

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

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
15. November 2012 (15.11.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/152821 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 21/08 (2006.01) **B01J 37/08** (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01) **C07C 5/10** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/058521

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Mai 2012 (09.05.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

61/484,705 11. Mai 2011 (11.05.2011) US
11165712.8 11. Mai 2011 (11.05.2011) EP

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KÖNIGSMANN, Lucia** [RO/DE]; Reinsburgstrasse 96, 70197 Stuttgart (DE). **HEIDEMANN, Thomas** [DE/DE]; Alte Stadtgärtnerei 21, 68519 Viernheim (DE). **BOCK, Martin** [DE/DE]; Bahnhofstr. 73, 89231 Neu-Ulm (DE). **PFEFFINGER, Joachim** [DE/DE]; Merianstr. 17, 67071 Ludwigshafen (DE). **KOCH, Benjamin** [DE/DE]; Chemnitzter Straße 9, 67259 Beindersheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF SE**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: CATALYSTS FOR THE HYDROGENATION OF AROMATIC AMINES

(54) Bezeichnung : KATALYSATOREN ZUR HYDRIERUNG AROMATISCHER AMINE

(57) Abstract: The present invention relates to a catalyst comprising 4% by weight of ruthenium (Ru) or more and a support material comprising silicon dioxide, wherein the nitrogen content of the catalyst after the last drying or calcination thereof is in the range from 1 to 3% by weight, and also catalyst precursors thereof. The present patent application further relates to a process for producing an Ru-comprising catalyst, which comprises the steps impregnation, drying, calcination and reduction. In addition, the present patent application relates to a process for hydrogenating organic substances in the presence of catalysts of the invention or catalysts produced according to the invention, and also a process for producing downstream products from cycloaliphatic amines prepared according to the invention.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft einen Katalysator enthaltend 4 Gew.-% Ruthenium (Ru) oder mehr und einen Trägermaterial enthaltend Siliziumdioxid, der dadurch gekennzeichnet ist, dass der Stickstoffgehalt des Katalysators nach seiner letzten Trocknung bzw. Kalzinierung im Bereich von 1 bis 3 Gew.-% liegt sowie dessen Katalysatorvorläufer. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Ru-haltigen Katalysators, welches die Schritte Tränkung, Trocknung, Kalzinierung und Reduktion beinhaltet. Zudem betrifft die vorliegende Anmeldung ein Verfahren zur Hydrierung von organischen Substanzen in Gegenwart erfindungsgemäßer oder erfindungsgemäß hergestellter Katalysatoren, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Folgeprodukten aus erfindungsgemäß hergestellten cycloaliphatischen Aminen.

WO 2012/152821 A1

Katalysatoren zur Hydrierung aromatischer Amine

Beschreibung

5 Die vorliegende Anmeldung schließt durch Verweis die am 11.05.2011 eingereichte vorläufige US-Anmeldung Nr.61/484,705 ein.

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Ru-haltigen Katalysator, sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung, welches die Schritte Tränkung, Trocknung, Kalzinierung und Reduktion beinhaltet. Zudem betrifft die vorliegende Anmeldung ein Verfahren zur Hydrierung von organischen Sub-

10 stanz in Gegenwart erfindungsgemäßer oder erfindungsgemäß hergestellter Katalysatoren, sowie ein Verfahren zur Herstellung von Folgeprodukten aus erfindungsgemäß hergestellten cycloaliphatischen Aminen.

Die Hydrierung von aromatischen Verbindungen erfolgt häufig in Gegenwart von Katalysatoren, die als Aktivmetall Ruthenium enthalten.

15

Dabei kann Ru in Form von geträgerten oder ungeträgerten Katalysatoren eingesetzt werden.

So beschreibt die DE-OS-2132547 ein Verfahren zur Hydrierung von aromatischen Verbindungen zu den entsprechenden Cycloaliphaten. Für die Hydrierung wird ein ungeträgerter Katalysator verwendet, der auf Oxidhydraten von Ru basiert. Die Herstellung des Katalysators erfolgt durch Fällung aus einer wässrigen Lösung eines Ru-Salzes durch Zugabe von Alkalilauge. Das so erhaltene Ru-Oxidhydrat kann direkt in das Verfahren eingesetzt werden oder vor Gebrauch einer Trocknung unterzogen werden. Nach der Trocknung liegt der Katalysator offenbarungsgemäß als Pulver mit Teilchengrößen im Bereich von 4 bis 6 nm vor, wobei das Ru im erhaltenen trockenen Pulver als Ru-(IV)-oxidhydrat mit ca. 50 Gew.-% Ru vorliegt.

20

25

In US 3,864,361 wird die Herstellung von 2,5-Dimethylpyrrolidon durch Reduktion von 2,5-Dimethylpyrrol in Gegenwart von feinverteilten, ungeträgerten RuO₂ beschrieben. Der Katalysator wird nach Beendigung der Hydrierung durch Filtration entfernt. Offenbarungsgemäß kann die Abtrennung des Ru-Katalysators durch die Zugabe von Al₂O₃ als Filtrierhilfsmittel verbessert werden.

30

Die WO 2009/090179 offenbart die Hydrierung von aromatischen Aminen in Gegenwart von ungeträgerten Ru-Katalysatoren zu denen während der Reaktion ein anorganischer Zusatzstoff zugefügt wird, um die Agglomerationstendenz der Katalysatoren zu verringern.

35

Geträgerte Ru-Katalysatoren werden beispielsweise in der US 5,981,801, EP 1366812, EP 0813906, EP 0814098 oder der DE 101 28 242 offenbart.

Die US 5,981,801 beschreibt geträgerte Ru-Katalysatoren auf Aktivkohle, Calciumcarbonat, Cerdioxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Titandioxid oder Siliziumdioxid. Zur Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit und zur Verringerung von Nebenreaktionen wird der Katalysator vor Einsatz in die Reaktion mit Sauerstoff vorbehandelt.

40

Die EP 1366812 offenbart ein Verfahren zur Hydrierung eines aromatischen Amines, beispielsweise Methylendianilin (MDA), in Gegenwart eines geträgerten Ru-Katalysators. Als Trägermaterial wird SiO₂ genannt. Das Trägermaterial weist erfindungsgemäß eine BET-Oberfläche von 30 m²/g bis 70 m²/g auf.

In der EP 0813905 wird ebenfalls die Hydrierung von aromatischen Aminen in Gegenwart von geträgerten Ru-Katalysatoren beschrieben. Als Träger wird u.a. SiO₂ genannt. Die BET-Oberfläche beträgt jedoch nur maximal 30 m²/g.

Die Hydrierung von aromatischen Aminen wird ebenfalls in der EP 0814098 offenbart. Als Aktivmetall kann Ru alleine oder zusammen mit anderen Aktivmetallen eingesetzt werden. Das Trägermaterial, beispielsweise SiO₂, weist eine BET-Oberfläche von 50 bis 500 m²/g, bevorzugt 200 bis 350 m²/g auf.

In der DE 101 28 242 wird die Hydrierung von organischen Verbindungen in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt, der als Aktivmetall Ru alleine oder zusammen mit anderen Aktivmetallen enthält, wobei die Aktivmetalle auf einem Trägermaterial auf Basis von amorphem Siliciumdioxid aufgebracht sind. Ru wird in Form einer wässrigen Lösung einer halogenfreien Ru-Verbindung, insbesondere Ru-Nitrosylnitrat, auf den Träger aufgebracht und der so erhaltene Feststoff anschließend bei einer Temperatur unterhalb von 200°C getrocknet und nachfolgend reduziert.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, dass bei der Reduktion der in DE 101 28 242 beschriebenen Katalysatoren insbesondere bei hohen Ru-Gehalten eine große Wärmemenge entsteht, die aus sicherheitstechnischen Aspekten unerwünscht ist. Zudem kann durch die Wärmeentwicklung die Aktivität des Katalysators reduziert werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, verbesserte Katalysatoren zur Hydrierung von aromatischen Verbindungen zur Verfügung zu stellen. Insbesondere sollten Katalysatoren zur Verfügung gestellt werden, die eine hohe Aktivität aufweisen. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand in der Bereitstellung von kalzinierten Katalysatoren bzw. Katalysatorvorläufern, die bei der Reduktion nur eine geringe Wärmetönung aufweisen. Dies gestattet eine sichere Durchführung der Reduktion und ermöglicht die Herstellung von Ru-Katalysatoren mit einer hohen Ru-Dispersität sowie hoher Aktivität.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wurde gelöst, durch ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysator, enthaltend Ruthenium, und ein Trägermaterial enthaltend Siliziumdioxid, erhältlich durch

- a) ein oder mehrfaches Behandeln des Trägermaterials mit einer wässrigen Lösung von Ru-Nitrosylnitrat und Trocknen des behandelten Trägermaterials bei einer Temperatur unterhalb 250°C, anschließender
- 5 b) Behandlung des in Schritt a) behandelten Trägermaterials mit einem sauerstoffhaltigen Gas (Kalzinierung) in einem Temperaturbereich von 100 bis 250°C, und anschließender
- c) Reduktion des in Schritt b) erhaltenen Katalysatorvorläufers mit Wasserstoff bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 250°C,

10

sowie durch einen Katalysator, der nach dem oben genannten Verfahren erhältlich ist.

Die Katalysatoren, die in das Verfahren zur Hydrierung aromatischer Verbindungen eingesetzt werden, enthalten Ru.

15

Der Katalysator kann optional mindestens ein weiteres Metall der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems enthalten.

Bevorzugt enthält der Katalysator als weiteres Metall der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems Pd oder Pt.

20

Bevorzugt beträgt das molare Verhältnis von Ru zu den weiteren Metallen der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems 100:0 bis 100:20, besonders bevorzugt 100:0 bis 100:10, ganz besonders bevorzugt 100:0,0001 bis 100:5 und insbesondere bevorzugt 100:0,001 bis 100:1.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird Ruthenium alleine als Aktivmetall eingesetzt.

Die Katalysatoren, die in das Verfahren zur Hydrierung aromatischer Verbindungen eingesetzt werden, enthalten weiterhin ein Trägermaterial welches Siliziumdioxid (SiO₂) enthält.

30

Trägermaterialien auf Basis von Siliziumdioxid sind dem Fachmann geläufig und kommerziell erhältlich (siehe z.B. O.W. Flörke, „Silica“ in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5th ed. on CD-ROM). Sie können sowohl natürlichen Ursprungs als auch künstlich hergestellt worden sein. Beispiele für Trägermaterialien auf Basis von Siliziumdioxid sind Kieselgur, Kieselgele, pyrogene Kieselsäure und Fällungskieselsäure.

35

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Katalysatoren Kieselgele als Trägermaterialien.

40

Das Trägermaterial kann optional weitere Trägermaterialien, wie Al₂O₃, MgO, CaO, TiO₂, ZrO₂, Fe₂O₃ oder Alkalimetalloxid enthalten.

Der Anteil an SiO₂ am Trägermaterial liegt bevorzugt im Bereich von 75 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 90 bis 100 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 95 bis 99,9 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 99 bis 99,8 Gew.-%. Bezogen auf das eingesetzte Trägermaterial.

5

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist SiO₂ das alleinige Trägermaterial.

In einer weiteren besonders besonderen Ausführungsform wird pulverförmiges Trägermaterial in das erfindungsgemäße Verfahren zur Hydrierung von aromatischen Verbindungen eingesetzt.

10

Das eingesetzte Trägermaterial weist bevorzugt eine mittlere Partikelgrößenverteilung (PGV) von 0,1 bis 1000 µm, besonders bevorzugt 1 bis 500 µm und insbesondere bevorzugt 2 bis 200 µm auf.

Der durchschnittliche Partikeldurchmesser d₅₀ liegt bevorzugt im Bereich von 1 bis 50 µm, besonders bevorzugt im Bereich von 5 bis 40 µm und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 10 bis 30 µm.

15

Die Bestimmung der PGV erfolgt mittels Laserbeugung nach ISO 13320.

Die Trägermaterialien weisen bevorzugt eine Quecksilberporosität (DIN 66133) im Bereich von 0,5 bis 500 ml/g, besonders bevorzugt 1 bis 300 ml/g und ganz besonders bevorzugt 1,5 bis 200 ml/g auf. Der mittlere Porendurchmesser liegt bevorzugt im Bereich von 10 bis 200 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 100 nm und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 25 bis 50 nm.

20

Vorzugsweise beträgt die Oberfläche des Trägermaterials 50 bis 500 m²/g, weiter bevorzugt 100 bis 350 m²/g und insbesondere 100 bis 250 m²/g des Trägers.

25

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

30

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann das Trägermaterial in Form von Formkörpern in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden, die z.B. durch Extrudieren, Strangpressen oder Tablettieren erhältlich sind und die z.B. die Form von Kugeln, Tabletten, Zylindern, Strängen, Ringen bzw. Hohlzylindern, Sternen und dergleichen aufweisen können. Die Abmessungen dieser Formkörper bewegen sich bevorzugt im Bereich von 1 mm bis 25 mm. Weiterhin bevorzugt werden Katalysatorstränge mit Strangdurchmessern von 2 bis 5 mm und Stranglängen von 2 bis 25 mm eingesetzt.

35

Die in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Katalysatoren sind erhältlich durch

40

- a) ein oder mehrfaches Behandeln des Trägermaterials mit einer wässrigen Lösung von Ru-Nitrosylnitrat und Trocknen des behandelten Trägermaterials bei einer Temperatur unterhalb 250°C, anschließender
- 5 b) Behandlung des in Schritt a) behandelten Trägermaterials mit einem sauerstoffhaltigen Gas (Kalzinierung) in einem Temperaturbereich von 100 bis 250°C, und anschließender
- c) Reduktion des in Schritt b) erhaltenen Katalysatorvorläufers mit Wasserstoff bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 250°C.

10

Zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Ruthenium-Katalysatoren wird das Trägermaterial zunächst mit einer wässrigen Lösung von Ru-Nitrosylnitrat in einer Weise behandelt, daß die gewünschte Menge an Ruthenium vom Trägermaterial aufgenommen wird. Dieser Schritt wird im Folgenden auch als Tränken bezeichnet.

15

Das Behandeln bzw. Tränken des Trägermaterials kann in unterschiedlicher Weise erfolgen. Beispielsweise kann man das Trägermaterial mit der Ru-Nitrosylnitrat -Lösung besprühen oder spülen oder das Trägermaterial in der Ru-Nitrosylnitrat -Lösung suspendieren. Beispielsweise kann man das Trägermaterial in der wässrigen Lösung des Ru-Nitrosylnitrats suspendieren und

20 nach einer gewissen Zeit vom wässrigen Überstand abfiltrieren. Über die aufgenommene Flüssigkeitsmenge und die Ruthenium-Konzentration der Lösung kann dann der Rutheniumgehalt des Katalysators in einfacher Weise gesteuert werden. Das Tränken des Trägermaterials kann beispielsweise auch dadurch erfolgen, daß man den Träger mit einer definierten Menge der wässrigen Lösung des Ru-Nitrosylnitrats behandelt, die der maximalen Flüssigkeitsmenge ent-

25 spricht, die das Trägermaterial aufnehmen kann. Zu diesem Zweck kann man beispielsweise das Trägermaterial mit der Flüssigkeitsmenge besprühen. Geeignete Apparaturen hierfür sind die zum Vermengen von Flüssigkeiten und Feststoffen üblicherweise verwendeten (siehe beispielsweise Vauck, Müller "Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik", 10. Auflage, Deutscher Verlag für die Kunststoffindustrie, Leipzig, 1994, S. 405ff.), beispielsweise geeignet

30 sind Taumeltrockner, Tränktrommeln, Trommelmischer, Schaufelmischer und dergleichen. Monolithische Träger werden üblicherweise mit den wässrigen Lösungen des Ru-Nitrosylnitrats gespült.

35

Der Begriff „wässrig“ bezeichnet hier Wasser sowie Mischungen von Wasser mit bis zu 50 Vol.-%, vorzugsweise nicht mehr als 30 Vol.-% und insbesondere nicht mehr als 10 Vol.-% eines oder mehrerer mit Wasser mischbarer organischer Lösungsmittel, z.B. Mischungen von Wasser mit C1-C4-Alkanolen wie Methanol, Ethanol, n- oder Isopropanol. Häufig setzt man Wasser als alleiniges Lösungsmittel ein. Das wässrige Lösungsmittel wird häufig auch beispielsweise eine halogenfreie Säure, z.B. Salpetersäure, Schwefelsäure oder Essigsäure, zur Stabilisierung des

40 Ru-Nitrosylnitrats in der Lösung enthalten. Die Konzentration des Ru-Nitrosylnitrats in den wässrigen Lösungen richtet sich naturgemäss nach der aufzubringenden Menge an Ru-

Nitrosylnitrats und der Aufnahmekapazität des Trägermaterials für die wässrige Lösung und liegt in der Regel im Bereich von 0,1 bis 20 Gew.-%.

5 Nach der Behandlung des Trägermaterials mit der wässrigen Ru-Nitrosylnitrat-Lösung wird das behandelte Trägermaterial in der Regel von überstehender Flüssigkeit abgetrennt und getrocknet.

Die Trocknung erfolgt im Temperaturbereich von weniger als 250°C, besonders bevorzugt weniger als 200°C und ganz besonders bevorzugt weniger als 150°C.

10 Ganz besonders bevorzugt erfolgt die Trocknung im Temperaturbereich von 100 bis 150°C und insbesondere bevorzugt im Bereich von 110 bis 130°C.

15 Die Trocknung des in mit dem Ru-Nitrosylnitrat behandelten Trägermaterials erfolgt üblicherweise unter Normaldruck wobei zur Förderung der Trocknung auch ein verminderter Druck angewendet werden kann. Häufig wird man zur Förderung der Trocknung einen Gasstrom über bzw. durch das zu trocknende Gut leiten, z.B. Luft oder Stickstoff.

20 Die Trocknungsdauer hängt naturgemäß von dem gewünschten Grad der Trocknung und der Trocknungstemperatur ab und liegt in der Regel im Bereich von 2 h bis 30 h, vorzugsweise im Bereich von 4 bis 15 h.

25 Vorzugsweise wird die Trocknung des behandelten Trägermaterials soweit geführt, dass der Gehalt an Wasser bzw. an flüchtigen Lösungsmittelbestandteilen vor der Reduktion ii) weniger als 5 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 2 Gew.-%, besonders bevorzugt nicht mehr als 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Feststoffs ausmacht. Die angegebenen Gewichtsanteile beziehen sich auf den Gewichtsverlust des Feststoffs, bestimmt bei einer Temperatur von 300°C einem Druck von 1 bar und einer Dauer von 10 min.

30 Vorzugsweise erfolgt das Trocknen unter Bewegen des mit der Ru-Nitrosylnitrat -Lösung behandelten Trägermaterials, beispielsweise durch Trocknen des Feststoffs in einem Drehrohr-Ofen oder einem Drehkugelofen. Auf diese Weise kann die Aktivität der erfindungsgemäßen Katalysatoren weiter gesteigert werden.

35 Die Behandlung des Trägermaterials mit einer wässrigen Lösung von Ru-Nitrosylnitrat sowie die anschließende Trocknung können wiederholt werden, wenn größere Mengen Ru auf das Trägermaterial aufgebracht werden sollen.

Bei mehrstufigen Tränkverfahren ist es zweckmäßig, zwischen einzelnen Tränkschritten zu trocknen und ggf. zu kalzinieren.

40 Im Anschluss an den letzten Trocknungsschritt wird der erfindungsgemäße behandelte Katalysatorträger mit einem sauerstoffhaltigem Gas in Kontakt gebracht (Kalzinierung).

Der Sauerstoff-Gehalt des sauerstoffhaltigem Gas beträgt bevorzugt 0,1 bis 25 Vol.-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 21 Vol.-% und ganz besonders bevorzugt 2 bis 5 Vol.%. Besonders bevorzugt wird als sauerstoffhaltiges Gas Luft eingesetzt. Alternativ können auch Mischungen aus Sauerstoff, Inertgasen (z.B. Stickstoff oder Argon), Wasserstoffoxid (Wasserdampf) und/oder Luft eingesetzt werden.

Die Temperatur bei der Kalzinierung liegt im Bereich von 100 bis 250°C, besonders bevorzugt im Bereich von 150 bis 250°C und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 150 bis 180°C.

Die Dauer der Kalzinierung beträgt bevorzugt 0,5 bis 10 Stunden, besonders bevorzugt 1 bis 5 Stunden und ganz besonders bevorzugt 2 bis 4 Stunden.

Die Kalzinierung kann jeweils diskontinuierlich, beispielsweise in einem Schachtofen, Hordenofen, Muffelofen, Wärmeschrank oder im Wirbelbettreaktor oder kontinuierlich, beispielsweise in einem Drehrohr, Bandkalzinierofen oder Drehkugelofen durchgeführt werden.

Nach der Kalzinierung enthält man in der Regel einen sogenannten Katalysatorvorläufer, in der Ru zumindest partiell in Form seiner sauerstoffhaltigen Verbindungen, insbesondere als Oxide, Hydroxide und/oder Oxidhydrate, vorliegt.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen nach der Kalzinierung 50 mol-% oder mehr, besonders bevorzugt 75 mol-% oder mehr und ganz besonders bevorzugt 90 mol-% und mehr des Rutheniums in Form seiner sauerstoffhaltigen Verbindungen vor.

In einer weiteren Ausführungsform liegt das Ru nach der Kalzinierung im Wesentlichen vollständig in Form seiner sauerstoffhaltigen Verbindungen vor.

Der Katalysatorvorläufer weist nach dem letzten Trocknungs- bzw. Kalzinierungsschritt bevorzugt einen Stickstoffgehalt im Bereich von 1,0 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 1,2 bis 2,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 1,3 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Katalysatorvorläufer auf.

Die Bestimmung des Stickstoffgehalts erfolgt gemäß DIN 51732.

Nach dem letzten Trocknungs- bzw. Kalzinierungsschritt weist der Katalysatorvorläufer einen Wassergehalt von bevorzugt weniger als 1 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% und insbesondere bevorzugt weniger als 0,01 Gew.-% auf.

Die Überführung des Katalysatorvorläufers in seine katalytisch aktive Form erfolgt durch Reduktion des Katalysatorvorläufers.

Zu diesem Zweck bringt man das behandelte und kalziniert Trägermaterial mit Wasserstoff oder einer Mischung aus Wasserstoff und einem Inertgas.

Der Wasserstoffpartialdruck liegt bevorzugt im Bereich von 0,2 bar bis 1,5 bar.

Bevorzugt erfolgt die Reduktion des Katalysatorvorläufers bei Wasserstoffnormaldruck im Wasserstoffstrom. Vorzugsweise erfolgt die Reduktion unter Bewegen des Katalysatorvorläufers, beispielsweise durch Reduktion des Katalysatorvorläufers in einem Drehrohrföfen oder einem
5 Drehkugelföfen. Auf diese Weise kann die Aktivität der erfindungsgemäßen Katalysatoren weiter gesteigert werden.

Die Reduktion erfolgt bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 250°C, bevorzugt im Bereich von 150 bis 230°C und besonders bevorzugt im Bereich von 180 bis 220°C.

Der Gehalt an Ruthenium des reduzierten Katalysators beträgt bevorzugt 4 Gew.-% oder mehr, besonders bevorzugt 6 Gew.-% oder mehr, ganz besonders bevorzugt 7 Gew.-% oder mehr und insbesondere bevorzugt 8 Gew.-% oder mehr.

In einer besonderen Ausführungsform liegt der Anteil an Ru vorzugsweise im Bereich von 4 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 4 bis 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 6 bis 15 Gew.-% und insbesondere 7 bis 12 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des reduzierten Katalysators.

Bevorzugt liegen im reduzierten Katalysator 95 mol-% oder mehr, besonders bevorzugt 98 mol-% oder mehr, ganz besonders bevorzugt 99 mol-% oder mehr der Rutheniumatome eine Oxidationszahl von 0 auf. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weisen im Wesentlichen alle Rutheniumatome die Oxidationszahl 0 auf.

Der erfindungsgemäße Katalysator weist bevorzugt eine Ru-Dispersität (gemessen gemäß DIN 66136) im Bereich von 5 bis 50%, besonders bevorzugt 10 bis 30% und ganz besonders bevorzugt 15 bis 25% auf.

Im Anschluss an die Reduktion kann der so erhaltene Katalysator zur Verbesserung der Handhabbarkeit passiviert werden, z.B. indem man den Katalysator kurzfristig mit einem Sauerstoffhaltigen Gas, z.B. Luft, vorzugsweise jedoch mit einer 1 bis 10 Vol.-% Sauerstoff enthaltenden Inertgasmischung behandelt.

In das erfindungsgemäße Verfahren werden aromatische Verbindungen eingesetzt, die zu cycloaliphatischen Aminen hydriert werden können.

Aromatische Verbindungen, die zu cycloaliphatischen Aminen hydriert werden können, sind üblicherweise ein- oder mehrkernige aromatische Verbindungen, die einen oder mehrere stickstoffhaltige Substituenten enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden aromatische Verbindungen mit einem oder mehreren stickstoffhaltigen Substituenten eingesetzt, bei denen das Stickstoffatom des stickstoffhal-

tigen Substituenten direkt am aromatischen Ringe gebunden ist (N-substituierte aromatische Verbindungen).

- 5 Vorzugsweise werden aromatische Mono-, Di- oder Polyamine eingesetzt, die zu den entsprechenden cycloaliphatischen Aminen hydriert werden können.

Als aromatische Amine kommen ein- oder mehrkernige aromatischen Verbindungen mit ein oder mehreren Amingruppen in Betracht, beispielsweise:

- 10 aromatische Monoamine, wie Anilin, die isomeren Toluidine, die isomeren Xylidine, 1- bzw. 2-Aminonaphthalin, Benzidin und substituierte Benzidine;

- aromatische Diamine, wie die isomeren Phenylendiamine, die isomeren Tolylendiamine, die isomeren Diaminonaphthalene, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-diphenylmethan, 4,4'-Diamino-
15 3,3',5,5'-tetramethyl-diphenylmethan und
4,4'-Diamino-diphenylmethan; oder

aromatische Polyamine, wie Polymer-MDA (Polymethylen-Polyphenyl-Amin).

- 20 Als aromatischen Verbindungen, die zu cycloaliphatischen Aminen hydriert werden können, können auch Aromaten mit Nitro-, Nitril und Urethangruppen als Substituenten am aromatischen Ring eingesetzt werden, beispielsweise

- aromatische Verbindungen mit Nitrogruppen als Substituenten, wie Nitrobenzol, Nitrotoluol, Di-
25 nitrobenzol, Dinitrotoluol und die isomeren Nitroaniline;

aromatische Verbindungen mit Nitrilgruppen als Substituenten, wie Benzonitril, Toluonitril oder o-Aminobenzonitril; oder

- 30 aromatische Verbindungen mit Urethangruppen als Substituenten, wie die Dialkylurethane, die aus 4,4'-Methylen-diphenyl-diisocyanat, 2,4'-Methylen-diphenyl-diisocyanat oder 2,2'-Methylen-diphenyl-diisocyanat und aliphatischen Alkoholen, wie C₁-C₆-Alkohole, insbesondere n-Butanol gebildet werden,
die Dialkylurethane, die aus Toluylen-2,4-diisocyanat oder Toluylen-2,6-diisocyanat und aliphatischen Alkoholen, wie C₁-C₆-Alkohole, insbesondere n-Butanol gebildet werden,
35 die Dialkylurethane, die aus polymeres Diphenylmethandiisocyanat und aliphatischen Alkoholen, wie C₁-C₆-Alkohole, insbesondere n-Butanol gebildet werden,
die Dialkylurethane, die aus 2,4-Phenylendiisocyanat oder 2,6-Phenylendiisocyanat und aliphatischen Alkoholen, wie C₁-C₆-Alkohole, insbesondere n-Butanol gebildet werden, oder
40 die Dialkylurethane, die aus 1,5-Naphthylendiisocyanat und aliphatischen Alkoholen, wie C₁-C₆-Alkohole, insbesondere n-Butanol gebildet werden.

Die aromatischen Verbindungen können zusätzlich zu den Substituenten, die zu Amingruppen hydriert werden können, keine weiteren Substituenten aufweisen oder sie können ein oder mehrere weitere Substituenten tragen, beispielsweise Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Heteroaryl-, Halogen-, Halogenalkyl-, Silyl-, Hydroxy-, Alkoxy-, Aryloxy-, Carboxy- oder Alkoxy-carbonyl-Substituenten.

Bevorzugt werden in das Verfahren aromatische Amine, wie die voranstehend genannten aromatischen Mono-, Di- und/oder Polyamine, eingesetzt.

- 10 Besonders bevorzugt wird Polymer-MDA, Anilin, 2,4-Diaminotoluol, 2,6-Diaminotoluol, o-Phenylendiamin, m-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-diphenylmethan, 4,4'-Diamino-3,3',5,5'-tetramethyl-diphenylmethan und/oder 4,4'-Diamino-diphenylmethan in das Verfahren eingesetzt.
- 15 Ganz besonders bevorzugt werden Anilin, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-diphenylmethan, 4,4'-Diamino-3,3',5,5'-tetramethyl-diphenylmethan und/oder 4,4'-Diamino-diphenylmethan verwendet.

- 20 In einer besonderen Ausführungsform, werden in das erfindungsgemäße Verfahren aromatische Verbindungen, die zu den entsprechenden cycloaliphatischen Aminen hydriert werden können, eingesetzt, die Nebenprodukte enthalten. Beispiele für solche Nebenprodukte sind Hydrochloride der aromatischen Ausgangsamine oder höher siedende aromatische Nebenprodukte. Als höher siedende Nebenprodukte werden solche Bestandteile bezeichnet, die einen höheren Siedepunkt aufweisen als die aromatischen Ausgangsverbindungen, die zu den cycloaliphatischen Produkten hydriert werden sollen.

- 25 Vorzugsweise beträgt der Chlor-Gehalt der aromatischen Verbindungen, die zu den entsprechenden cycloaliphatischen Aminen hydriert werden können, 1 ppm oder mehr, vorzugsweise 10 ppm bis 10000 ppm und besonders bevorzugt 20 ppm bis 1000 ppm, wobei der Chlor-Gehalt üblicherweise gemäß DIN V 51408 Teil 2 ermittelt wird.

- 30 Der Gehalt an höher siedenden aromatischen Verbindungen in den Ausgangsverbindungen beträgt in der Regel 1 Gew.-% und mehr, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, wobei der Gehalt an höher siedenden aromatischen Verbindungen durch Labordestillation entsprechend ASTM D 5236-03 bei einem Druck von 1 mbar und einer Temperatur bis 260°C ermittelt wird.

- 35 In das erfindungsgemäße Verfahren wird ein Wasserstoff enthaltendes Gas eingesetzt. Der Wasserstoff kommt im Allgemeinen technisch rein zum Einsatz. Der Wasserstoff kann auch in Form eines Wasserstoff-enthaltenden Gases, d.h. in Beimengungen mit anderen Inertgasen, wie Stickstoff, Helium, Neon, Argon oder Kohlendioxid zum Einsatz kommen. Als Wasserstoff enthaltende Gase können beispielsweise Reformierabgase, Raffineriegase usw. verwendet
- 40 werden, wenn und soweit diese Gase keine Kontaktgifte für die Ru-haltigen Katalysatoren, wie zum Beispiel CO enthalten. Bevorzugt wird jedoch reiner Wasserstoff bzw. im Wesentlichen reiner Wasserstoff in das Verfahren eingesetzt.

Die Herstellung der aromatischen Amine erfolgt in Gegenwart von der voranstehend beschriebenen, erfindungsgemäßen Ru-haltigen Katalysatoren

- 5 Die Hydrierung kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden.

Bei der diskontinuierlichen Reaktionsführung kann die Hydrierung beispielsweise in einem Rührkessel bzw. Rührautoklaven, einem Schlaufenreaktor, einem Strahlschlaufenreaktor, einer Blasensäule oder einem Reaktor mit Umpumpkreislauf durchgeführt werden. Bevorzugt wird die
10 diskontinuierliche Hydrierung in einem Rührkessel bzw. Rührautoklaven durchgeführt.

Bei der kontinuierlichen Reaktionsführung wird die Hydrierung üblicherweise in einem kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktor, einem kontinuierlich betriebenen Schlaufenreaktor, einem kontinuierlich betriebenen Strahlschlaufenreaktor, einer kontinuierlich betriebenen Blasensäule oder einem kontinuierlich betriebenen Reaktor mit Umpumpkreislauf oder einer Rührkesselkaskade durchgeführt.
15

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Allgemeinen bei einem Druck von 50 – 350 bar durchgeführt, vorzugsweise wird ein Druck von 150 bis 250 bar angewendet.

In der Regel wird das Verfahren bei einer Temperatur im Bereich zwischen 30 und 280°C durchgeführt, wobei der Temperaturbereich von 120 bis 260°C besonders bevorzugt wird.
20

Die Hydrierung kann mit oder ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Als Lösungsmittel werden Alkohole, wie Isopropanol, Isobutanol oder t-Butanol, oder Ether, wie Diethylether, Glykoldimethylether, Dioxan oder Tetrahydrofuran, verwendet.

Als Lösungsmittel kann aber auch das bei der Reaktion entstehende Endprodukt eingesetzt werden.
25

Als Lösungsmittel kommen auch Mischungen der voranstehend genannten Lösungsmittel in Betracht.

Bevorzugte Lösungsmittel sind Isopropanol, Isobutanol und/oder t-Butanol. Besonders bevorzugt wird als Lösungsmittel das bei der Reaktion entstehende Endprodukt eingesetzt.

Das Lösungsmittel wird gewöhnlich in einer solchen Menge angewendet, so dass man 10 bis 50 %ige (Gew.%), bevorzugt 15 bis 40%ige, besonders bevorzugt 20 bis 30%ige Lösungen der zur Hydrierung vorgesehenen aromatischen Verbindungen erhält.
30

Besonders vorteilhaft für die kontinuierliche Durchführung des Verfahrens ist es, das bei der Reaktion entstehende Endprodukt als Lösungsmittel anzuwenden.
35

Der Ru-haltige Katalysator wird bevorzugt als Suspension des Katalysators in den eingesetzten flüssigen Edukten bzw. Lösungsmitteln eingesetzt.

Bei diskontinuierlicher Arbeitsweise wird der Ru-Katalysator üblicherweise, entweder als trockenes Pulver oder als wasserfeuchter Filterkuchen direkt in den Hydrierreaktor gegeben.

Besonders vorteilhaft wird der Ru-Katalysator mit einem Lösungsmittel, dem flüssigen Einsatzstoff oder flüssigem Reaktionsaustrag zu einer Suspension vermischt, welche dann mittels ge-
40

eigneter Dosierpumpen dem Reaktor zugeführt werden kann. Bei kontinuierlicher Arbeitsweise wird diese Katalysator-Suspension üblicherweise dem Hydrierreaktor kontinuierlich zugeführt.

Das Reaktionsgemisch aus der Hydrierung wird üblicherweise aufgereinigt.

- 5 Die Aufreinigung des Reaktionsgemisches erfolgt üblicherweise durch Rektifikation bzw. Destillation.

Der anorganische Zusatzstoff sowie der heterogene Ru-haltige Katalysator können vor der Destillation entfernt werden, beispielsweise durch eine Fest-Flüssig-Trennung, wie Filtration, Sedimentation oder Zentrifugation.

- 10 Lösungsmittel und nicht umgesetzte Ausgangsstoffe können in das Verfahren zurückgeführt werden.

- Die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen cycloaliphatischen Amine können als Synthesebaustein für die Herstellung von Tensiden, Arznei- und Pflanzenschutzmitteln, Stabilisatoren, Lichtschutzmitteln, Polymeren, Isocyanaten, Härtern für Epoxyharze, Katalysatoren für Polyurethane, Zwischenprodukte zur Herstellung quaternärer Ammoniumverbindungen, Weichmachern, Korrosionsinhibitoren, Kunstharzen, Ionenaustauschern, Textilhilfsmitteln, Farbstoffen, Vulkanisationsbeschleunigern, Emulgatoren und/oder als Ausgangssubstanzen für die Herstellung von Harnstoffen und Polyharnstoffen verwendet werden.
- 15
20

Insbesondere kann Cyclohexylamin, erhältlich durch die Hydrierung von Anilin, als Korrosionsinhibitor oder Vulkanisationsbeschleuniger verwendet werden.

- 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan, 4,4'-Diamino-3,3',5,5'-tetramethyl-dicyclohexylmethan, 2,4-Diamino-methylcyclohexan, 2,6-Diamino-methylcyclohexan oder 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-dicyclohexylmethan können als Monomerbaustein für Polyamide, als Härter für Epoxyharze oder als Ausgangsprodukt für die Herstellung der entsprechenden Isocyanate verwendet werden.
- 25

- Somit betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung von Tensiden, Arznei- und Pflanzenschutzmitteln, Stabilisatoren, Lichtschutzmitteln, Polymeren, Isocyanaten, Härtern für Epoxyharze, Katalysatoren für Polyurethane, Zwischenprodukte zur Herstellung quaternärer Ammoniumverbindungen, Weichmachern, Korrosionsinhibitoren, Kunstharzen, Ionenaustauschern, Textilhilfsmitteln, Farbstoffen, Vulkanisationsbeschleunigern, Emulgatoren und/oder als Ausgangssubstanzen für die Herstellung von Harnstoffen und Polyharnstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass in einer ersten Stufe cycloaliphatische Amine durch ein Verfahren gemäß Anspruch 8 hergestellt werden, und die in der ersten Stufe erhaltenen cycloaliphatischen Amine zur Herstellung von Tensiden, Arznei- und Pflanzenschutzmitteln, Stabilisatoren, Lichtschutzmitteln, Polymeren, Isocyanaten, Härtern für Epoxyharze, Katalysatoren für Polyurethane, Zwischenprodukte zur Herstellung quaternärer Ammoniumverbindungen, Weichmachern, Korrosionsinhibitoren, Kunstharzen, Ionenaustauschern, Textilhilfsmitteln, Farbstoffen, Vulkanisationsbeschleunigern, Emulgatoren und/oder als Ausgangssubstanzen für die Herstellung von Harnstoffen und Polyharnstoffen eingesetzt werden.
- 30
35
40

Mittels der vorliegenden Erfindung konnten Katalysatoren zur Hydrierung von aromatischen Verbindungen zur Verfügung gestellt werden, die eine hohe Aktivität aufweisen. Bei der Reduktion der erfindungsgemäßen Katalysatorvorläufer zum eigentlichen Katalysator entsteht nur eine geringe Wärmetönung. Dies ermöglicht eine sichere Durchführung der Reduktion des Katalysatorvorläufers. Insbesondere weisen die erfindungsgemäßen Katalysatorvorläufer eine hohe Ru-

Dispersität auf und ermöglichen die Herstellung von Katalysatoren mit hoher Aktivität. Die Vorteile der erfindungsgemäßen Verfahren bestehen weiterhin darin, dass das erfindungsgemäße Verfahren in der Regel eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute aufweist. Zudem gewährleistet das Verfahren üblicherweise einen stabilen Betrieb.

Die geträgerten Katalysatoren können von Reaktionsgemisch getrennt werden und erneut in den Prozess eingesetzt werden.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachstehenden Beispiele erläutert.

Beispiele:

Katalysatorherstellung

Katalysator 1.1 (Vergleichsbeispiel)

107,87g Ru-Nitrosylnitrat-Lösung wurden mit destillierten H₂O in einem Messzylinder auf 116 ml Lösungsvolumen verdünnt. 100 g Träger (Sipernat D120 von Evonik) wurden in einer Tränktrommel vorgelegt, anschließend wurde die Tränklösung geviertelt und auf den Träger zugegeben. Nach der Tränkung wurde bei 120°C für 16h getrocknet. Nach dem Trocknen enthielt der Katalysator 3,2 % N.

DSC Messungen (Dynamische Differenzkalorimetrie, DIN 51007) unter H₂ zeigten, dass die Onset-Temperatur 163°C und die freigesetzte Wärme 1350 J/g betrug.

Im Anschluss an die Trocknung erfolgte direkt die Reduktion mit H₂ und N₂ im Drehrohrföfen bei 200°C über einen Zeitraum von 2 Stunden. Die Aufheizzeit betrug 20min. Nach der Reduktion wurde der Katalysator unter Stickstoff abgekühlt und mit einem 5% Stickstoff-Luft-Gemisch passiviert.

Katalysator 1.2 (Erfindungsgemäß)

Tränkungsprozess und Trocknung analog wurden analog zur Vorschrift 1.1 durchgeführt. Nach der Trocknung wurde der Katalysator bei 180°C für 3 h kalziniert. Elementaranalyse des kalzinierten Katalysatorvorläufers ergab einen N-Gehalt von 1,5%.

Im Anschluss an die Kalzinierung wurde der Katalysatorvorläufer reduziert und passiviert. DSC Messung (Dynamische Differenzkalorimetrie) nach Kalzinierung unter H₂ zeigten, dass die Onset-Temperatur 420°C und die freigesetzte Wärme 50-100J/g betrugen.

Katalysator 1.3 (Vergleichsbeispiel)

- 5 Tränkungsprozess und Trocknung wurden analog zur Vorschrift 1.1 durchgeführt. Nach der Trocknung wurde der Katalysator bei 300°C für 3h kalziniert (Elementar Analyse N-Gehalt <0,5%). Im Anschluss wurde der kalzinierte Katalysatorvorläufer reduziert und passiviert.

Katalysator 1.4 (Erfindungsgemäß)

- 10 Tränkungsprozess und Trocknung wurden analog zur Vorschrift 1.1 durchgeführt. Nach der Trocknung wurde der Katalysator bei 180°C für 3h kalziniert (Elementar Analyse N-Gehalt = 1,5%). Der Katalysatorvorläufer wurde ohne Reduktion in der Reaktion eingesetzt.

- 15 Eigenschaften Katalysatoren 1.1-1.4:

- Die Eigenschaften der Katalysatoren sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Ru-Dispersität, die Ru-Oberfläche, das Porenvolumen, die BET-Oberfläche, der Ru-Gehalt sowie die Ru-Kristallitgröße wurden nach Reduktion gemessen. Nur der N-Gehalt wurde vor der Reduktion, nach dem letzten Trocknungs- bzw. Kalzinierungsschritt bestimmt.
- 20

Tabelle 1

	Katalysator 1.1 (Vergleichs-Kat.)	Katalysator 1.2	Katalysator 1.3 (Vergleichs-Kat.)	Katalysator 1.4
Ru-Dispersität (%)	22,3	17,2	4,7	13,3
Ru-Oberfläche (m ² /g Probe)	6,8	5,9	1,6	4,3
Porenvolumen (ml/g)	2,6	2,6	2,1	2,5
BET(m ² /g)	108	107	114	108
N-Gehalt nach Kalzination (%)	3,2	1,5	<0,5	1,5
DSC (freigesetzte Energie J/g)	1350	100	<100	100
Ru-Kristallitgröße aus XRD (Ru in nm)	≤4	≤5	18,5	<5
Ru-Gehalt (Gew.-%)	9,5	9,4	9,2	8,6

5

2. Hydrierung

2.1. Hydrierung von oToluidinbase

10

2.1.1 Vergleich verschiedener Katalysatoren

15

In einem 500 mL Druckreaktor wurden 226 mg des gemäß Beispiel 1.1 hergestellten Katalysators vorgelegt und mit 181 g einer 17,7%-igen Lösung von o-Toluidinbase in THF versetzt. Die Hydrierung wurde mit reinem Wasserstoff bei einem konstanten Druck von 75 bar und einer Temperatur von 180 °C über einen Zeitraum von 2,5 h durchgeführt. Der Reaktor wurde anschließend entspannt. Der Umsatz betrug 100% bei einer Selektivität von 98,15% (siehe Tabelle 1).

20

Analog der Vorschrift 2.1.1 wurden die Katalysatoren 1.2-1.4 eingesetzt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

		Zeit / Min			
		30	120	180	300
Katalysator 1.1 (Vergleichsbeispiel)	DMDC	19,88	85,23	98,15	
	H6-oTB	66,67	12,94	0	
	oTB	12,66	0	0	
Katalysator 1.2 (Erfindungsgemäss)	DMDC	14,15	93,7	98,37	
	H6-oTB	65,59	4,73	0	
	oTB	19,56	0	0	
Katalysator 1.3 (Vergleichsbeispiel)	DMDC	2,63	13,98	28,06	48,69
	H6-oTB	34,78	64,42	64,35	48,32
	oTB	61,6	20,03	5,83	0,8
Katalysator 1.4 (Erfindungsgemäss)	DMDC	16,36	88,63	98,01	
	H6-oTB	64,23	9,37	0	
	oTB	17,222	0	0	

5

DMDC: 2,2'-Dimethyl-4,4'-methylen-dicyclohexylamin

H6-oTB: halbhydrierte o-Toluidinbase

oTB: o-Toluidinbase

10 2.2.2. Vergleichsbeispiel DE10128242 (3%Ru/SiO₂, Katalysator A)

Die Herstellung des Katalysators erfolgte analog zu der in DE10128242 für „Katalysator A“ beschriebenen Vorschrift. Nach Trocknen betrug der N₂-Gehalt 0,9%.

Der Katalysator wurde analog Versuch 2.1.1 gefahren.

15 Es wurde dieselbe Konzentration (in Gew.-% ppm) an Ru bezogen auf die eingesetzte o-Toluidinbase verwendet. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3

	3%Ru/SiO ₂ gemäß DE10128242		
Zeit / min	DMDC	H6-oTB	oTB
30	2,71	29,52	66,64
120	27,19	62,08	7,81
180	61,5	34,34	0,46

20

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung eines Katalysator, enthaltend Ruthenium und ein Trägermaterial enthaltend Siliziumdioxid, erhältlich durch
- 10 a) ein oder mehrfaches Behandeln des Trägermaterials mit einer wässrigen Lösung von Ru-Nitrosylnitrat und Trocknen des behandelten Trägermaterials bei einer Temperatur unterhalb 250°C, anschließender
- 15 b) Behandlung des in Schritt a) behandelten Trägermaterials mit einem sauerstoffhaltigen Gas (Kalzinierung) in einem Temperaturbereich von 100 bis 250°C, und anschließender
- 20 c) Reduktion des in Schritt b) erhaltenen Katalysatorvorläufers mit Wasserstoff bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 250°C.
2. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Rutheniumgehalt des Katalysators im Bereich von 4 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators, liegt.
- 25 3. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Ru-Dispersität gemäß DIN 66136 im Bereich von 5 bis 50% liegt.
- 30 4. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial eine Quecksilberporosität gemäß DIN 66133 im Bereich von 0,5 bis 500 ml/g aufweist.
- 35 5. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial eine Oberfläche im Bereich von 50 bis 500 m²/g aufweist.
6. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial eine mittlere Partikelgrößenverteilung von 0,1 bis 1000 µm aufweist.
- 40 7. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Ruthenium des Katalysators 4 Gew.-% bis 30 Gew.-% beträgt.

8. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass 95 mol-% oder mehr der Rutheniumatome des Katalysators eine Oxidationszahl von 0 aufweisen.
- 5 9. Katalysator, erhältlich durch ein Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8.
10. Verfahren zur Verfahren zur Hydrierung mindestens einer organischen Verbindung durch Inkontaktbringen der mindestens einen organischen Verbindung mit einem Wasserstoff enthaltenden Gas in Gegenwart eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet dass als Katalysator ein Katalysator gemäß Anspruch 9 eingesetzt wird oder ein Katalysator eingesetzt wird, der gemäß einem Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 hergestellt wird.
- 10 11. Verfahren nach Anspruch 10 zur Hydrierung von aromatischen Aminen zu cycloaliphatischen Aminen.
- 15 12. Verfahren nach Anspruch 11 zur Hydrierung von Polymer-MDA, Anilin, 2,4-Diaminotoluol, 2,6-Diaminotoluol, o-Phenylendiamin, m-Phenylendiamin, p-diphenylendiamin, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-diphenylmethan, 4,4'-Diamino-3,3',5,5'-tetramethyl-diphenylmethan und/oder 4,4'-Diaminodiphenylmethan.
- 20 13. Verfahren zur Herstellung von Tensiden, Arznei- und Pflanzenschutzmitteln, Stabilisatoren, Lichtschutzmitteln, Polymeren, Isocyanaten, Härtern für Epoxiharze, Katalysatoren für Polyurethane, Zwischenprodukte zur Herstellung quaternärer Ammoniumverbindungen, Weichmachern, Korrosionsinhibitoren, Kunstharzen, Ionenaustauschern, Textilhilfsmitteln, Farbstoffen, Vulkanisationsbeschleunigern, Emulgatoren und/oder als Ausgangssubstanzen für die Herstellung von Harnstoffen und Polyharnstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass in einer ersten Stufe cycloaliphatische Amine durch ein Verfahren gemäß Anspruch 10 hergestellt werden, und die in der ersten Stufe erhaltenen cycloaliphatischen Amine zur Herstellung von Tensiden, Arznei- und Pflanzenschutzmitteln, Stabilisatoren, Lichtschutzmitteln, Polymeren, Isocyanaten, Härtern für Epoxiharze, Katalysatoren für Polyurethane, Zwischenprodukte zur Herstellung quaternärer Ammoniumverbindungen, Weichmachern, Korrosionsinhibitoren, Kunstharzen, Ionenaustauschern, Textilhilfsmitteln, Farbstoffen, Vulkanisationsbeschleunigern, Emulgatoren und/oder als Ausgangssubstanzen für die Herstellung von Harnstoffen und Polyharnstoffen eingesetzt werden.
- 25 30 35 40 14. Verwendung eines Katalysators gemäß Anspruch 9 zur Herstellung von cycloaliphatischen Aminen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/058521

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01J21/08 B01J23/46 B01J37/08 C07C5/10 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J 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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 101 28 242 A1 (BASF AG [DE]) 12 December 2002 (2002-12-12) cited in the application claims; examples -----	1-14
A	WO 2004/052813 A1 (BASF AG [DE]; ARNDT JAN-DIRK [DE]; KLASS KATRIN [DE]; VAN LAAR FREDERI) 24 June 2004 (2004-06-24) claims; examples -----	1-14
A	WO 93/16971 A1 (CATALYTICA INC [US]) 2 September 1993 (1993-09-02) claims; examples -----	1-14
A	WO 2004/046076 A2 (EXXONMOBIL RES & ENG CO [US]; EXXONMOBIL CHEMICAL LTD [GB]; SOLED STUA) 3 June 2004 (2004-06-03) claims; examples -----	1-14
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent 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 7 August 2012		Date of mailing of the international search report 17/08/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Schoofs, Bart

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/058521

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10128242	A1	12-12-2002	AU 2002314150 A1 23-12-2002
		CA 2450077 A1 19-12-2002	
		CN 1531459 A 22-09-2004	
		DE 10128242 A1 12-12-2002	
		EP 1412082 A1 28-04-2004	
		MX PA03011364 A 01-07-2004	
		US 2004199033 A1 07-10-2004	
		WO 02100536 A1 19-12-2002	
WO 2004052813	A1	24-06-2004	AU 2003288219 A1 30-06-2004
		BR 0316829 A 18-10-2005	
		EP 1572607 A1 14-09-2005	
		JP 2006509833 A 23-03-2006	
		KR 20050085536 A 29-08-2005	
		US 2006009661 A1 12-01-2006	
		WO 2004052813 A1 24-06-2004	
WO 9316971	A1	02-09-1993	AU 3782893 A 13-09-1993
		CN 1080274 A 05-01-1994	
		EP 0629182 A1 21-12-1994	
		JP H07507767 A 31-08-1995	
		US 5334790 A 02-08-1994	
		US 5424264 A 13-06-1995	
		WO 9316971 A1 02-09-1993	
WO 2004046076	A2	03-06-2004	AU 2003288097 A1 15-06-2004
		CA 2503519 A1 03-06-2004	
		CN 1717279 A 04-01-2006	
		EP 1578712 A2 28-09-2005	
		JP 2006506430 A 23-02-2006	
		KR 20050083906 A 26-08-2005	
		US 2006149097 A1 06-07-2006	
		US 2010184895 A1 22-07-2010	
		US 2011082311 A1 07-04-2011	
		WO 2004046076 A2 03-06-2004	
		ZA 200503610 A 30-08-2006	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. B01J21/08 B01J23/46 B01J37/08 C07C5/10
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 B01J 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)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 101 28 242 A1 (BASF AG [DE]) 12. Dezember 2002 (2002-12-12) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele -----	1-14
A	WO 2004/052813 A1 (BASF AG [DE]; ARNDT JAN-DIRK [DE]; KLASS KATRIN [DE]; VAN LAAR FREDERI) 24. Juni 2004 (2004-06-24) Ansprüche; Beispiele -----	1-14
A	WO 93/16971 A1 (CATALYTICA INC [US]) 2. September 1993 (1993-09-02) Ansprüche; Beispiele -----	1-14
A	WO 2004/046076 A2 (EXXONMOBIL RES & ENG CO [US]; EXXONMOBIL CHEMICAL LTD [GB]; SOLED STUA) 3. Juni 2004 (2004-06-03) Ansprüche; Beispiele -----	1-14



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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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

7. August 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/08/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schoofs, Bart

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/058521

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10128242	A1	12-12-2002	AU 2002314150 A1 23-12-2002
			CA 2450077 A1 19-12-2002
			CN 1531459 A 22-09-2004
			DE 10128242 A1 12-12-2002
			EP 1412082 A1 28-04-2004
			MX PA03011364 A 01-07-2004
			US 2004199033 A1 07-10-2004
			WO 02100536 A1 19-12-2002

WO 2004052813	A1	24-06-2004	AU 2003288219 A1 30-06-2004
			BR 0316829 A 18-10-2005
			EP 1572607 A1 14-09-2005
			JP 2006509833 A 23-03-2006
			KR 20050085536 A 29-08-2005
			US 2006009661 A1 12-01-2006
			WO 2004052813 A1 24-06-2004

WO 9316971	A1	02-09-1993	AU 3782893 A 13-09-1993
			CN 1080274 A 05-01-1994
			EP 0629182 A1 21-12-1994
			JP H07507767 A 31-08-1995
			US 5334790 A 02-08-1994
			US 5424264 A 13-06-1995
			WO 9316971 A1 02-09-1993

WO 2004046076	A2	03-06-2004	AU 2003288097 A1 15-06-2004
			CA 2503519 A1 03-06-2004
			CN 1717279 A 04-01-2006
			EP 1578712 A2 28-09-2005
			JP 2006506430 A 23-02-2006
			KR 20050083906 A 26-08-2005
			US 2006149097 A1 06-07-2006
			US 2010184895 A1 22-07-2010
			US 2011082311 A1 07-04-2011
			WO 2004046076 A2 03-06-2004
			ZA 200503610 A 30-08-2006
