Anwendungsgebiete für derartige Polymere z.B. die Papierherstellung, Waschmittelindustrie, Klebstoffe und Kosmetika zu nennen sind.

Für die Reduktion von Polymeren, die Nitrilgruppen enthalten, zu Polymeren, die Amingruppen enthalten, wurden in der Vergangenheit eine Vielzahl von Systemen beschrieben, wobei neben der Reduktion mit komplexen Metallhydriden, wie sie beispielsweise in den deutschen Patenten DE 1 226 303 und DE 2 905 671 beschrieben sind, auch die Hydrierung mit Wasserstoff zu nennen ist.

Letztere ist wesentlich kostengünstiger und benötigt im Gegensatz zur Reduktion mit komplexen Metallhydriden nur katalytische Mengen einer metallhaltigen Komponente, was sowohl ökonomische als auch ökologische Vorteile mit sich bringt.

Die Hydrierung mit Wasserstoff wurde in der Vergangenheit sowohl homogen katalysiert als auch heterogen katalysiert durchgeführt.

Die homogene Katalyse ist chemisch elegant, doch die Katalysatorabtrennung ist wesentlich aufwendiger als bei der heterogenen Katalyse. Insbesondere bei katalytischen Prozessen an Polymeren ist die Verwendung eines homo-

genen Katalysators nachteilig, da eine destillative Abtrennung des polymeren Produkts vom Katalysator nicht möglich ist. Wenn man das polymere Produkt durch Kristallisation oder Fällung vom homogenen Katalysator abtrennen will, erfordert dies mehrmalige Kristallisation, da Einschlüsse des Katalysators unvermeidbar sind, was zu verlängerten Reaktionsdauern und höheren Kosten führt.

5 Probleme bei der Katalysatorabtrennung treten bei der heterogen-katalytischen Reaktionsführung nicht auf. Die bislang bekannten heterogen-katalytischen Verfahren zur Hydrierung von Polymeren, die Nitrilgruppen enthalten, meist unter Verwendung von Metall-Festbettkatalysatoren nach Raney führen jedoch häufig nur zu unbefriedigenden Umsätzen und Selektivitäten.

10 So beschreibt die US 2,456,428 die Hydrierung von Polyacrylnitril, Polymethacrylnitril und ähnlichen Polymeren. Nach der Hydrierung in Gegenwart von Raney-Nickel als Katalysator muß nicht-umgesetztes Polymer vor der weiteren Aufarbeitung abgetrennt werden. Die dort beschriebene Umsetzung ist demgemäß nicht vollständig verlaufen; die mit diesem Verfahren zu erreichenden Ausbeuten sind schlecht.

15 Gemäß der US 3,122,526, die die Hydrierung von cyanoethyliertem Polyacrylnitril unter Verwendung von Raney-Nickel als Katalysator betrifft, wird ebenfalls eine nur mäßige Ausbeute des korrespondierenden Amins von unter 10% erhalten.

20 Die US 2,585,583 beschreibt die Hydrierung von Copolymeren aus Butadien und Acrylnitril bzw. Methacrylnitril an Suspensions-Hydrierkatalysatoren. Die US 2,647,146 beschreibt die Hydrierung von Butadien-Oligomeren mit Nitrilendgruppen unter Verwendung eines Gemischs aus zwei Suspensionskatalysatoren (Pd auf Kohle und Ni auf Kieselsäure). Gemäß dieser beiden Verfahren müssen jeweils die dort verwendeten Katalysatoren durch Filtration von der Reaktionslösung abgetrennt werden.

Zusammenfassend läßt sich demnach feststellen, daß die Hydrierung von Polymeren, die Nitrilgruppen enthalten, zu Polymeren, die Amingruppen enthalten, zwar bekannt ist, gute Ausbeuten des Amingruppen enthaltenden Polymers bislang jedoch nur unter Verwendung von Suspensionskatalysatoren erreicht wurden. Diese müssen durch Filtration von der Reaktionslösung abgetrennt werden und können nicht in einem Festbettreaktor eingesetzt werden.

25 Ein Katalysator, bestehend aus einem makroporösen Trägermaterial, auf das ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems aufgebracht ist, der zur Hydrierung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen verwendet werden kann, ist in der US 5,110,779 beschrieben. Neunzig Prozent der im Trägermaterial vorhandenen Poren des dort beschriebenen Katalysators besitzen einen Durchmesser von mehr als 100 nm. Das Verhältnis der Oberflächen von Metall zu Träger beträgt dabei 0,07 bis 0,75:1. Dabei wird im Rahmen dieser Patentschrift insbesondere auf die große Oberfläche des Metalls im Verhältnis zum Träger abgehoben, und als überraschend angegeben, da ein derartiger Katalysator noch über eine hohe Aktivität verfügt.

30 Ferner betrifft die vorliegende Erfindung insbesondere ein Verfahren zur Umsetzung, vorzugsweise Hydrierung, einer organischen Verbindung, die mindestens eine C=O-Gruppe aufweist, wie z. B. ein Keton, Aldehyd, eine Carbonsäure oder ein Derivat davon, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon.

35 Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung lag demgemäß in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Umsetzung, vorzugsweise Hydrierung, einer organischen Verbindung, wie eingangs definiert, wobei sehr hohe Ausbeuten beziehungsweise nahezu vollständiger Umsatz erreicht werden.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung liegt in der Bereitstellung eines derartigen Verfahrens, wobei lediglich ein minimaler Anteil von Nebenprodukten beziehungsweise Zersetzungsprodukten während der Hydrierung anfällt.

40 Ferner sollte es möglich sein, das Verfahren unter hohen Katalysatorbelastungen und langen Standzeiten mit einer extrem hohen Turn-Over-Zahl durchzuführen, wobei die entsprechenden Hydrierungsprodukte in hoher Ausbeute und hoher Reinheit erhalten werden.

45 Gelöst werden eine oder mehrere der vorstehenden Aufgaben durch ein Verfahren zur Umsetzung einer organischen Verbindung in Gegenwart eines Katalysators, der als Aktivmetall Ruthenium alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei der Träger einen mittleren Porendurchmesser von mindestens 50 nm und eine Oberfläche BET von höchstens 30 m²/g aufweist und die Menge des Aktivmetalls 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, beträgt, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Oberflächen des Aktivmetalls und des Katalysatorträgers < 0,05 ist.

50 Die vorstehenden Aufgaben sowie gegebenenfalls weitere Aufgaben werden durch Verfahren zur Hydrierung, wie sie in den Unteransprüchen beschrieben sind, gelöst. Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß sehr gute Ergebnisse bei der Verwendung von lediglich geringen Metallgehalten im Katalysator erzielt werden.

55 Ferner weist das erfindungsgemäße Verfahren hohe Turn-Over-Zahlen bei hoher Katalysatorbelastung und über lange Katalysatorstandzeiten hinweg auf. Die Katalysatorbelastung ist dabei die Raum/Zeit-Ausbeute des Verfahrens, d.h. die Menge des umgesetzten Edukts 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.

Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung den hierin definierten Katalysator an sich, d.h. einen Katalysator, der als Aktivmetall Ruthenium alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei der Träger einen mittleren Porendurchmesser von mindestens 50 nm und eine Oberfläche BET von höchstens 30 m²/g aufweist und die Menge des Aktivmetalls 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, beträgt, wobei das Verhältnis der Oberflächen des Aktivmetalls und des Katalysatorträgers < 0,05 ist.

VERBINDUNGEN

Der Begriff "organische Verbindung", wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, umfaßt alle organischen Verbindungen, die katalytisch umgesetzt werden können, insbesondere solche, die mit Wasserstoff zu behandelnde Gruppen, wie z.B. C-C-Doppel- oder C-C-Dreifach-Bindungen, aufweisen. Er umfaßt sowohl niedermolekulare organische Verbindungen als auch Polymere. "Niedermolekulare organische Verbindungen" sind dabei Verbindungen mit einem Molekulargewicht von unter 500. Der Begriff "Polymer" ist dahingehend definiert, daß er Moleküle mit einem Molekulargewicht von mehr als ungefähr 500 bezeichnet.

Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere ein Verfahren zur Umsetzung einer organischen Verbindung in Gegenwart eines Katalysators wie hierin definiert, wobei die Umsetzung eine Hydrierung, Dehydrierung, Hydrogenolyse, aminierende Hydrierung oder Dehalogenierung, weiter bevorzugt eine Hydrierung ist.

Dabei können insbesondere organische Verbindungen eingesetzt werden, die eine oder mehrere der folgenden Struktureinheiten aufweisen:



(III)



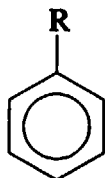
Besonders geeignet ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Umsetzung, vorzugsweise Hydrierung, einer organischen Verbindung, die ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus einer aromatischen Verbindung, in der mindestens eine Hydroxylgruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist, einer aromatischen Verbindung, in der mindestens eine Aminogruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist, einem Keton, einem Aldehyd, einer Carbonsäure oder einem Derivat davon, einem Polymer, das mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweist, einem Polymer, das mindestens eine C=O-Gruppe aufweist, einem Polymer, das mindestens eine C=N-Gruppe aufweist, und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens können auch organische Verbindungen umgesetzt werden, die Einheiten verschiedener Strukturen, wie oben definiert, enthalten, z.B. organische Verbindungen, die sowohl C-C-Mehrfachbindungen als auch Carbonylgruppen aufweisen, da die im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten Katalysatoren in der Lage sind, zunächst eine der beiden Gruppen selektiv umzusetzen, vorzugsweise zu hydrieren, d.h. eine Hydrierung dieser Gruppen von ungefähr 90 bis 100% zu erreichen, während zunächst gleichzeitig die anderen Gruppen zu weniger als 25% und im allgemeinen in einem Bereich von 0 bis ungefähr 7% umgesetzt, vorzugsweise hydriert werden. Dabei werden im allgemeinen zunächst die C-C-Mehrfachbindungen und anschließend die

C=O-Gruppen umgesetzt bzw. hydriert.

Der Begriff "aromatische Verbindung, in der mindestens eine Hydroxylgruppe an einem aromatischen Kern gebunden ist" bzw. "aromatische Verbindung, in der mindestens eine Aminogruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist" steht für alle Verbindungen, die eine Einheit der folgenden

Struktur (I) aufweisen:



(I)

wobei R eine Hydroxyl- oder eine Aminogruppe darstellt.

Sofern im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens aromatische Verbindungen eingesetzt werden, in denen mindestens eine Hydroxylgruppe und ferner mindestens ein gegebenenfalls substituierter C₁₋₁₀-Alkylrest und/oder -Alkoxyrest an einen aromatischen Kern gebunden ist, kann je nach Reaktionsbedingungen (Temperatur, Lösungsmittel) das erhaltene Isomerenverhältnis von cis- zu trans-konfigurierten Produkten in einem weiten Bereich variiert werden. Ferner können die erhaltenen Verbindungen ohne weitere Reinigungsschritte weiterverarbeitet werden. Dabei wird die Bildung von Alkylbenzolen praktisch vollständig vermieden.

Wie auch die oben beschriebenen Verbindungen, in denen mindestens eine Hydroxylgruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist, können im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens auch aromatische Verbindungen, in denen mindestens eine Aminogruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist, mit hoher Selektivität zu den entsprechenden cycloaliphatischen Verbindungen hydriert werden, wobei für die zusätzlich mit einem C₁₋₁₀-Alkylrest und/oder -Alkoxyrest substituierten Amine bezüglich des Verhältnisses der cis- und trans-Isomeren das oben Gesagte gilt.

Insbesondere wird im Rahmen dieser Ausführungsform die Bildung von Desaminierungsprodukten, wie beispielsweise Cyclohexanen oder teilhydrierten Dimerisierungsprodukten wie Phenylcyclohexylaminen, praktisch vollständig vermieden.

Im einzelnen können im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens folgende Verbindungen umgesetzt werden:

Aromatische Verbindungen, in denen mindestens eine Hydroxylgruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können aromatische Verbindungen, in denen mindestens eine Hydroxylgruppe und vorzugsweise ferner mindestens ein gegebenenfalls substituierter C₁₋₁₀-Alkylrest und/oder Alkoxyrest an einen aromatischen Kern gebunden ist, umgesetzt, vorzugsweise zu den entsprechenden cycloaliphatischen Verbindungen hydriert werden, wobei auch Gemische zweier oder mehr dieser Verbindungen eingesetzt werden können.

Dabei können die aromatischen Verbindungen einkernige oder mehrkernige aromatische Verbindungen sein. Die aromatischen Verbindungen enthalten mindestens eine Hydroxylgruppe, die an einen aromatischen Kern gebunden ist, die einfachste Verbindung dieser Gruppe ist Phenol. Vorzugsweise weisen die aromatischen Verbindungen eine Hydroxylgruppe pro aromatischem Kern auf. Die aromatischen Verbindungen können an dem aromatischen Kern oder den aromatischen Kernen substituiert sein durch einen oder mehrere Alkyl- und/oder Alkoxyreste, vorzugsweise C₁₋₁₀-Alkyl- und/oder Alkoxyreste, besonders bevorzugt C₁₋₁₀-Alkylreste, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, tert.-Butylreste; unter den Alkoxyresten sind die C₁₋₈-Alkoxyreste, wie z.B. Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-, Isopropoxy-, Butoxy-, Isobutoxy-, tert.-Butoxy-Reste, 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.

Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäß umsetzbaren, vorzugsweise hydrierbaren Verbindungen mindestens einen, vorzugsweise einen bis vier, insbesondere einen C₁₋₁₀-Alkylrest auf, der sich vorzugsweise am gleichen aromatischen Kern befindet wie die mindestens eine Hydroxylgruppe. Bevorzugte Verbindungen sind (Mono)alkylphenole, wobei der Alkylrest in o-, m- oder p-Position zur Hydroxylgruppe stehen kann. Insbesondere bevorzugt sind trans-Alkylphenole, auch als 4-Alkylphenole bezeichnet, wobei der Alkylrest vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist und insbesondere ein tert.-Butylrest ist. Bevorzugt ist 4-tert.-Butylphenol. Erfindungsgemäß verwendbare mehrkernige aromatische Verbindungen sind beispielsweise β-Naphthol und α-Naphthol.

Die aromatischen Verbindungen, in denen mindestens eine Hydroxylgruppe und vorzugsweise ferner mindestens ein gegebenenfalls substituierter C₁₋₁₀-Alkylrest und/oder Alkoxyrest an einen aromatischen Kern gebunden ist, kön-

nen auch mehrere aromatische Kerne aufweisen, die über einen Alkylrest, vorzugsweise eine Methylengruppe verknüpft sind. Die verknüpfende Alkylengruppe, vorzugsweise Methylengruppe, kann einen oder mehrere Alkylsubstituenten aufweisen, die C₁₋₂₀-Alkylreste sein können und vorzugsweise C₁₋₁₀-Alkylreste, besonders bevorzugt sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl- oder tert.-Butylreste, sind.

5 Dabei kann jeder der aromatischen Kerne mindestens eine Hydroxylgruppe gebunden enthalten. Beispiele solcher Verbindungen sind Bisphenole, die in 4-Position über einen Alkylrest, vorzugsweise einen Methylenrest, verknüpft sind.

Insbesondere bevorzugt umgesetzt wird im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ein mit einem C₁₋₁₀-Alkylrest, vorzugsweise C₁₋₆-Alkylrest, substituiertes Phenol, wobei der Alkylrest gegebenenfalls mit einem aromatischen Rest substituiert ist, oder Gemische zweier oder mehrerer dieser Verbindungen.

10 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform dieses Verfahrens wird p-tert.-Butylphenol, Bis(p-hydroxyphenyl)dimethylmethan oder ein Gemisch davon umgesetzt.

Aromatische Verbindungen, in denen mindestens eine Aminogruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist

15

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können ferner aromatische Verbindungen, in denen mindestens eine Aminogruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist, umgesetzt, vorzugsweise zu den entsprechenden cycloaliphatischen Verbindungen hydriert werden, wobei auch Gemische zweier oder mehr dieser Verbindungen eingesetzt werden können. 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 C₁₋₂₀-Alkylreste, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, tert.-Butylreste; unter den Alkoxyresten sind die C₁₋₈-Alkoxyreste, wie z.B. Methoxy-, Ethoxy-, Propoxy-, Isopropoxy-, Butoxy-, Isobutoxy-, tert.-Butoxy-Reste, 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.

20

25

Die aromatische Verbindung, in der mindestens eine Aminogruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist, kann auch mehrere aromatische Kerne aufweisen, die über eine Alkylengruppe, vorzugsweise eine Methylengruppe, verknüpft sind. Die verknüpfende Alkylengruppe, vorzugsweise Methylengruppe, kann einen oder mehrere Alkylsubstituenten aufweisen, die C₁₋₂₀-Alkylreste sein können und vorzugsweise C₁₋₁₀-Alkylreste, besonders bevorzugt Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, sec.-Butyl- oder tert.-Butylreste, sind.

30

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

35

Besonders bevorzugte Verbindungen sind Anilin, Naphthylamin, Diaminobenzole, Diaminotoluole und Bis-p-aminophenylmethan oder Gemische davon.

C=O-Gruppen enthaltende Verbindungen

40

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können C = O-Gruppen enthaltende Verbindungen, also insbesondere Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren und deren Derivate, wie z.B. Carbonsäureester, Carbonsäurehalogenide und Carbonsäureanhydride sowie Gemische aus zwei oder mehr der oben genannten Verbindungen umgesetzt, insbesondere hydriert werden.

45

Dabei werden insbesondere Aldehyde und Ketone, vorzugsweise solche mit 1 bis 20 C-Atomen, wie z.B. Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, Valeraldehyd, Caproaldehyd, Heptaldehyd, Phenylacetaldehyd, Acrolein, Crotonaldehyd, Benzaldehyd, o-Tolualdehyd, m-Tolualdehyd, p-Tolualdehyd, Salicylaldehyd, Anisaldehyd, Vanillin, Zimtaldehyd, Aceton, Methylethylketon, 2-Pentanon, 3-Pentanon, 2-Hexanon, 3-Hexanon, Cyclohexanon, Isophoron, Methylisobutylketon, Mesityloxid, Acetophenon, Propiophenon, Benzophenon, Benzalacetone, Dibenzalacetone, Benzalacetophenon, Glykolaldehyd, Glyceraldehyd, Glyoxal, 2,3-Butandion, 2,4-Pentandion, 2,5-Hexandion, Terphthalaldehyd, Glutaraldehyd, Diethylketon, Methylvinylketon, Acetylacetone, 2-Ethylhexanal oder Gemische aus zwei oder mehr davon eingesetzt.

50

Ferner kommen auch Polyketone, wie z.B. Ethylen/CO-Copolymere zum Einsatz.

Ferner lassen sich Carbonsäuren und Derivate davon umsetzen, wobei solche mit 1 bis 20 C-Atomen bevorzugt sind. Im einzelnen zu nennen sind:

55

Carbonsäuren, wie z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, n-Valeriansäure, Trimethylelessigsäure ("Pivalinsäure"), Capronsäure, Önanthsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure,

Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Cyclohexancarbonsäure, Benzoesäure, Phenyllessigsäure, o-Toluylsäure, m-Toluylsäure, p-Toluylsäure, o-Chlorbenzoesäure, p-Chlorbenzoesäure, o-Nitrobenzoesäure, p-Nitrobenzoesäure, Salicylsäure, p-Hydroxybenzoesäure, Anthranilsäure, p-Aminobenzoesäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure;

Carbonsäurehalogenide, wie z.B. die Chloride oder Bromide der oben genannten Carbonsäuren, insbesondere Acetylchlorid oder -bromid, Stearylchlorid oder -bromid und Benzoylchlorid oder -bromid, die insbesondere dehalogeniert werden;

Carbonsäureester, wie z.B. die C₁-C₁₀-Alkylester der oben genannten Carbonsäuren, insbesondere Methylformiat, Essigester, Buttersäurebutylester, Terephthalsäuredimethylester, Adipinsäuredimethylester, (Meth)acrylsäuremethylester, Butyrolacton, Caprolacton und Polycarbonsäureester, wie z.B. Polyacryl- und Polymethacrylsäureester und deren Copolymere und Polyester, wie z.B. Polymethylmethacrylat, wobei hier insbesondere Hydrogenolysen, also die Umsetzung von Estern zu den entsprechenden Säuren und Alkoholen, durchgeführt werden;

Carbonsäureanhydride, wie z.B. die Anhydride der oben genannten Carbonsäuren, insbesondere Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid, Benzoesäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid.

Carbonsäureamide, wie z.B. Formamid, Acetamid, Propionamid, Stearamid, Terephthalsäureamid.

Ferner können auch Hydroxycarbonsäuren, wie z.B. Milch-, Äpfel-, Wein- oder Zitronensäure, oder Aminosäuren, wie z.B. Glycin, Alanin, Prolin und Arginin, umgesetzt werden.

Nitrile

Ferner können auch Nitrile umgesetzt werden, vorzugsweise aliphatische und aromatische Mono- und Dinitrile, wie z.B. Acetonitril, Propionitril, Butyronitril, Stearinsäurenitril, Isocrotonsäurenitril, 3-Butennitril, Propinnitril, 3-Butinnitril, 2,3-Butadiennitril, 2,4-Pentadiennitril, 3-Hexen-1,6-dinitril, Chloracetonitril, Trichloracetonitril, Milchsäurenitril, Phenolacetonitril, 2-Chlorbenzonitril, 2,6-Dichlorbenzonitril, Isophthalsäuredinitril und Terephthalsäuredinitril, insbesondere von aliphatischen α,ω -Dinitrilen, wie z.B. Bernsteinsäuredinitril, Glutarsäuredinitril, Adipinsäuredinitril, Pimelinsäuredinitril und Korksäuredinitril, oder Aminonitrilen, wie z.B. 4-Aminobutansäurenitril, 5-Aminopentansäurenitril, 6-Aminoheptansäurenitril, 7-Aminoheptansäurenitril und 8-Aminooctansäurenitril.

Ferner lassen sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren folgende Umsetzungen durchführen:

die Hydrierung von aromatischen Verbindungen, wie z.B. Benzol, Toluolen, Xylole, Naphthalinen sowie substituierten Derivaten davon, zu den entsprechenden alicyclischen Verbindungen; die Hydrierung von Alkenen oder Alkinen, wie z.B. Ethylen, Propylen, 1-, 2-Buten, 1-, 2-, 3- und 4-Octen, Butadien und Hexatrien zu den entsprechenden Alkanen; die Hydrierung von Nitroalkanen, wie z.B. Nitroethan, Nitromethan, Nitropropan und 1,1-Dinitroethan zu den entsprechenden Aminen;

die Hydrierung von Iminen, wie z.B. Chinonimininen, Ketimininen, Ketenimininen oder aliphatischen Iminen, wie z.B. Propanimin, Hexanimin; die Dehalogenierung von Halogenatome enthaltenden organischen Verbindungen, insbesondere von aromatischen halogenhaltigen Verbindungen, wie z.B. Chlor- und Brombenzol, Brom- und Chlortoluolen sowie Chlor- und Bromxylole, wobei dort auch jeweils mit mehreren Halogenatomen substituierte Verbindungen eingesetzt werden können; die aminierende Hydrierung von z.B. Alkoholen, wie z.B. Vinylalkohol.

Ferner lassen sich Oxime mit dem erfindungsgemäßen Verfahren umsetzen oder sekundäre Amine aus Ketonen und primären Aminen herstellen.

Polymere

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können auch für Hydrierungen, Dehydrierungen, Hydrogenolysen, aminierende Hydrierungen und Dehalogenierungen von großen Molekülen, vorzugsweise von Polymeren, verwendet werden.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Umsetzung eines Polymers, das mindestens eine katalytisch umsetzbare Gruppe aufweist, in Gegenwart des oben beschriebenen Katalysators, wobei die Hydrierung von C=O-Gruppen aufweisenden Polymeren, wie z.B. Polyester von Dicarbonsäuren, ungesättigten Monocarbon-

säuren, wie z.B. Poly(meth)acrylaten, Olefin/CO-Copolymeren oder Polyketonen, sowie die Hydrierung von Nitrilgruppen aufweisenden Polymeren, wie z.B. Styrol-Butadien-Copolymeren, Acrylnitril-Copolymeren, und die aminierende Hydrierung von Polyvinylalkoholen und Polyketonen bevorzugt ist.

Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Hydrierung eines Polymers, das mindestens eine C=O-Gruppe aufweist, oder eines Polymers, das mindestens eine C=N-Gruppe aufweist, in Gegenwart des oben genannten Katalysators.

Der Begriff "Polymer, das mindestens eine katalytisch umsetzbare Einheit aufweist" steht für alle Polymere, die derartige Einheiten aufweisen, insbesondere für Polymere, die Einheiten der folgenden Strukturen (I) bis (VIII), wie oben bezüglich der monomeren Verbindungen definiert, oder ein Halogenatom aufweisen. Dabei ist es selbstverständlich, daß die hier in Rede stehenden Polymere die jeweilige Einheit mindestens einmal enthalten und sich auch innerhalb des erfindungsgemäß umgesetzten Polymers eine oder mehrere Einheiten von zwei oder mehr der Strukturen (I) bis (VIII) befinden können.

Das mittlere Molekulargewicht der im erfindungsgemäßen Verfahren umzusetzenden Polymere beträgt im allgemeinen ungefähr 500 bis ungefähr 500.000, vorzugsweise ungefähr 1.000 bis ungefähr 100.000 und weiter bevorzugt ungefähr 1.000 bis ungefähr 50.000, es können jedoch auch Polymere mit höherem Molekulargewicht bis hin zu einer oder mehreren Millionen umgesetzt werden.

Als Beispiele für im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens umsetzbare, vorzugsweise hydrierbare Polymere sind die folgenden zu nennen:

Polymere mit C—C-Doppelbindungen, wie z.B. Polybutadiene, wie z.B. Poly(2,3-dimethylbutadien), Polyisopren, Polyacetylene und Polycyclopenta- und -hexadiene; Polymere mit C—C-Dreifachbindungen, wie z.B. Polydiacetylene; Polymere mit aromatischen Gruppen, wie z.B. Polystyrol, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Terpolymeren und Styrol-Acrylnitril-Copolymeren; Polymere mit C—N-Dreifachbindungen, wie z.B. Polyacrylnitril, Polyacrylnitril-Copolymeren mit z.B. Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylacetat oder (Meth)acrylsäureestern oder Gemischen aus zwei oder mehr davon als Comonomere; Polymere mit C—O-Doppelbindungen, wie z.B. Polyester, Polyacrylamide, Polyacrylsäuren, Polyharnstoffe und Polyketone; Polymere mit C—S-Doppelbindungen, wie z. B. Polysulfone und Polyethersulfone; halogenhaltige Polymere, wie z.B. Polyvinylchlorid und Polyvinylidenchlorid; sowie Nitrogruppen enthaltende Polymere, die durch Nitrierung von z.B. Polyolefinen durch polymeranaloge Umsetzung erhalten werden können.

Beispiele für im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt eingesetzte Polymere schließen Polyisopren, Polybutadien, Ethylen/CO-Copolymere, Propylen/CO-Copolymere, Polymethyl(meth)acrylat, Polyterephthalate, Polyadipate, Styrol-Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Styrol-Butadien-Copolymere, Styrol-Isopren-Styrol-Triblockcopolymeren, Styrol-Butadien-Styrol-Triblockcopolymeren und Styrol-Butadien-Styrol-Sternblock-Copolymeren ein.

Im allgemeinen findet eine vollständige Umsetzung der eingesetzten Edukte statt. Die Umsetzung, vorzugsweise Hydrierung, kann jedoch auch so durchgeführt werden, daß durch geeignete Wahl von Temperatur, z.B. H₂-Druck und H₂-Menge lediglich eine Art von z.B. hydrierbaren Gruppen hydriert wird, während die andere Art von hydrierbaren Gruppen nicht hydriert wird.

Besonders geeignet ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Umsetzung, vorzugsweise Hydrierung, von Polymeren, die Einheiten verschiedener Strukturen, wie oben definiert, enthalten, z.B. Polymere, die sowohl C-C-Mehrfachbindungen als auch C=O-Gruppen und/oder C=N-Gruppen aufweisen, da die im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten Katalysatoren in der Lage sind, zunächst die C-C-Mehrfachbindungen selektiv umzusetzen, d.h. eine Umsetzung dieser Gruppen von ungefähr 90 bis 100% zu erreichen, während zunächst gleichzeitig die C=O- und/oder C=N-Gruppen zu weniger als 25% und im allgemeinen in einem Bereich von 0 bis ungefähr 7% umgesetzt, z.B. hydriert werden.

Nach Beendigung der Umsetzung der in den Polymeren vorhandenen C-C-Mehrfachbindungen ist es selbstverständlich möglich, durch weitere Zufuhr von Wasserstoff auch die restlichen, im Polymer vorhandenen ungesättigten Gruppen, wie z.B. C=O-Gruppen, nahezu quantitativ umzusetzen, z.B. zu hydrieren.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl für bereits isolierte als auch für lebende Polymere eingesetzt werden.

KATALYSATOREN

Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren können technisch hergestellt werden durch Auftragen von Ruthenium und gegebenenfalls mindestens einem Metall der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems, das verschieden von Ru ist, auf einem geeigneten Träger.

Die Auftragung kann durch Tränken des Trägers in wäßrigen Metallsalzlösungen, wie wäßrigen Rutheniumsalzlö-

sungen, 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 des Periodensystems eignen sich die Nitrate, Nitrosylnitrate, Halogenide, Carbonate, Carboxylate, Acetylacetonate, Chlorokomplexe, Nitrokomplexe oder Aminkomplexe der entsprechenden Metalle, wobei die Nitrate und Nitrosylnitrate bevorzugt sind.

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

Die mit der Rutheniumsalz- bzw. Metallsalzlösung beschichteten bzw. getränkten Träger werden anschließend, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 100°C und 150°C, getrocknet und wahlweise bei Temperaturen zwischen 200°C und 600°C, vorzugsweise zwischen 350°C und 450°C calciniert. Bei getrennter Auftränkung wird der Katalysator nach jedem Tränkschritt getrocknet und wahlweise calciniert, wie oben beschrieben. Die Reihenfolge, in der die Aktivkomponenten aufgetragen werden, ist dabei frei wählbar.

Anschließend werden die beschichteten und getrockneten sowie wahlweise calcinierten Träger durch Behandlung in einem Gasstrom, der freien Wasserstoff enthält, bei Temperaturen zwischen ungefähr 30°C und ungefähr 600°C, vorzugsweise zwischen ungefähr 150°C und ungefähr 450°C aktiviert. Vorzugsweise besteht der Gasstrom aus 50 bis 100 Vol.-% H₂ und 0 bis 50 Vol.-% N₂.

Werden neben Ruthenium ein oder mehrere weitere Metalle der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems auf den Träger aufgebracht, so werden vorzugsweise Platin, Kupfer, Rhenium, Cobalt und Nickel oder Gemische von zwei oder mehr davon verwendet.

Die Ruthenium- bzw. Metallsalzlösung wird in einer solchen Menge auf den oder die Träger aufgebracht, daß der Gesamtgehalt an Aktivmetall, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, ungefähr 0,01 bis ungefähr 30 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 0,01 bis ungefähr 5 Gew.-%, weiter bevorzugt ungefähr 0,01 bis ungefähr 1 Gew.-%, und insbesondere ungefähr 0,05 bis ungefähr 1 Gew.-% beträgt.

Die Metalloberfläche auf dem Katalysator beträgt dabei insgesamt vorzugsweise ungefähr 0,01 bis ungefähr 10 m²/g, weiter bevorzugt ungefähr 0,05 bis ungefähr 5 m²/g und insbesondere ungefähr 0,05 bis ungefähr 3 m²/g des Katalysators. Die Metalloberfläche wird mittels der von J. LeMaitre et al. in "Characterization of Heterogenous Catalysts", Hrsg. Francis Delaney, Marcel Dekker, New York 1984, S. 310 - 324, beschriebenen Chemisorptionsverfahren bestimmt.

Im erfindungsgemäß verwendeten Katalysator beträgt das Verhältnis der Oberflächen des/der Aktivmetalls/metalle und des Katalysatorträgers weniger als ungefähr 0,05, wobei der untere Grenzwert bei ungefähr 0,0005 liegt.

TRÄGER

Die zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren verwendbaren Trägermaterialien sind solche, die makroporös sind und einen mittleren Porendurchmesser von mindestens ungefähr 50 nm, vorzugsweise mindestens ungefähr 100 nm, insbesondere mindestens ungefähr 500 nm, aufweisen und deren Oberfläche nach BET höchstens ungefähr 30 m²/g, vorzugsweise höchstens ungefähr 15 m²/g, weiter bevorzugt höchstens ungefähr 10 m²/g, insbesondere höchstens ungefähr 5 m²/g und weiter bevorzugt höchstens ungefähr 3 m²/g liegt. Genauer gesagt, beträgt der mittlere Porendurchmesser des Trägers vorzugsweise ungefähr 100 nm bis ungefähr 200 µm, weiter bevorzugt ungefähr 500 nm bis ungefähr 50 µm. Die Oberfläche des Trägers beträgt vorzugsweise ungefähr 0,2 bis ungefähr 15 m²/g, weiter bevorzugt ungefähr 0,5 bis ungefähr 10 m²/g, insbesondere ungefähr 0,5 bis ungefähr 5 m²/g und weiter bevorzugt ungefähr 0,5 bis ungefähr 3 m²/g.

Der Begriff "makroporös" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung so verwendet, wie er in Pure Applied Chem. 45, S. 79 (1976) definiert ist, nämlich als Poren, deren Durchmesser oberhalb von 50 nm liegt.

Die Oberfläche des Trägers wird bestimmt nach dem BET-Verfahren durch N₂-Adsorption, insbesondere nach DIN 66131. Die Bestimmung des mittleren Porendurchmesser und der Porengrößenverteilung erfolgt durch Hg-Porosymmetrie, insbesondere nach DIN 66133.

Vorzugsweise kann die Porengrößenverteilung des Trägers annähernd bimodal sein, wobei die Porendurchmesser-Verteilung mit Maxima bei etwa 600 nm und etwa 20 µm bei der bimodalen Verteilung eine spezielle Ausführungsform der Erfindung darstellt.

Weiter bevorzugt ist ein Träger mit einer Oberfläche von 1,75 m²/g, der diese bimodale Verteilung des Porendurchmessers aufweist. Das Porenvolumen dieses bevorzugten Trägers beträgt vorzugsweise etwa 0,53 ml/g.

Als makroporöses Trägermetall verwendbar sind beispielsweise Aktivkohle, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid oder Gemische von zwei oder mehr davon, wobei Aluminiumoxid und Zirkoniumdioxid vorzugsweise verwendet werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren zeigen eine hohe Reaktivität (hohe Turn-Over-Zahl), Selektivität und Standzeit. Unter Einsatz der erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren werden in der Hydrierung die Hydrierungsprodukte in hoher Ausbeute und Reinheit gewonnen, wobei eine nachfolgende Reinigung überflüssig ist.

Bei der Hydrierung einer aromatischen Verbindung, in der mindestens eine Hydroxylgruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist, werden insbesondere bei der Hydrierung von 4-Alkyl- oder 4-Alkoxy-substituierten Phenolen, wie sie vorstehend beschrieben sind, überwiegend trans-cycloaliphatische Verbindungen erhalten. Der Anteil an trans-cycloaliphatischen Verbindungen beträgt dabei gemäß einer Ausführungsform der Erfindung mindestens 60 %, vorzugsweise mindestens 65 %. Der Umsatz ist praktisch quantitativ, der Restaromatenteil liegt vorzugsweise unter 0,01 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Produktmenge. Das erhaltene Hydrierungsprodukt kann in einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung somit direkt einer Weiterverarbeitung zugeführt werden, ohne gereinigt werden zu müssen.

10 LÖSUNGS- ODER VERDÜNNUNGSMITTEL

Beim erfindungsgemäßen Verfahren kann die Umsetzung, vorzugsweise Hydrierung, unter Abwesenheit eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels durchgeführt werden, d.h. es ist nicht erforderlich, die Umsetzung in Lösung durchzuführen.

15 Es kann auch die Schmelze eines Polymers direkt umgesetzt werden.

Vorzugsweise wird jedoch ein Lösungs- oder Verdünnungsmittel eingesetzt. Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel kann jedes geeignete Lösungs- oder Verdünnungsmittel eingesetzt werden. Die Auswahl ist dabei nicht kritisch. Beispielsweise können die Lösungs- oder Verdünnungsmittel auch geringe Mengen an Wasser enthalten.

20 Bei der Umsetzung, vorzugsweise Hydrierung, einer aromatischen Verbindung, in der mindestens eine Hydroxylgruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist, schließen Beispiele geeigneter Lösungs- oder Verdünnungsmittel die folgenden ein:

Geradkettige oder cyclische Ether, wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Dioxan, sowie aliphatische Alkohole, in denen der Alkylrest vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatome, insbesondere 3 bis 6 Kohlenstoffatome, aufweist.

Beispiele bevorzugt verwendbarer Alkohole sind i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol und n-Hexanol.

25 Gemische dieser oder anderer Lösungs- oder Verdünnungsmittel können ebenfalls verwendet werden.

Bei der Umsetzung, vorzugsweise Hydrierung, einer aromatischen Verbindung, in der mindestens eine Aminogruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist, schließen Beispiele geeigneter Lösungs- oder Verdünnungsmittel die folgenden ein:

30 Geradkettige oder cyclische Ether, wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Dioxan, sowie Ammoniak und Mono- oder Dialkylamine, in denen der Alkylrest vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatome aufweist, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Propylamin oder die entsprechenden Dialkylamine.

Gemische dieser oder anderer Lösungs- oder Verdünnungsmittel können ebenfalls verwendet werden.

In beiden obigen Ausführungsformen ist die Menge des eingesetzten Lösungs- oder Verdünnungsmittels nicht in besonderer Weise beschränkt und kann je nach Bedarf frei gewählt werden, wobei jedoch solche Mengen bevorzugt sind, die zu einer 10 bis 70 Gew.-%igen Lösung der zur Hydrierung vorgesehenen Verbindung führen.

35 Besonders bevorzugt wird im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens das bei der Umsetzung, vorzugsweise Hydrierung, dieses Verfahrens gebildete Produkt als Lösungsmittel eingesetzt, gegebenenfalls neben anderen Lösungs- oder Verdünnungsmitteln. In diesem Fall kann ein Teil des im Verfahren gebildeten Produktes den umzusetzenden, vorzugsweise zu hydrierenden, Verbindungen beigemischt werden. Bezogen auf das Gewicht der zur Umsetzung, vorzugsweise Hydrierung, vorgesehenen aromatischen Verbindungen wird vorzugsweise die 1 bis 30-fache, besonders bevorzugt die 5 bis 20-fache, insbesondere die 5 bis 10-fache Menge des Umsetzungsproduktes als Lösungs- oder Verdünnungsmittel zugemischt.

Auch für die anderen erfindungsgemäß umsetzbaren Verbindungen gilt das oben Gesagte, wobei auch dort keine Beschränkungen bezüglich der Lösungs- und Verdünnungsmittel bestehen.

45 Bei der Umsetzung, vorzugsweise Hydrierung, von Polymeren schließen Beispiele geeigneter Lösungs- oder Verdünnungsmittel die folgenden ein:

50 Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Hexan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Heptan, Octan, Toluol, Xylol usw., und geradkettige oder cyclische Ether, wie z.B. Tetrahydrofuran, Dioxan, Dibutylether, Methyl-tert.-Butylether usw., Ketone, wie z.B. Methylethylketon und Aceton, Ester, wie z.B. Ethylacetat, oder Amide, wie z.B. DMF und N-Methylpyrrolidon.

Vorzugsweise werden Cyclohexan, Toluol oder THF eingesetzt. Gemische dieser und anderer Lösungs- und Verdünnungsmittel können ebenfalls verwendet werden.

55 Sofern das Polymer durch Lösungspolymerisation erhalten wurde, kann die das Polymer enthaltende resultierende Lösung direkt zur Umsetzung im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

Die Menge des eingesetzten Lösungs- oder Verdünnungsmittels ist im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht in besonderer Weise beschränkt und kann je nach Bedarf frei gewählt werden, wobei jedoch solche Mengen

bevorzugt sind, die zu einer 1 bis 70-%igen, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%igen, Lösung, des zur Umsetzung vorgesehenen Polymers führen.

UMSETZUNG

5

Nachfolgend wird die Umsetzung am Beispiel einer Hydrierung beschrieben, wobei - sofern eine Dehydrierung oder eine Oxidation durchgeführt werden soll - anstelle von Wasserstoff bzw. wasserstoffhaltigen Gasen gasförmige Kohlenwasserstoffe bzw. sauerstoffhaltige Gase unter den nachstehend beschriebenen Bedingungen verwendet werden können.

10

Die Hydrierung wird bei geeigneten Drücken und Temperaturen durchgeführt. Bevorzugt sind Drücke oberhalb von ungefähr 2×10^6 Pa, vorzugsweise oberhalb von ungefähr 5×10^6 Pa, insbesondere von ungefähr 1×10^7 bis ungefähr 3×10^7 Pa. Bevorzugte Temperaturen liegen in einem Bereich von ungefähr 30 bis ungefähr 250°C, vorzugsweise von ungefähr 100 bis ungefähr 220°C und insbesondere bei ungefähr 150°C bis ungefähr 200°C.

15

Das Hydrierungsverfahren kann kontinuierlich oder in Art eines Batch-Verfahrens durchgeführt werden. Beim kontinuierlichen Verfahren kann dabei ein Teil des den Reaktor verlassenden Hydrierungsproduktes dem Reaktorzulauf vor dem Reaktor zugeführt werden. Dabei wird eine solche Menge des den Reaktor verlassenden Hydrierungsproduktes als Lösungsmittel rückgeführt, daß die im Unterabschnitt "Lösungs- und Verdünnungsmittel" genannten Mengenverhältnisse erreicht werden. Die verbleibende Menge an Hydrierungsprodukt wird abgezogen.

20

Bei kontinuierlicher Prozeßführung beträgt die Menge der zur Hydrierung vorgesehenen Verbindung bzw. Verbindungen vorzugsweise ungefähr 0,05 bis ungefähr 3 kg pro Liter Katalysator pro Stunde, weiter bevorzugt ungefähr 0,1 bis ungefähr 1 kg 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.

25

Je nach Reaktionsbedingungen kann bei den zusätzlich durch mindestens einen ggf. substituierten C₁₋₁₀- und/oder -Alkoxyrest substituierten Phenolen und Aminen je nach Reaktionsbedingungen (Temperatur, Lösungsmittel) das erhaltene Isomerenverhältnis von cis- zu trans-konfigurierten Produkten in einem weiten Bereich variiert werden.

Sofern eine aromatische Verbindung, in der mindestens eine Aminogruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist, mittels des erfindungsgemäßen Katalysators hydriert werden soll, kann die Hydrierung auch in Gegenwart von Ammoniak oder Dialkylaminen, beispielsweise Methylamin, Ethylamin, Propylamin oder Dimethylamin, Diethylamin oder Dipropylamin durchgeführt werden. Dabei werden geeignete Mengen an Ammoniak oder Mono- oder Dialkylamin eingesetzt, die vorzugsweise bei ungefähr 0,5 bis ungefähr 50 Gewichtsteilen, besonders bevorzugt bei ungefähr 1 bis ungefähr 20 Gewichtsteilen, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile der zur Hydrierung vorgesehenen Verbindung oder Verbindungen, eingesetzt. Besonders bevorzugt werden wasserfreier Ammoniak oder wasserfreie Amine eingesetzt.

35

Für Oxidationen wird im allgemeinen Luft oder reiner Sauerstoff verwendet. Für Dehydrierungen werden die üblicherweise verwendeten Kohlenwasserstoffe, insbesondere Methan bzw. Erdgas, eingesetzt.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von einigen Ausführungsbeispielen näher erläutert, wobei sich Beispiele 1 bis 4 auf die Hydrierung einer aromatischen Verbindung, in der mindestens eine Hydroxylgruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist, beziehen. Beispiele 5 bis 7 beziehen sich auf die Hydrierung einer aromatischen Verbindung, in der mindestens eine Aminogruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist. Beispiele 8 bis 12 beziehen sich auf die Umsetzung von C=O-Gruppen enthaltende Verbindungen, Beispiele 13 und 14 betreffen die Umsetzung von Polymeren.

40

BEISPIELE

45

Herstellung des Katalysators 1

Ein makroporöser Aluminiumoxidträger in Form von 3- bis 6-mm-Pellets, der eine Oberfläche nach BET von 10 m²/g, ein Porenvolumen von 0,45 ml/g sowie einen Porendurchmesser von 210 nm aufwies, wurde mit einer wäßrigen Ruthenium-(III)-nitratlösung getränkt. Das vom Träger aufgenommene Lösungsvolumen entsprach dabei in etwa dem Porenvolumen des verwendeten Trägers.

50

Anschließend wurde der mit der Ruthenium-(III)-nitratlösung getränkte Träger bei 120°C getrocknet und bei 200°C im Wasserstoffstrom reduziert. Der so hergestellte Katalysator enthielt 0,5 Gew.-% Ruthenium, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, und wies eine Rutheniumoberfläche von 0,5 m²/g auf, die durch H₂-Puls-Chemisorption (Pulschemisorp 2700, 35°C) bestimmt wurde. Das Verhältnis der Aktivmetall- zur Trägeroberfläche betrug 0,05.

55

BEISPIEL 1

Es wurde eine 50 Gew.-%ige Lösung von p-tert.-Butylphenol in THF hergestellt. Anschließend wurden 2500 g/h dieser Lösung mit Wasserstoff bei 180°C und einem Gesamtdruck von $2,6 \cdot 10^7$ Pa durch einen Durchflußreaktor, der mit 3,2 l des oben beschriebenen Ru-Katalysators gefüllt war, geleitet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels besaß das Hydrierungsprodukt folgende Zusammensetzung:

- 99,9% cis,trans-4-tert.-Butylcyclohexanol
- < 0,01% p-tert.-Butylphenol

BEISPIEL 2

Die Hydrierung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt, wobei jedoch 3500 g der 50 Gew.-%igen p-tert.-Butylphenol-Lösung in THF bei 200°C durch den Reaktor geleitet wurden. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels besaß das Hydrierungsprodukt folgende Zusammensetzung:

- 99,8% cis,trans-4-tert.-Butylcyclohexanol
- < 0,01% p-tert.-Butylphenol

BEISPIEL 3

Die Hydrierung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 angegeben durchgeführt, es wurde jedoch eine 50 Gew.-%ige Lösung von p-tert.-Butylphenol in i-Butanol eingesetzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels besaß das Hydrierungsprodukt folgende Zusammensetzung:

- 67,5% trans-4-tert.-Butylcyclohexanol
- 32,4% cis-4-tert.-Butylcyclohexanol
- < 0,01% p-tert.-Butylphenol

BEISPIEL 4

In einem 3,5 l-Autoklaven wurden 2 kg einer Lösung von 50 Gew.-% Bisphenol A in THF und 500 ml des makroporösen Katalysators aus Beispiel 1 (0,4 Gew.-% Ru auf Al_2O_3) in einen Katalysatorkorb gegeben. Anschließend wurde diskontinuierlich bei 150°C und 2×10^7 Pa fünf Stunden lang hydriert. Der Umsatz zum gewünschten cycloaliphatischen Diol-Isomerengemisch war quantitativ, und der Restaromatengehalt betrug weniger als 0,01%.

BEISPIEL 5

1,2 l des wie oben beschriebenen hergestellten Katalysators wurden in einen elektrisch beheizbaren Durchflußreaktor eingefüllt. Anschließend wurde ohne vorhergehende Aktivierung bei 2×10^7 Pa und 160°C mit der Hydrierung von Anilin begonnen. Die Hydrierung wurde kontinuierlich in Sumpffahrweise ausgeführt, wobei ein Teil des Hydrierungsaustrags über eine Umlaufpumpe rückgeführt und dem Einsatzstoff vor dem Reaktor zugemischt wurde. Bezogen auf die Menge an Anilin wurde so die zehnfache Menge an Hydrierungsprodukt als Lösungsmittel zugesetzt. Am Kopf des Abscheiders wurden 500 bis 600 l H_2/h entspannt. Die kontinuierlich dem Reaktor zugeführte Anilinmenge entsprach einer Katalysatorbelastung von 1,0 kg/l x h.

In Abhängigkeit von den Reaktionstemperaturen ergaben sich bei stationären Reaktionsbedingungen folgende Produktzusammensetzungen:

Temperatur (°C)	CHA ¹⁾ (%)	DCHA ²⁾ (%)	Anilin (%)	Cyclohexan + Cyclohexen (%)
160	99,1	0,45	0,10	0,04
180	97,0	2,75	0,06	0,06
200	95,9	3,9	-	0,09

¹⁾ CHA = Cyclohexylamin;

²⁾ DCHA = Dicyclohexylamin

BEISPIEL 6

Die Hydrierung wurde wie in Beispiel 5 beschrieben durchgeführt, wobei jedoch zusätzlich kontinuierlich wasserfrei Ammoniak eindosiert wurde. Bezogen auf 100 Gew.-% an Anilin wurden 10 Gewichtsteile Ammoniak zugesetzt. In Abhängigkeit von den Reaktionstemperaturen ergaben sich bei stationären Reaktionsbedingungen folgende Produktzusammensetzungen:

Temperatur (°C)	CHA ¹⁾ (%)	DCHA ²⁾ (%)	Anilin (%)	Cyclohexan + Cyclohexen (%)
180	99,3	0,08	-	0,07
200	98,4	0,8	-	0,09

¹⁾ CHA = Cyclohexylamin;

²⁾ DCHA = Dicyclohexylamin

BEISPIEL 7

In einem 3,5 l-Autoklaven wurden 2 kg einer Lösung von 50 Gew.-% Toluylendiamin(2,4-;2,6-Diaminotoluol-Isomengemisch) in THF und 500 ml des oben beschriebenen Katalysators gegeben. Anschließend wurde diskontinuierlich bei 150°C und 2×10^7 Pa fünf Stunden lang hydriert. Der Umsatz zum gewünschten cycloaliphatischen Diamin-Isomengemisch war quantitativ, und der Restaromatengehalt war geringer als 0,01%.

BEISPIEL 8

In einem Rohrreaktor (l = 2500 mm, \varnothing = 45 mm) wurden 3 l Katalysator 1 eingebracht, der Reaktor mit n-Butanol gefüllt und bei $3 \cdot 10^6$ Pa (30 bar) Wasserstoffdruck auf 180 °C aufgeheizt. Anschließend wurde bei einer Umlaufmenge von 50 l/h kontinuierlich eine Menge von 1 kg/h n-Butyraldehyd in den Reaktor gefahren. Der erhaltene Reaktionsausstrag war farblos und frei von Ruthenium.

Die gaschromatographische Auswertung ergab einen Umsatz von 99,4% und eine Selektivität bezüglich n-Butanol von 99,7%, jeweils bezogen auf die eingesetzte Menge von n-Butyraldehyd.

BEISPIEL 9

In einen 3,5 l-Autoklaven wurden 3 l Katalysator 1 sowie 700 g eines Ethylen/CO-Copolymeren (Mw = 5.000, CO-Gehalt 35%), gelöst in 1.300 g THF, eingefüllt.

Anschließend wurde der Ansatz bei 180 °C und $2 \cdot 10^7$ Pa (200 bar) Wasserstoffdruck 5 h lang hydriert. Der Umsatz zum gewünschten Polyalkohol lag bei 93%, bezogen auf die eingesetzte Menge des Copolymeren.

BEISPIEL 10

In einem 3,5 l-Autoklaven wurden 3 l Katalysator 1 eingesetzt und 2.000 g Benzaldehyd eingefüllt. Anschließend wurde der Ansatz bei 180 °C und $2 \cdot 10^7$ Pa (200 bar) Wasserstoffdruck 10 h lang hydriert. Der Umsatz zum gewünschten Cyclohexylmethanol lag bei 100% bei einer Selektivität von 96,2%, jeweils bezogen auf die eingesetzte Menge an Benzaldehyd.

BEISPIEL 11

In einem 3,5 l-Autoklaven wurden 3 l Katalysator 1 eingesetzt und 2.000 g 2-Ethylhexanal eingefüllt. Anschließend wurde der Ansatz bei 180 °C und $2 \cdot 10^7$ Pa (200 bar) Wasserstoffdruck 10 h lang hydriert. Der Umsatz zum gewünschten 2-Ethylhexanol lag bei 100% bei einer Selektivität von 97,2%, jeweils bezogen auf die eingesetzte Menge an 2-Ethylhexanal.

BEISPIEL 12

In einem 0,3 l-Rührautoklaven wurden 100 ml Adipinsäuredimethylester in Gegenwart des Katalysators 1 umgesetzt. Der Ansatz wurde 12 h lang bei einem Wasserstoffdruck von $2 \cdot 10^7$ Pa (200 bar) und einer Temperatur von 220

°C gerührt. Die gaschromatographische Analyse des Reaktionsaustrages ergab einen Umsatz von 98% und eine Hexandiol-Ausbeute von 91%, jeweils bezogen auf die eingesetzte Menge an Adipinsäuredimethylester.

BEISPIEL 13

5

Herstellung von Katalysator 2

Ein makroporöser Aluminiumoxidträger in Form von 3-6 mm-Pellets, der eine Oberfläche von 10 m²/g, bestimmt nach dem BET-Verfahren, ein Porenvolumen von 0,45 ml/g sowie einen Porendurchmesser von 0,21 µm aufwies, wurde mit einer wäßrigen Ruthenium-(III)-nitrat-Lösung getränkt. Das vom Träger aufgenommene Lösungsvolumen entsprach dabei in etwa dem Porenvolumen des verwendeten Trägers.

10

Anschließend wurde der mit Ruthenium-(III)-nitrat-Lösung getränkte Träger bei 120°C getrocknet und bei 200°C im Wasserstoffstrom reduziert. Der so hergestellte Katalysator enthielt 0,3 Gew. % Ruthenium, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, und wies eine Rutheniumoberfläche von 0,4 m²/g auf, bestimmt durch H₂-Puls-Chemisorption (Puls-Chemisorp 2700, 35°C). Das Verhältnis der Metall- zur Trägeroberfläche betrug 0,04.

15

Hydrierung

In einen 300 ml-Druckautoklaven wurden 100 g einer 15 Gew.-%igen Lösung eines Acrylnitril-Butadien-Copolymers mit 18 Gew.-% Acrylnitril und einem mittleren Molekulargewicht von 3000 in THF, 60 ml Ammoniak und 15 g Katalysator 2 gegeben. Anschließend wurde diskontinuierlich bei 180°C und 2,5 x 10⁷ Pa (250 bar) 12 Stunden lang hydriert. Das vorhandene Tetrahydrofuran wurde vom Polymer abdestilliert.

20

Der Nitrilumsatz betrug 92%. Es fand kein Molekulargewichtsabbau statt.

BEISPIEL 14

25

Herstellung von Katalysator 3

Ein makroporöser Aluminiumoxidträger in Form von 3-6 mm-Pellets, der eine Oberfläche von 10 m²/g, bestimmt nach dem BET-Verfahren, ein Porenvolumen von 0,45 ml/g sowie einen Porendurchmesser von 0,21 µm aufwies, wurde mit einer wäßrigen Ruthenium-(III)-nitrat-Lösung getränkt. Das vom Träger aufgenommene Lösungsvolumen entsprach dabei in etwa dem Porenvolumen des verwendeten Trägers.

30

Anschließend wurde mit der Ruthenium-(III)-nitrat-Lösung getränkte Träger bei 120°C getrocknet und bei 200°C im Wasserstoffstrom reduziert. Der so hergestellte Katalysator enthielt 0,2 Gew. % Ruthenium, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, und wies eine Rutheniumoberfläche von 0,3 m²/g auf, bestimmt durch H₂-Puls-Chemisorption (Puls-Chemisorp 2700, 35°C). Das Verhältnis der Metall- zur Trägeroberfläche betrug 0,03.

35

Hydrierung

In einen 300 ml-Druckautoklaven wurden 100 g einer 15 Gew.-%igen Lösung eines Acrylnitril-Butadien-Co-Polymer mit 18 Gewichtsprozent Acrylnitril und einem mittleren Molekulargewicht von 3000 in THF, 60 ml Ammoniak und 15 g Katalysator 3 gegeben. Anschließend wurde diskontinuierlich bei 180°C und 2,5 x 10⁷ Pa (250 bar) 12 Stunden lang hydriert. Das vorhandene Tetrahydrofuran wurde vom Polymer abdestilliert.

40

Der Nitrilumsatz betrug 90%. Es fand kein Molekulargewichtsabbau statt.

45

Patentansprüche

- Verfahren zur Umsetzung einer organischen Verbindung in Gegenwart eines Katalysators, der als Aktivmetall Ruthenium alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei der Träger einen mittleren Porendurchmesser von mindestens 50 nm und eine Oberfläche BET von höchstens 30 m²/g aufweist und die Menge des Aktivmetalls 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, beträgt, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Verhältnis der Oberflächen des Aktivmetalls und des Katalysatorträgers < 0,05 ist.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens eine Metall der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems Platin, Kupfer, Rhenium, Cobalt, Nickel oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist.

50

55

EP 0 813 906 A2

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger eine Oberfläche nach BET von höchstens $15 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist.
- 5 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt des Aktivmetalls 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, beträgt.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Porendurchmesser des Trägers mindestens 100 nm beträgt.
- 10 6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger Aktivkohle, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist.
- 15 7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung eine Hydrierung, Dehydrierung, Hydrogenolyse, aminierende Hydrierung oder Dehalogenierung ist.
- 20 8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Verbindung ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus einer aromatischen Verbindung, in der mindestens eine Hydroxylgruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist, einer aromatischen Verbindung, in der mindestens eine Aminogruppe an einen aromatischen Kern gebunden ist, einem Keton, einem Aldehyd, einer Carbonsäure oder einem Derivat davon, einem Polymer, das mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweist, einem Polymer, das mindestens eine C=O-Gruppe aufweist, einem Polymer, das mindestens eine C-N-Dreifachbindung aufweist, und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon.
- 25 9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels durchgeführt wird.
- 30 10. Katalysator, der als Aktivmetall Ruthenium alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems, aufgebracht auf einem Träger, umfaßt, wobei der Träger einen mittleren Porendurchmesser von mindestens 50 nm und eine Oberfläche BET von höchstens $30 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist und die Menge des Aktivmetalls 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, beträgt, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Oberflächen des Aktivmetalls und des Katalysatorträgers $< 0,05$ ist.

35

40

45

50

55