

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 863**

51 Int. Cl.:
C07C 5/10 (2006.01)
C07C 13/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06830823 .8**
96 Fecha de presentación: **22.12.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1966111**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.09.2008**

54 Título: **Método para la conversión de un hidrocarburo aromático en presencia de hidrógeno**

30 Prioridad:
23.12.2005 DE 102005062354

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
BECKER, Michael;
SALDEN, Axel;
STAECK, Bianca;
HENKELMANN, Jochen;
SPRINGMANN, Steffen;
VAN LAAR, Frederik;
RUPPEL, Wilhelm;
RESCH, Peter y
BENDER, Michael

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 381 863 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para la conversión de un hidrocarburo aromático en presencia de hidrógeno.

La presente invención se refiere a un método para la conversión de un hidrocarburo aromático que contiene compuestos aromáticos con contenido de azufre, o de una mezcla de hidrocarburos aromáticos que contiene compuestos aromáticos con contenido de azufre, opcionalmente en presencia de hidrógeno, en cuyo caso en un primer paso se retiran compuestos aromáticos con contenido de azufre (paso a), y en un segundo paso se hidrogena el hidrocarburo aromático o la mezcla de los hidrocarburos aromáticos en presencia de un catalizador de rutenio soportado en presencia de hidrógeno (paso b).

En una forma de realización, la presente invención se refiere a un método en el cual el hidrocarburo aromático es benceno. En otra forma de realización la presente invención se refiere a un método, en el cual se emplea una mezcla de hidrocarburos aromáticos. Aquí pueden emplearse, por ejemplo, mezclas que contienen benceno y tolueno. Pero también es posible emplear mezclas que contienen benceno y xileno, o una mezcla de isómeros - xileno o mezclas que contienen benceno, tolueno y xileno, o una mezcla de isómeros - xileno. En el paso a) se reduce el contenido de compuestos aromáticos con contenido de azufre, como por ejemplo tiofeno, a ≤ 70 ppb, y el contenido total de azufre a una totalidad de ≤ 200 ppb, y en el paso b), en presencia de un catalizador de rutenio soportado e hidrógeno, se reduce el hidrocarburo aromático desulfurado o la mezcla desulfurada de los hidrocarburos aromáticos hasta el correspondiente hidrocarburo cicloalifático o la correspondiente mezcla de correspondientes hidrocarburos cicloalifáticos. Entonces, como producto de hidrogenación se obtiene: ciclohexano en el caso de benceno, metil ciclohexano a partir de tolueno y el respectivo dimetilciclohexano correspondiente a partir de xileno, o de una mezcla de isómeros-xileno la correspondiente mezcla de isómeros-dimetilciclohexano, que puede purificarse mediante destilación.

Existen numerosos métodos para la hidrogenación de benceno hasta ciclohexano. Estas hidrogenaciones se realizan de manera preponderante en catalizadores de níquel y de platino en la fase líquida o gaseosa (véase aquí, entre otros, US 3,597,489, US 2,898,387, GB-A-1157356, GB-A-1097983, US2003/0106841 GB 799,396). En tal caso, de manera típica primero, en un primer reactor la mayor parte del benceno se hidrogena hasta ciclohexano y a continuación, en uno o varios reactores conectados en serie, se hace reaccionar la cantidad no convertida de benceno hasta ciclohexano.

La reacción de hidrogenación, fuertemente exotérmica, requiere un cuidadoso control de temperatura y tiempo de residencia con el fin de lograr una conversión completa y una alta selectividad. Principalmente debe reprimirse una formación significativa de metilciclopentano; la cual se desarrolla preferiblemente a altas temperaturas. Especificaciones de ciclohexano típicas requieren un contenido residual de benceno <100 ppm y un contenido de metilciclopentano <200 ppm. Asimismo también es crítico el contenido de n-parafinas (como, por ejemplo, n-pentano, n-hexano). Estos compuestos indeseados se generan también a altas temperaturas de hidrogenación y pueden retirarse asimismo como metilciclopentano solamente mediante operaciones de separación costosas (como, por ejemplo, extracción, rectificación o el uso de tamices moleculares, tal como se describe en GB 1,341,057) del ciclohexano deseado. El catalizador empleado también tiene una influencia fuerte en la extensión de la formación de compuestos secundarios indeseados como metilciclohexano, n-hexano, n-pentano, etc.

En vista de estos antecedentes vale la pena realizar la hidrogenación a las temperaturas más bajas posibles. Pero, por otra parte, esto está limitado ya que dependiendo del tipo de catalizador de hidrogenación usado, solo a partir de temperaturas más altas se logra una actividad de hidrogenación del catalizador suficientemente alta, la cual a su vez es suficiente para obtener un rendimiento espacio-tiempo económico.

Los catalizadores de níquel y platino empleados para la hidrogenación de benceno tienen además una serie de desventajas. Los catalizadores de níquel son muy sensibles frente a las impurezas sulfuradas en benceno, de tal modo que o bien debe emplearse benceno muy puro para hidrogenación, o bien, tal como se describe en GB 1,104,275, en el reactor principal se emplea un catalizador de platino que tolera un contenido de azufre más alto, y de esta manera se protege el reactor posterior que contiene un catalizador de níquel.

Otra posibilidad consiste en fortalecer el catalizador de hidrogenación con renio, tal como se describe en GB 1,155,539, o incorporar un intercambiador de iones al catalizador, tal como se divulga en GB 1,144,499. No obstante, la preparación de catalizadores de este tipo requiere de mucho esfuerzo y es cara.

Los catalizadores de platino tienen menos desventajas que los catalizadores de níquel, aunque son muy caros.

Por lo tanto, en la bibliografía reciente como alternativa se hace referencia a catalizadores que contienen rutenio para la hidrogenación de benceno hasta ciclohexano.

En SU 319 582 se describen catalizadores en suspensión de rutenio, los cuales están reforzados con paladio, platino o rodio, para la preparación de ciclohexano a partir de benceno. Sin embargo, debido al paladio, platino o rodio usados estos son muy caros y además, en el caso de catalizadores de suspensión, el procesamiento y la recuperación del catalizador es tanto complicada como cara.

- 5 En US 3,917,540 se describen catalizadores soportados en Al_2O_3 para la preparación de ciclohexano a partir de benceno. Estos contienen como metal activo un metal noble del subgrupo VIII del sistema periódico, así como un metal alcalino y tecnecio o renio. Además, en US 3,244,644 se describen catalizadores de hidrogenación de rutenio soportados en $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, los cuales también deben ser adecuados para la hidrogenación de benceno. Sin embargo, estos catalizadores contienen al menos 5% de metal activo. Además, la preparación de $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ es tanto complicada como cara.

Adicionalmente, en WO 00/63142, entre otras, se describe la hidrogenación de aromáticos no sustituidos usando un catalizador que contiene como metal activo al menos un metal del subgrupo VIII del sistema periódico y el cual está soportado en un soporte con macroporos. Como metal activo es adecuado principalmente rutenio y como soportes principalmente óxidos de aluminio y óxidos de circonio correspondientes

- 15 Una ventaja de este método reside en los costes comparativamente favorables para el rutenio, el cual es usado como metal activo para el catalizador, en comparación con los costes que se generan por otros metales de hidrogenación, como el paladio, platino o rodio. Pero lo desventajoso aquí también es que estos catalizadores de rutenio son sensibles frente a las impurezas sulfuradas.

- 20 De la EP 600 406 se conoce que hidrocarburos insaturados, como alquenos (como por ejemplo eteno), que están contaminados con tiofeno, pueden desulfurarse tratando el hidrocarburo insaturado en presencia de un agente desulfurante de cobre-cinc que posee una proporción atómica de cobre/cinc de 1 : aproximadamente 0,3 - 10, y el cual puede obtenerse mediante un método de co-precipitación, con 0,01 a 4 % en volumen de hidrógeno. Principalmente se hace énfasis en que la cantidad de hidrógeno no debe exceder estos valores porque esto conduce a una hidrogenación indeseada de los hidrocarburos insaturados a purificar.

- 25 El objetivo fundamental de la presente invención era suministrar un método para hidrogenar hidrocarburos aromáticos, o mezclas de los mismos, que contienen compuestos aromáticos sulfurados, para producir los correspondientes cicloalifáticos o mezclas de los mismos; principalmente benceno para obtener ciclohexano, y que permita obtener los compuestos cicloalifáticos, o las mezclas de los mismos, con selectividad y rendimiento espacio-tiempo muy altos.

- 30 Por consiguiente, la presente invención se refiere a un método para la conversión de un hidrocarburo aromático que contiene compuestos aromáticos sulfurados, o de una mezclas de hidrocarburos aromáticos, que contiene compuestos aromáticos sulfurados, en el cual en un primer paso se retiran compuestos aromáticos sulfurados opcionalmente en presencia de hidrógeno (paso a); esta desulfuración se realiza en presencia de un agente desulfurante de cobre-cinc que posee una proporción atómica cobre : cinc de 1 : 0,3 a 1 : 10 y que puede obtenerse mediante un método de co-precipitación. En un segundo paso, el hidrocarburo aromático obtenido de esta manera, o la mezcla de hidrocarburos aromáticos obtenida de esta manera, se hidrogena (paso b) en presencia de un catalizador de rutenio soportado e hidrógeno para producir los correspondientes compuestos cicloalifáticos, o las mezclas de los mismos, en cuyo caso el catalizador se aplica a un soporte que presenta meso- y/o macroporos.

- 40 En una forma preferida de realización, como hidrocarburo aromático se emplea benceno, el cual se hidrogena hasta ciclohexano en presencia de hidrógeno.

- 45 En otra forma preferida de realización se emplea una mezcla de hidrocarburos aromáticos que se hidrogena para producir la mezcla correspondiente de cicloalifáticos en presencia de hidrógeno. Como mezclas de hidrocarburos aromáticos se consideran en este caso aquellas que contienen benceno y tolueno, o benceno y xileno, o una mezcla de isómeros-xileno, o benceno, tolueno y xileno o una mezcla de isómeros-xileno. Durante la hidrogenación, a partir de benceno se obtiene ciclohexano, a partir de tolueno se obtiene metil ciclohexano y de los xilenos se obtienen los respectivos dimetilciclohexanos.

- 50 En el paso a), se desulfura el hidrocarburo aromático, o la mezcla de hidrocarburos aromáticos, que contiene compuestos aromáticos sulfurados como impureza. Como impurezas aromáticas sulfuradas se consideran particularmente tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno o derivados alquilados correspondientes, principalmente tiofeno. Además de estos compuestos aromáticos sulfurados también pueden estar contenidos otras impurezas sulfuradas como, por ejemplo, sulfuro de hidrógeno, mercaptanos, como metilmercaptano, tetrahidrotiofeno, disulfuros, como dimetildisulfuro, COS o CS_2 , - llamados en lo sucesivo compuestos sulfurados no aromáticos - en el hidrocarburo aromático, o en la mezcla de los hidrocarburos aromáticos. Además, también pueden estar contenidas otras impurezas, como agua, alcanos de $\text{C}_5\text{-C}_7$ como, por ejemplo, n-heptano, alquenos de $\text{C}_5\text{-C}_7$, como por ejemplo penteno o hexeno, en cuyo caso el enlace doble puede estar en cualquier sitio del esqueleto de

carbonos, cicloalcanos de C₅-C₇, como por ejemplo metilciclopentano, etilciclopentano, dimetilciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano, o cicloalquenos de C₅-C₇, como por ejemplo ciclohexeno.

5 El hidrocarburo aromático empleado en una forma particular de realización tiene por lo regular una pureza de > 98 % en peso, principalmente > 99 % en peso, preferentemente > 99,5 % en peso, principalmente preferible > 99,9 % en peso. Si se emplea una mezcla de hidrocarburos aromáticos entonces la fracción de hidrocarburos aromáticos en la mezcla empleada se encuentra en > 98 % en peso, principalmente > 99 % en peso, preferentemente > 99,5 % en peso, principalmente preferible > 99,9 % en peso. En ambos casos, el contenido de impurezas aromáticas sulfuradas puede ser de hasta 2 ppm en peso, preferentemente hasta 1 ppm en peso. El contenido total de impurezas sulfuradas puede ser de hasta 5 ppm en peso, preferentemente de hasta 3 ppm en peso, principalmente de hasta 2 ppm en peso, en especial de hasta 1 ppm en peso. Otras impurezas pueden ser de hasta 2 % en peso, preferentemente de hasta 0,5 % en peso, principalmente de hasta 0,1 % en peso. En el hidrocarburo aromático, o en las mezclas de hidrocarburos correspondientes, puede estar contenida agua hasta en 0,1 % en peso, preferentemente hasta 0,07 % en peso, principalmente hasta 0,05 % en peso.

15 La desulfuración se realiza en un agente desulfurante de cobre-cinc, opcionalmente en presencia de hidrógeno. Este agente desulfurante de cobre-cinc contiene al menos cobre y cinc, en cuyo caso la proporción atómica cobre : cinc en el rango de 1 : 0,3 a 1 : 10, preferentemente de 1 : 0,5 hasta 1 : 3 y principalmente de 1 : 0,7 a 1 : 1,5. Se obtiene mediante un método de co-precipitación y puede emplearse tanto en forma oxidada como también en forma reducida.

20 En una forma particular de realización, el agente desulfurante de cobre-cinc contiene al menos cobre, cinc y aluminio, en cuyo caso la proporción atómica de cobre : cinc : aluminio en el rango de 1 : 0,3 : 0,05 hasta 1 : 10 : 2, preferentemente de 1 : 0,6 : 0,3 hasta 1 : 3 : 1 y principalmente de 1 : 0,7 : 0,5 hasta 1 : 1,5 : 0,9.

25 Los agentes desulfurantes pueden producirse de acuerdo con diversos métodos. Por ejemplo, una solución acuosa que contiene un compuesto de cobre, principalmente uno hidrosoluble, como por ejemplo nitrato de cobre o acetato de cobre, y un compuesto de cinc, principalmente uno hidrosoluble, como por ejemplo nitrato de cinc o acetato de cinc, con una solución acuosa de una sustancia alcalina (como por ejemplo carbonato de sodio, carbonato de potasio) se mezclan entre sí (método de co-precipitación) con la formación de un precipitado. El precipitado formado se separa por filtración, se lava con agua o primero se lava y luego se retira por filtración, y a continuación se seca. Luego se calcina a aproximadamente 270 a 400°C. A continuación, el sólido obtenido se convierte en lodo en agua, se filtra y se seca. El agente desulfurante de cobre – cinc obtenido de esta manera ("forma oxidada") puede emplearse en esta forma en la desulfuración.

35 En otra forma de realización es posible someter el óxido mixto obtenido de esta manera a una reducción por hidrógeno. Esta se realiza a aproximadamente 150 a 350°C, preferentemente a cerca de 150 a 250°C, en presencia de hidrógeno, en cuyo caso el hidrógeno se diluye mediante una gas inerte, como por ejemplo nitrógeno, argón, metano, principalmente nitrógeno, de tal modo que el contenido de hidrógeno sea de 10 % en volumen o menos, preferentemente de 6 % en volumen o menos, principalmente 0,5 a 4 % en volumen. El agente desulfurante de cobre – cinc obtenido de esta manera ("forma reducida") puede emplearse en esta forma en la desulfuración.

Además, el agente desulfurante de cobre – cinc también puede contener metales que pertenecen al grupo VIII del sistema periódico (como Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), al grupo IB (como Ag, Au) o al grupo VIB (como Cr, Mo, W). Estos pueden prepararse adicionando las sales metálicas correspondientes a los métodos arriba mencionados.

40 Además es posible moldear o extrudir en tabletas o en otras formas el sólido obtenido después de la calcinación o también después del tratamiento con hidrógeno, en cuyo caso puede ser útil adicionar aditivos como, por ejemplo, aglutinantes, por ejemplo grafito.

45 En otra modalidad, una solución que contiene un compuesto de cobre, principalmente uno hidrosoluble, como por ejemplo nitrato de cobre o acetato de cobre, un compuesto de cinc, principalmente uno hidrosoluble, como por ejemplo nitrato de cinc o acetato de cinc, y un compuesto de aluminio, como por ejemplo hidróxido de aluminio, nitrato de aluminio, aluminato de sodio, se mezclan entre sí con una solución acuosa de una sustancia alcalina, como por ejemplo carbonato de sodio, carbonato de potasio, con la formación de un precipitado (método de co-precipitación). El precipitado formado se retira por filtración, se lava con agua o primero se lava, luego se filtra y se seca. Luego se calcina a aproximadamente 270 a 400°C. A continuación el sólido obtenido se hace lodo en agua, se retira por filtración y se seca. El agente desulfurante de cobre-cinc obtenido de esta manera (forma oxidada) puede emplearse en esta forma en la desulfuración.

55 En otra forma de realización es posible someter el óxido mixto obtenido de esta manera a una reducción con hidrógeno. Esta se realiza a aproximadamente 150 a 350°C, preferentemente a aproximadamente 150 a 250°C, en presencia de hidrógeno, en cuyo caso el hidrógeno se diluye mediante un gas inerte, como por ejemplo nitrógeno, argón, metano, principalmente nitrógeno, de modo que el contenido de hidrógeno sea de 10 % en volumen o menos,

preferentemente 6 % en volumen o menos, principalmente 0,5 a 4 % en volumen. El agente desulfurante de cobre – cinc obtenido de esta manera ("forma reducida") puede emplearse en esta forma en la desulfuración.

Además, el agente desulfurante de cobre – cinc también puede contener metales que pertenecen al grupo VIII del sistema periódico (como Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), al grupo IB (como Ag, Au) o al grupo VIB (como Cr, Mo, W). Estos pueden prepararse adicionando las sales de metal correspondientes en los métodos de preparación arriba mencionados.

Además, es posible moldear o extrudir en tabletas u otras formas al sólido obtenido después de la calcinación o también después del tratamiento con hidrógeno, en cuyo caso puede ser útil adicionar aditivos como, por ejemplo, aglutinantes, por ejemplo grafito.

En otra modalidad la co-precipitación puede realizarse con control de pH ajustando, por ejemplo, la velocidad de alimentación de las soluciones de sales de tal modo que durante la precipitación se mantiene un valor de pH de aproximadamente 7 a 7,5. También es posible después del lavado someter el precipitado que se genera durante la precipitación a un secamiento por aspersion.

En otra forma de realización, la co-precipitación puede realizarse de tal manera que los componentes de óxido de cobre – óxido de cinc pueden precipitarse a partir de soluciones acuosas de las sales correspondientes (como, por ejemplo, nitratos o acetatos) con una sustancia que reacciona alcalinamente (como, por ejemplo, carbonato de metal alcalino, carbonato de amonio) en presencia de óxido de aluminio o hidróxido de aluminio dispersados de manera coloidal (como gel o sol).

La calcinación, opcionalmente el tratamiento deseado con hidrógeno y el moldeamiento pueden efectuarse como se describe arriba.

Además, es posible emplear catalizadores comercialmente disponibles como, por ejemplo, el catalizador R 3-12 de BASF o G-132A de Süd-Chemie.

En una forma preferida de realización, el agente desulfurante de cobre - cinc se emplea en la forma reducida. Puede ser ventajoso someter a una reducción con hidrógeno al óxido mixto que se obtiene según el método arriba descrito, la cual puede llevarse a cabo como sigue (en lo sucesivo [Kat] representa catalizador):

1. El óxido mixto se calienta a 100 hasta 140°C, principalmente a $120 \pm 5^\circ\text{C}$ en una corriente de nitrógeno de 200 a $400 \text{ Nm}^3/\text{m}^3_{[\text{KAT}]}\cdot\text{h}$, principalmente de $300 \pm 20 \text{ Nm}^3/\text{m}^3_{[\text{KAT}]}\cdot\text{h}$.

2. Para iniciar la reducción, a la corriente de nitrógeno arriba mencionada se dosifican $0,5 \pm 0,1$ % en volumen de hidrógeno hasta que resulte un incremento de temperatura de 15 a 20°C y ésta permanezca constante. A continuación, la corriente de hidrógeno se eleva a $1,0 \pm 0,1$ % en volumen de hidrógeno hasta que resulte en total un incremento de temperatura de max. $30 \pm 5^\circ\text{C}$ y la temperatura permanezca constante.

3. A continuación, la corriente de hidrógeno se incrementa a $2,0 \pm 0,2$ % en volumen, en cuyo caso la temperatura del catalizador no debe exceder de 230°C, preferentemente de 225°C.

4. La corriente de hidrógeno se incrementa ahora a $4,0 \pm 0,4$ % en volumen y simultáneamente se eleva la temperatura del nitrógeno es a $200 \pm 10^\circ$, en cuyo caso también aquí la temperatura del catalizador no debe exceder de 230°C, preferentemente de 225°C.

5. Ahora, la corriente de hidrógeno se incrementa a $6,0 \pm 0,6$ % en volumen y simultáneamente se mantiene la temperatura del catalizador en $220 \pm 10^\circ\text{C}$.

6. A continuación, en una corriente de nitrógeno de 200 a $400 \text{ Nm}^3/\text{m}^3_{[\text{KAT}]}\cdot\text{h}$, principalmente de $300 \pm 20 \text{ Nm}^3/\text{m}^3_{[\text{KAT}]}\cdot\text{h}$, se refrigera por debajo de 50°C, en cuyo caso la velocidad de refrigeración no debe exceder de 50 ± 5 K/h.

El agente desulfurante de cobre – cinc obtenido de esta manera se presenta ahora en la "forma reducida" y puede emplearse de esta manera. Pero también puede conservarse bajo gas inerte hasta su empleo. Además, también es posible conservar el agente desulfurante de cobre – cinc en un solvente inerte. De caso en caso puede ser ventajoso conservar el agente desulfurante de cobre – cinc en su forma oxidada y realizar la activación "just-in-time". En este contexto también puede ser ventajoso realizar un paso de secamiento antes de la activación. Aquí el agente desulfurante de cobre – cinc, calcinado, que está presente en forma oxidada, se calienta en una corriente de nitrógeno de 200 a $400 \text{ Nm}^3/\text{m}^3_{[\text{KAT}]}\cdot\text{h}$, principalmente de $300 \pm 20 \text{ Nm}^3/\text{m}^3_{[\text{KAT}]}\cdot\text{h}$, a 180 hasta 220°C, principalmente a $200 \pm 10^\circ\text{C}$, en cuyo caso la velocidad de calentamiento no debe exceder de 50 K/h. Tan pronto el agua se retira,

puede refrigerarse a 100 hasta 140°C, principalmente a $120 \pm 5^\circ\text{C}$, en cuyo caso la velocidad de refrigeración no debe exceder de 50 K/h y la activación puede realizarse tal como se describió previamente.

5 En una forma de realización principalmente preferida se usa un agente desulfurante de cobre – cinc que contiene 35 a 45 % en peso, preferentemente 38 a 41 % en peso, de óxido de cobre, 35 a 45 % en peso, preferentemente 38 a 41 % en peso, de óxido de cinc, y 10 a 30 % en peso, preferentemente 18 a 24 % en peso, de óxido de aluminio, así como opcionalmente otros óxidos de metal.

En una forma extraordinariamente preferida de realización se usa un agente desulfurante de cobre – cinc que contiene 38 a 41 % en peso de óxido de cobre, 38 a 41 % en peso de óxido de cinc y 18 a 24 % en peso de óxido de aluminio.

10 Estos agentes desulfurantes de cobre – cinc pueden obtenerse a partir de los óxidos mixtos calcinados correspondientes de acuerdo con los métodos de obtención arriba mencionados. En una forma de realización la desulfuración de los hidrocarburos aromáticos, o de la mezcla de hidrocarburos aromáticos, preferentemente de benceno, se realiza en el agente desulfurante de cobre – cinc en forma oxidada sin adición de hidrógeno.

15 En otra forma de realización, la desulfuración del hidrocarburo aromático, o de la mezcla de hidrocarburos aromáticos, preferentemente de benceno, se realiza en el agente desulfurante de cobre – cinc en forma oxidada en presencia de hidrógeno.

En otra forma de realización, la desulfuración de hidrocarburo aromático o de la mezcla de hidrocarburos aromáticos, preferentemente de benceno, se realiza en el agente desulfurante de cobre – cinc en forma reducida sin adición de hidrógeno.

20 En otra forma de realización la desulfuración del hidrocarburo aromático, o de la mezcla de hidrocarburos aromáticos, preferentemente de benceno, se realiza en el agente desulfurante de cobre – cinc en forma reducida en presencia de hidrógeno.

25 Habitualmente la desulfuración se realiza en un rango de temperatura de 40 a 200°C, particularmente a 50 hasta 180°C, principalmente de 60 a 160°C, preferentemente de 70 a 120°C, a una presión de 1 a 40 bar, particularmente de 1 a 32 bar, preferentemente de 1,5 a 5 bar, principalmente a 2,0 a 4,5 bar. La desulfuración puede realizarse en presencia de gases inertes como, por ejemplo, nitrógeno, argón o metano. Sin embargo, por lo regular la desulfuración se realiza sin adición de gases inertes.

30 Usualmente se emplea aquí – en tanto se desee - hidrógeno con una pureza de $\geq 99,8$ % en volumen, principalmente de $\geq 99,9$ % en volumen, preferentemente de $\geq 99,95$ % en volumen. Estos grados de pureza son válidos de manera análoga para el hidrógeno que se usa opcionalmente en las activaciones realizadas de los catalizadores.

35 La proporción de peso de hidrocarburo aromático, de la mezcla de hidrocarburos aromáticos, a hidrógeno se encuentra usualmente en el rango de 40 000 : 1 hasta 1 000 : 1, particularmente en el rango de 38 000 : 1 hasta 5 000 : 1, principalmente en el rango de 37 000 : 1 hasta 15 000 : 1, preferentemente en el rango 36 000 : 1 hasta 25 000 : 1, en especial en el rango de 35 000 : 1 hasta 30 000 : 1.

Por lo regular, la LHSV ("Liquid Hourly Space Velocity") se encuentra en el rango de 0,5 hasta 10 kg de hidrocarburo aromático por fracción de volumen de catalizador y horas ($\text{kg}/(\text{m}^3_{[\text{Kat}]}\cdot\text{h})$), principalmente en el rango de 1 a 8 $\text{kg}/(\text{m}^3_{[\text{Kat}]}\cdot\text{h})$ preferentemente en el rango de 2 a 6 $\text{kg}/(\text{m}^3_{[\text{Kat}]}\cdot\text{h})$.

40 El hidrocarburo aromático, o la mezcla de hidrocarburos aromáticos, preferentemente benceno, desulfurados de esta manera tienen ahora un contenido de compuestos aromáticos de azufre de máximo 70 ppb, preferentemente de máximo 50 ppb, y el contenido total de azufre se encuentra totalmente ≤ 200 ppb, preferentemente ≤ 150 ppb, principalmente ≤ 100 ppb.

45 Los agentes desulfurantes previamente descritos también hacen posible reducir o retirar cloro, arsénico y/o fósforo o compuestos correspondientes con contenido de cloro, arsénico y/o fósforo del hidrocarburo aromático, o de la mezcla de hidrocarburos aromáticos.

50 La desulfuración del hidrocarburo aromático, o de las mezclas de hidrocarburos aromáticos, puede efectuarse en uno o varios reactores conectados en paralelo o en serie. Estos reactores se operan usualmente en régimen de fase líquida, en cuyo caso el gas y el líquido se conducen en el mismo sentido de la corriente o en contra-corriente, preferiblemente en contra-corriente. Pero también existe la posibilidad de operar los reactores en régimen de riego, en cuyo caso el gas y el líquido se conducen en el mismo sentido de la corriente o en contracorriente.

Si es necesario, el agente desulfurante también puede retirarse de nuevo del reactor. Si el agente desulfurante se encuentra en forma reducida entonces puede ser ventajoso someter el agente desulfurante a oxidación antes de retirarlo. Como oxidante se emplean oxígeno o mezclas de oxígeno con uno o varios gases inertes, como por ejemplo aire. La oxidación se efectúa de acuerdo con métodos usuales conocidos por el experto en la materia. La oxidación puede realizarse, por ejemplo, tal como sigue:

1. Primero se purga el agente desulfurante con una corriente de nitrógeno de 200 a 400 Nm³/m³_[KATJ]•h, principalmente de 300 ± 20 Nm³/m³_[KATJ]•h.

2. Para iniciar la oxidación, a la corriente de nitrógeno arriba mencionada se dosifican 5 a 10 Nm³/m³_[KATJ]•h, principalmente 7 ± 1 Nm³/m³_[KATJ]•h, de aire, en cuyo caso la temperatura se incrementa en aproximadamente 50 °C. A continuación, en un lapso de tiempo de 0,5 h a 2,0 h, preferentemente 1 ± 0,2 h, la corriente de aire se incrementa a 10 hasta 18 Nm³/m³_[KATJ]•h, principalmente a 14 ± 1 Nm³/m³_[KATJ]•h, y se mantiene por 6 a 10 h, preferentemente 8 ± 0,5 h.

3. A continuación, por un lapso de tiempo de 0,5 h a 2,0 h, preferentemente 1 ± 0,2 h, la corriente de aire se incrementa a 20 hasta 35 Nm³/m³_[KATJ]•h, principalmente a 28 ± 2 Nm³/m³_[KATJ]•h, en cuyo caso la temperatura del agente desulfurante no debe exceder 230°C, preferentemente 225°C y se mantiene por 3 a 5 h, preferentemente 4 ± 0,5 h.

4. Luego, la corriente de aire se incrementa a 120 hasta 180 Nm³/m³_[KATJ]•h, principalmente a 150 ± 10 Nm³/m³_[KATJ]•h, y al mismo tiempo se disminuye la corriente de nitrógeno igualmente a 120 hasta 180 Nm³/m³_[KATJ]•h, principalmente a 150 ± 10 Nm³/m³_[KATJ]•h, en cuyo caso la temperatura del agente desulfurante no debe sobrepasar 230°C, preferentemente 225°C. Este régimen se mantiene hasta que la temperatura baje y el contenido de oxígeno en el gas de escape corresponda al contenido de partida.

5. A continuación, una corriente de nitrógeno se lleva a cero y la corriente de aire se incrementa a 200 a 400 Nm³/m³_[KATJ]•h, principalmente a 300 ± 20 Nm³/m³_[KATJ]•h. Este régimen se mantiene por lo regular aproximadamente 1 hora hasta que se complete la oxidación.

El agente desulfurante cobre-cinc obtenido de esta manera puede entonces retirarse.

En el paso b) se hidrogena el hidrocarburo aromático, o la mezcla de hidrocarburos aromáticos, ahora desulfurados en presencia de un catalizador de rutenio soportado para producir los compuestos cicloalifáticos correspondientes o las mezclas correspondientes de cicloalifáticos, en cuyo caso el catalizador se aplica sobre un soporte que tiene meso- y/o macroporos.

Como soporte pueden emplearse en principio todos los soportes que tienen macroporos, es decir soportes que tienen exclusivamente macroporos, así como aquellos que además de macroporos también tienen mesoporos y/o microporos. Los términos "macroporos", "mesoporos" y "microporos" se usan en el contexto de la presente invención tal como se definen en Pure Appl. Chem. 46, 71 (1976); es decir, como poros cuyo diámetro se encuentra por encima de 50 nm (macroporos) o cuyo diámetro se encuentra entre 2 y 50 nm (mesoporos) o cuyo diámetro es < 2nm (microporos).

Principalmente son adecuados como soportes carbones activados, carburos de silicio, óxidos de aluminio, óxidos de silicio, dióxidos de titanio, dióxidos de circonio, correspondientes, o también mezclas de los mismos. Se prefiere emplear correspondientes óxidos de aluminio, dióxidos de circonio u óxidos de silicio, principalmente γ-óxido de aluminio u óxidos de silicio.

• En una modalidad particular se emplea un catalizador de rutenio soportado en un γ-óxido de aluminio.

En general, el contenido de rutenio es de 0,01 a 30 % en peso, preferentemente de 0,01 a 5 % en peso y principalmente de 0,1 a 1,5 % en peso respectivamente con referencia al peso total del catalizador.

En una forma preferida de realización se usa un catalizador de rutenio soportado, en cuyo caso el soporte tiene un diámetro de poros promedio de al menos 50 nm y una superficie BET de máximo 30 m²/g y en cuyo caso las cantidades de rutenio son de 0,01 a 30 % en peso, respecto del peso total del catalizador. Principalmente se prefieren catalizadores de rutenio soportados en los que el soporte tenga un diámetro de poros promedio de 100 nm a 200 μm y una superficie BET de máximo 15 m²/g.

En una forma preferida de realización se usa un catalizador de rutenio soportado en el que las cantidades de rutenio son de 0,01 a 30 % en peso, respecto del peso total del catalizador y en el que 10 a 50 % del volumen de poros del soporte se forma por macroporos con un diámetro de poros en el rango de 50 nm a 10 000 nm y 50 a 90 % del volumen de poros del soporte se forma por mesoporos con un diámetro de poros en el rango de 2 a 50 nm y en el

ES 2 381 863 T3

que la suma de las fracciones de los volúmenes de poros completa 100 %. (La determinación del diámetro de poros promedio y de la distribución de tamaños de poros se efectúa mediante porosimetría de HG, principalmente según DIN 66133.)

5 Los catalizadores de rutenio soportados se preparan aplicando el rutenio sobre el soporte. Esto puede efectuarse por lo regular impregnando el soporte con soluciones acuosas de sales de rutenio o aspergiendo el soporte con la solución de sal de rutenio correspondiente. Como sales de rutenio son adecuados los nitratos, nitrosilnitratos, haluros, carbonatos, carboxilatos, acetilacetatos, complejos con cloro, complejos con nitrito o complejos con grupo amino, principalmente el nitrato y el nitrosilnitrato.

10 Después, los soportes impregnados o recubiertos con solución de sal de rutenio por lo regular se secan a temperaturas de 100 a 150°C y se calcinan a temperaturas de 200 a 600°C, preferentemente a 350 a 450°C.

El catalizador de rutenio calcinado, soportado, obtenido de esta manera, se activa ahora mediante tratamiento en una corriente de gas que contiene hidrógeno libre, a temperaturas de 30 a 600°C, preferentemente de 150 a 450°C. Por lo regular la corriente de gas se compone de 50 a 100 % en volumen de hidrógeno y hasta 50 % en volumen de nitrógeno.

15 Usualmente la solución de sal de rutenio se aplica a los soporte en tales cantidades que el contenido de rutenio es de 0,01 a 30 % en peso, preferentemente de 0,01 a 5 % en peso, particularmente de 0,01 a 1 % en peso y principalmente de 0,05 a 1 % en peso respectivamente en referencia al peso total del catalizador.

20 En una forma particular de realización se usan materiales soporte que son macroporosos y tienen un diámetro de poros promedio de al menos 50 nm, preferentemente de al menos 100 nm, principalmente de al menos 500 nm y su superficie según BET se encuentra en máximo 30 m²/g, preferentemente en máximo 15 m²/g, particularmente en máximo 5 m²/g y principalmente de 0,5 a 3 m²/g. El diámetro de poros promedio de estos soportes se encuentra preferentemente de 100 nm a 200 µm, preferentemente de 500 nm a 50 µm (la superficie del soporte se determina según el método BET mediante adsorción de N₂, principalmente según DIN 66131).

25 La superficie de metal sobre el catalizador de rutenio soportado, obtenido de esta manera, es de 0,01 a 10 m²/g, preferible de 0,05 a 5 m²/g y principalmente de 0,05 a 3 m²/g. (La superficie de metal se determina por medio del método de quimisorción descrito por J. Lemaire et al. in "Characterization of Heterogeneous Catalysts", editor Francis Delaney, Marcel Dekker, New York 1984, páginas 310-324)

La proporción de la superficie de metal a la superficie de soporte de catalizador es aquí de máximo 0,05, principalmente de máximo 0,005.

30 La distribución de poros del soporte puede ser preferentemente similar a la bimodal. Una distribución de diámetros de poros bimodales de este tipo tiene máximos en aproximadamente 600 nm y en aproximadamente 20 µm.

35 En otra forma preferida de realización se usan materiales de soporte que tienen macroporos y mesoporos. Estos tienen una distribución de poros de tal manera que se forman 5 a 50 %, preferentemente 10 a 45 %, particularmente 10 a 30 % y principalmente 15 a 25 % del volumen de poro de los macroporos, con un diámetro de poro en el rango de 50 nm a 10 000 nm, y 50 a 95 %, preferentemente 55 a 90 %, particularmente 70 a 90 % y principalmente 75 a 85 % del volumen de poro de los mesoporos, con un diámetro de poro de 2 a 50 nm. La suma de las fracciones de los volúmenes de poro completa aquí hasta 100 %.

El volumen de poro total de los soportes usados aquí es de 0,05 a 1,5 cm³/g, preferentemente 0,1 a 1,2 cm³/g y principalmente 0,3 a 1,0 cm³/g.

40 El diámetro de poro promedio de los soportes usados aquí se encuentra de 5 a 20 nm, preferentemente de 8 a 15 nm y principalmente de 9 a 12 nm. (La determinación del diámetro de poro promedio se efectúa mediante porosimetría de Hg, principalmente según DIN 66133.)

45 El área de los soportes usados aquí se encuentra en el rango de 50 a 500 m²/g, preferentemente en el rango de 200 a 350 m²/g y principalmente en el rango de 200 a 300 m²/g. (El área del soporte se determina de acuerdo con el método BET mediante adsorción de N₂, principalmente según DIN 66131).

• En otra modalidad, puede usarse un catalizador recubierto que contiene rutenio como metal activo, solo o junto con al menos otro metal de los subgrupos IB, VIIB o VIII del sistema periódico de los elementos (versión CAS), aplicado a un soporte que contiene dióxido de silicio como material de soporte.

- 5 Este catalizador recubierto se caracteriza entonces porque la cantidad de metal activo es $< 1\%$ en peso, preferible es $0,1$ a $0,5\%$ en peso, particularmente preferible es $0,25$ a $0,35\%$ en peso, respecto del peso total del catalizador, y al menos 60% en peso, particularmente preferible 80% en peso del metal activo respecto de la cantidad total del metal activo, está presente en la cubierta del catalizador hasta una profundidad de penetración de $200\ \mu\text{m}$. Los datos mencionados previamente se determinan mediante SEM (scanning electron microscopy) EPMA (electron probe microanalysis) - EDXS (energy dispersive X-ray spectroscopy) y representan valores promedio. Otras informaciones respecto del método de medición y de las técnicas previamente mencionadas se divulgan, por ejemplo, en "Spectroscopy in Catalysis" de J.W. Niemantsverdriet, VCH, 1995.
- 10 El catalizador recubierto se caracteriza porque la cantidad predominante del metal activo está presente en la envoltura hasta una profundidad de penetración de $200\ \mu\text{m}$, es decir cerca de la superficie del catalizador recubierto. Por lo contrario, en el interior (núcleo) del catalizador no está presente el metal activo o esté presente solo una cantidad muy baja.
- 15 Se prefiere un catalizador recubierto en el que no pueda detectarse metal activo en el interior del catalizador, es decir que el metal activo se encuentre solo en la capa más externa, por ejemplo en una zona hasta una profundidad de penetración de 100 - $200\ \mu\text{m}$.
- El catalizador recubierto se caracteriza en otra forma particularmente preferida porque en (FEG)-TEM (Field Emission Gun -Transmission Electron Microscopy) con EDXS solo pueden detectarse partículas de metal activo en los $200\ \mu\text{m}$, preferible $100\ \mu\text{m}$, muy particularmente preferible $50\ \mu\text{m}$ más externos (profundidad de penetración). No pueden detectarse partículas menores a $1\ \text{nm}$.
- 20 Como metal activo puede emplearse rutenio solo o junto con al menos otro metal de los subgrupos IB, VIIB o VIII del sistema periódico de los elementos (versión CAS). Además de rutenio, otros metales activos adecuados son, por ejemplo, platino, rodio, paladio, iridio, cobalto o níquel o una mezcla de dos o más de los mismos. Entre los metales de los subgrupos IB y/o VIIB del sistema periódico de los elementos, igualmente utilizables, son adecuados por ejemplo cobre y/o renio. Se prefiere emplear en el catalizador recubierto solo rutenio como metal activo o junto con platino o iridio; muy particularmente se emplea preferiblemente rutenio solo como metal activo.
- 25 El catalizador recubierto muestra la actividad muy alta previamente mencionada a una carga muy baja de metal activo que es $< 1\%$ en peso respecto del peso total del catalizador. La cantidad del metal activo en el catalizador recubierto es preferiblemente de $0,1$ a $0,5\%$ en peso, particularmente preferible de $0,25$ a $0,35\%$ en peso. Se encontró que la profundidad de penetración del metal activo en el material de soporte depende de la carga del catalizador con metal activo. Ya a una carga del catalizador con 1% en peso o más, por ejemplo a una carga con $1,5\%$ en peso, en el interior del catalizador, es decir en una profundidad de penetración de 300 a $1000\ \mu\text{m}$ se encuentra presente una cantidad esencial de metal activo, la cual perjudica la actividad del catalizador de hidrogenación, principalmente la actividad por un largo lapso de tiempo de hidrogenación, principalmente en el caso de reactores rápidos donde puede presentarse deficiencia de hidrógeno en el interior del catalizador (núcleo).
- 30 En una forma de realización del catalizador recubierto, al menos 60% en peso del metal activo respecto de la cantidad total del metal activo se encuentran presentes en la cubierta del catalizador hasta una profundidad de penetración de $200\ \mu\text{m}$. En el catalizador recubierto al menos 80% en peso del metal activo respecto de la cantidad total del metal activo se encuentran en la cubierta del catalizador hasta una profundidad de penetración de $200\ \mu\text{m}$. Muy particularmente se prefiere un catalizador recubierto en el que no pueda detectarse metal activo en el interior del catalizador, es decir que el metal activo se encuentre presente solo en la cubierta más exterior, por ejemplo en una zona hasta una profundidad de 100 - $200\ \mu\text{m}$. En otra forma preferida de realización 60% en peso, preferible 80% en peso, respecto de la cantidad total del metal activo, se encuentra presente en la cubierta del catalizador hasta una profundidad de catalizador de $150\ \mu\text{m}$. Los datos mencionados previamente se determinan mediante SEM (scanning electron microscopy) EPMA (electron probe microanalysis) - EDXS (energy dispersive X-ray spectroscopy) y representan valores promediados. Para la determinación de la profundidad de penetración de las partículas de metal activo varias partículas de catalizador (por ejemplo 3, 4 o 5) se desbastan en dirección transversal al eje de cordón (si el catalizador está presente en forma de cordones). Mediante *line scans* (barridos de línea) se detectan los perfiles de las proporciones de concentración metal activo / Si. En cada línea de medición se miden varios, por ejemplo 15-20, puntos de medida en distancias iguales; el tamaño de la mancha de medida es de aproximadamente
- 35 $10\ \mu\text{m} \cdot 10\ \mu\text{m}$. Después de integrar la cantidad de metal activo por la profundidad puede determinarse la frecuencia del metal activo en una zona.
- 40 Muy particularmente se prefiere que la cantidad de metal activo, respecto de la proporción de concentración de metal activo a Si, en la superficie del catalizador recubierto, sea de 2 a 25% , preferible de 4 a 10% , particularmente preferible de 4 a 6% , determinada mediante SEM EPMA - EDXS. El análisis de superficie se efectuó mediante
- 45 análisis de regiones de $800\ \mu\text{m} \times 2000\ \mu\text{m}$ y con una profundidad de información de aproximadamente $2\ \mu\text{m}$. La composición elemental se determinó en $\%$ en peso (normalizada a 100%). La proporción de concentración promedio (metal activo / Si) se promedia por 10 regiones de medición.
- 50
- 55

Por la superficie del catalizador recubierto debe entenderse en el sentido de la presente invención la cubierta externa del catalizador hasta una profundidad de penetración de aproximadamente 2 μm . Esta profundidad de penetración corresponde a la profundidad de información en el análisis de superficie mencionado previamente.

5 Muy particularmente se prefiere un catalizador recubierto en el que la cantidad de metal activo, respecto de la proporción en peso de metal activo a Si (peso/peso en %), es de 4 a 6 % en la superficie del catalizador recubierto, en una superficie de penetración de 50 μm es de 1,5 a 3 % y en el rango de 50 a 150 μm de profundidad de penetración es de 0,5 a 2 %, determinada mediante SEM EPMA (EDXS). Los valores mencionados representan valores promediados.

10 Además, el tamaño de las partículas de metal activo disminuye preferiblemente con la profundidad de penetración creciente, determinado mediante análisis (FEG)-TEM.

El metal activo preferiblemente se encuentra presente en el catalizador recubierto en forma parcial o completamente cristalina. En los casos preferidos, en la cubierta del catalizador recubierto puede detectarse metal activo finamente cristalino por medio de SAD (*Selected Area Diffraction* o difracción de área seleccionada) o XRD (*X-Ray Diffraction* o difracción de rayos X).

15 El catalizador recubierto puede contener adicionalmente iones de metal alcalino-térreo (M^{2+}), luego $M = \text{Be, Mg, Ca, Sr y/o Ba}$, principalmente Mg y/o Ca, muy particularmente Mg. El contenido de ión (iones) de metal alcalino – térreo (M^{2+}) en el catalizador es preferiblemente de 0,01 a 1 % en peso, principalmente de 0,05 a 0,5 % en peso, muy particularmente de 0,1 a 0,25 % en peso, cada caso respecto del peso del material de soporte – dióxido de silicio.

20 Un componente esencial de los catalizadores es el material de soporte a base de dióxido de silicio, en general dióxido de silicio amorfo. Por el término "amorfo" se entiende en este contexto que la fracción de fases de dióxido de silicio cristalino constituye menos de 10 % en peso del material de soporte. No obstante, los materiales de soporte utilizados para la preparación de los catalizadores pueden tener superestructuras que se forman mediante disposición regular de poros en el material de soporte.

25 Como materiales soporte pueden tomarse en consideración fundamentalmente tipos de dióxido de silicio, los cuales se componen al menos en un 90 % en peso de dióxido de silicio, en cuyo caso el 10 % en peso restante, preferentemente no más del 5 % en peso, del material de soporte también puede ser otro material de óxido, por ejemplo MgO, CaO, TiO₂, ZrO₂, Fe₂O₃ y/u óxido de metal alcalino.

30 En una forma preferida de realización de la invención el material de soporte está desprovisto de cloro, principalmente libre de cloro, es decir el contenido de halógeno en el material de soporte es de menos de 500 ppm en peso, por ejemplo en el rango de 0 a 400 ppm en peso. De esta manera se prefiere un catalizador recubierto que contiene menos de 0,05 % en peso de haluro (determinado por medio de cromatografía), respecto del peso total del catalizador. Se prefieren materiales de soporte que tienen una superficie específica en el rango de 30 a 700 m²/g, preferentemente 30 a 450 m²/g, (área BET según DIN 66131).

35 Materiales de soporte amorfos adecuados a base de dióxido de silicio son corrientes para el experto en la materia y se encuentran comercialmente disponibles (véase, por ejemplo, O.W. Flörke, "Silica" en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 6th Edition on CDROM). Pueden ser de origen natural como también haberse preparado artificialmente. Ejemplos de materiales de soporte amorfos adecuados a base de dióxido de silicio son geles de sílice, tierras diatomáceas (kieselgur), ácidos silícicos pirogénicos y ácidos silícicos precipitados. En una forma preferida de realización de la invención los catalizadores tienen geles de sílice como materiales de soporte.

40 Según una modalidad de la invención, el material de soporte puede tener diferente configuración. Al emplear el catalizador recubierto en lechos sólidos de catalizador, usualmente se usan cuerpos moldeados del material de soporte los cuales pueden obtenerse mediante extrusión, prensado por extrusión o elaboración de tabletas y las cuales pueden tener, por ejemplo, la forma de esferas, tabletas, cilindros, cordones, anillos o cilindros huecos, estrellas y similares. Las dimensiones de estos cuerpos moldeados varían usualmente en el rango de 0,5 mm a 25 mm. Con frecuencia se emplean cordones de catalizador con diámetro de cordón de 1,0 a 5 mm y longitudes de cordón de 2 a 25 mm. Con cordones más pequeños pueden lograrse en general actividades superiores; no obstante, estos no muestran frecuentemente estabilidad mecánica suficiente en el proceso de hidrogenación. Por lo tanto, de manera muy particularmente preferida se emplean cordones con diámetros de cordón en el rango de 1,5 a 3 mm.

50 La preparación de los catalizadores recubiertos se efectúa preferiblemente impregnando una o varias veces primero el material de soporte con una solución de acetato de rutenio (III) solo o junto con una solución de al menos otra sal de metales de los subgrupos IB, VIIB o VIII del sistema periódico de los elementos (versión CAS), secando el sólido obtenido y reduciendo a continuación, en cuyo caso la solución de la sal, al menos una más, de metales de los subgrupos IB, VIIB o VIII del sistema periódico de los elementos puede aplicarse en uno o varios pasos de impregnación conjuntamente con la solución de acetato de rutenio (III) o en uno o varios pasos de impregnación por

separado de la solución de acetato de rutenio (III). Los pasos individuales de proceso se describen a continuación de manera más exacta.

La preparación del catalizador recubierto que comprende los pasos:

- 5 1) impregnación una o varias veces del material de soporte que contiene dióxido de silicio con una solución de acetato de rutenio (III) solo o junto con una solución de al menos otra sal de metales de los subgrupos IB, VIIB o VIII del sistema periódico de los elementos (versión CAS);
- 2) secamiento a continuación;
- 3) reducción a continuación;

10 En cuyo caso la solución de la sal, de al menos una más, de metales de los subgrupos IB, VIIB o VIII del sistema periódico de los elementos en uno o varios pasos de impregnación conjuntamente con la solución de acetato de rutenio (III) o en uno o varios pasos de impregnación puede aplicarse por separado de la solución de acetato de rutenio (III).

15 En el paso 1) arriba mencionado se efectúa impregnación una o varias veces del material soporte que contiene dióxido de silicio con una solución de acetato de rutenio (III) solo o junto con al menos otra sal disuelta de metales de los subgrupos IB, VIIB o VIII del sistema periódico de los elementos (versión CAS). Puesto que la cantidad de metal activo en el catalizador recubierto es muy baja, en una forma preferida de realización se efectúa una impregnación sencilla. El acetato de rutenio (III) o las sales de metales de los subgrupos IB, VIIB o VIII del sistema periódico de los elementos representan en este caso precursores de metal activo. Principalmente al usar acetato de rutenio (III) como precursores, pueden obtenerse catalizadores recubiertos que se caracterizan, entre otras, porque
20 la parte esencial del metal activo, preferiblemente rutenio solo, se encuentra en el catalizador recubierto hasta una profundidad de impregnación de 200 μm . El interior del catalizador recubierto no presenta, o presenta muy poco, metal activo.

25 Solventes adecuados para proporcionar la solución de acetato de rutenio (III) o la solución de al menos otra sal de metales de los subgrupos IB, VIIB o VIII del sistema periódico de los elementos son agua o también mezclas de agua o solventes con hasta 50 % en volumen de uno o varios solventes orgánicos miscibles con agua o solventes, por ejemplo mezclas con alcanoles de C_1 - C_4 como metanol, etanol, n-propanol o isopropanol. Ácido acético acuoso o ácido acético glacial pueden usarse igualmente. Todas las mezclas deben seleccionarse de tal manera que esté presente una solución o una fase. Solventes preferidos son ácido acético, agua o mezclas de estos. Particularmente se prefiere emplear una mezcla de agua y ácido acético, puesto que el acetato de rutenio (III) usualmente está
30 presente en ácido acético o ácido acético glacial. Acetato de rutenio (III) también puede usarse como sólido después de disolver. El catalizador también puede prepararse sin usar agua.

35 La solución de la otra sal, al menos una, de metales de los subgrupos IB, VIIB o VIII del sistema periódico de los elementos puede aplicarse en un paso o varios de impregnación conjuntamente con la solución de acetato de rutenio (III) o en uno o varios pasos de impregnación por separado de la solución de acetato de rutenio (III). Esto significa que la impregnación puede efectuarse con una solución que tiene acetato de rutenio (III) así como al menos otra sal de metales de los subgrupos IB, VIIB o VIII del sistema periódico de los elementos. La impregnación con esta solución puede efectuarse una o varias veces. Sin embargo, también es posible que primero se impregne con una solución de acetato de rutenio (III) y a continuación en un paso de impregnación por separado con una solución que tiene al menos otra sal de metales de los subgrupos IB, VIIB o VIII del sistema periódico de los elementos. La
40 secuencia de los pasos de impregnación también puede invertirse. Asimismo es posible que uno de los dos pasos de impregnación o ambos pasos de impregnación se repitan en cualquier secuencia una o varias veces. Después de cada paso de impregnación, usualmente se seca.

45 Las sales adecuadas de otros metales de los subgrupos IB, VIIB o VIII del sistema periódico de los elementos, que pueden emplearse en el paso de impregnación son, por ejemplo, nitratos, acetatos y acetatos, en cuyo caso se prefieren acetatos.

De manera particularmente preferible se efectúa una impregnación con una solución de acetato de rutenio (III) sola en un paso de impregnación.

50 La impregnación del material de soporte puede efectuarse de diferente manera y depende de manera conocida de la forma del material de soporte. Por ejemplo, el material de soporte puede aspergerse o lavarse con la solución de precursor o el material de soporte puede suspenderse en la solución de precursor. Por ejemplo, el material de soporte puede suspenderse en una solución acuosa del precursor de metal activo y separarse del sobrenadante acuoso por filtración después de cierto tiempo. La cantidad de líquido absorbida y la concentración de metal activo de la solución pueden usarse luego para controlar de manera sencilla el contenido de metal activo del catalizador. La

- impregnación del material de soporte también puede efectuarse, por ejemplo, tratando el soporte con una cantidad definida de la solución del precursor de metal activo, la cual corresponde a la cantidad máxima de líquido que puede absorber el material de soporte. Para este propósito puede aspergerse, por ejemplo, el material de soporte con la cantidad de líquido requerida. Aparatos adecuados para esto son aparatos usados usualmente para mezclar líquidos con sólidos (véase Vauck/Müller, Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik (Operaciones básicas de ingeniería de procesos), 10. Edición, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie (Editorial alemana para la industria de materias primas), 1994, páginas 405 y siguientes), por ejemplo secadoras de tambor horizontal, tambores de impregnación, mezcladoras de tambor, mezcladoras de pala y similares. Soportes monolíticos se lavan usualmente con las soluciones acuosas del precursor de metal activo.
- 5
- 10 Las soluciones empleadas para impregnar son preferentemente pobres en halógenos, principalmente pobres en cloros, es decir no contienen, o contienen menos de 500 ppm en peso, principalmente menos de 100 ppm en peso de halógeno, por ejemplo 0 a < 80 ppm en peso de halógeno, respecto del peso total de la solución.
- La concentración del precursor de metal activo en las soluciones depende de manera natural de la cantidad del precursor de metal activo a aplicarse y de la capacidad de absorción del material de soporte para la solución y es < 20 % en peso, preferible 0,01 a 6 % en peso, particularmente preferible 0,1 a 1,1 % en peso, respecto de la masa total de la solución empleada.
- 15
- En el paso 2) se realiza el secamiento. Este puede efectuarse según los métodos usuales del secamiento de sólidos manteniendo los límites superiores de temperatura mencionados abajo. El mantenimiento del límite superior de las temperaturas de secado es importante para la calidad, es decir para la actividad del catalizador. Un exceso de las temperaturas de secado, indicadas abajo, conduce a una pérdida ostensible de actividad. Calcinar el soporte a temperaturas superiores, por ejemplo por encima de 300°C o incluso 400°C, tal como se propone en el estado de la técnica, no solo es superfluo sino que repercute desventajosamente en la actividad del catalizador. Para lograr velocidades de secado suficientes, el secamiento se efectúa a temperatura incrementada, preferible a $\leq 180^\circ\text{C}$, particularmente a $\leq 160^\circ\text{C}$, y a al menos 40°C, principalmente al menos 70°C, especialmente al menos 100°C, muy particularmente en el rango de 110°C a 150°C.
- 20
- 25
- El secamiento del sólido impregnado con el precursor de metal activo se efectúa usualmente a presión normal, en cuyo caso para promover el secamiento también puede aplicarse una presión reducida. Con frecuencia para promover el secamiento se conduce una corriente de gas por o a través del producto a secar, por ejemplo aire o nitrógeno.
- 30
- La duración del secamiento depende de manera natural del grado deseado de secamiento y de la temperatura de secamiento y se encuentra preferiblemente en el rango de 1 h a 30 h, preferentemente en el rango de 2 a 10 h.
- Preferentemente, el secamiento del material soporte tratado se lleva cabo hasta que el contenido de agua o de componentes de solventes volátiles antes de la reducción que viene a continuación constituya menos de 5 % en peso, principalmente no más de 2 % en peso, respecto del peso total del sólido. Las fracciones de peso indicadas se refieren aquí a la pérdida de peso del sólido, determinada a una temperatura de 160°C, una presión de 1 bar y una duración de 10 min. De esta manera la actividad de los catalizadores usados puede incrementarse más.
- 35
- En el paso 3), el sólido obtenido después de secar se transfiere a su forma catalíticamente activa. Esto se efectúa reduciendo el sólido a temperaturas en el rango de, en general, 150°C a 450°C, preferiblemente 250°C a 350°C, de una manera conocida per se.
- 40
- Para este propósito, el sólido obtenido después de secar se pone en contacto con hidrógeno o con una mezcla de hidrógeno y un gas inerte a las temperaturas indicadas arriba. La presión absoluta de hidrógeno tiene una importancia secundaria para el resultado de la reducción y puede variar, por ejemplo, en el rango de 0,2 bar a 1,5 bar. Con frecuencia la hidrogenación del material de catalizador se efectúa a presión normal de hidrógeno en una corriente de hidrógeno. La reducción se efectúa preferentemente moviendo el sólido, por ejemplo reduciendo el sólido en un horno de tubo giratorio o un horno de esfera giratoria. De esta manera la actividad de los catalizadores puede incrementarse más. El hidrógeno empleado está preferentemente libre de venenos de catalizador, como compuestos que contienen CO y S, como por ejemplo H₂S, COS y otros.
- 45
- La reducción también puede efectuarse mediante reactivos de reducción orgánicos tales como hidrazina, formaldehído, formiatos o acetatos.
- 50
- Después de la reducción, el catalizador puede pasivarse de manera conocida para mejorar la manejabilidad tratando, por ejemplo, a corto plazo el catalizador con un gas que contiene oxígeno, por ejemplo aire, aunque preferentemente con 1 a 10 % en volumen de una mezcla de gas inerte que contiene oxígeno. Aquí también pueden emplearse CO₂ o mezclas de CO₂/O₂.

El catalizador activo también puede conservarse bajo un solvente orgánico inerte, por ejemplo etilenglicol,.

Para la preparación del catalizador recubierto, en otra forma de realización el precursor de catalizador con metal activo, tal como se preparó arriba, por ejemplo, o como se prepara según la descripción en WO-A2-02/100538 (BASF AG), se impregna con una solución de una o varias sales de metal alcalino-térreo (II).

- 5 Sales preferidas de metales alcalino-térreos (II) son nitratos correspondientes como, principalmente, nitrato de magnesio y nitrato de calcio.

Un solvente preferido para las sales de metales alcalino-térreos (II) en este paso de impregnación es agua. La concentración de la sal de metal alcalino-térreo (II) en el solvente es, por ejemplo, de 0,01 a 1 mol/litro.

- 10 Por ejemplo, el catalizador de metal activo / SiO₂ instalado en un tubo se pone en contacto con una corriente de una solución acuosa de la sal de metal alcalino-térreo. El catalizador impregnado de esta manera también puede ser tratado con una solución sobrenadante de la sal de metal alcalino-térreo.

Preferiblemente tiene lugar una saturación del catalizador de metal activo / SiO₂, principalmente de su superficie, con el o los iones de metal alcalino-térreo.

- 15 Una sal de metal alcalino-térreo en exceso y los iones de metal alcalino-térreo no inmovilizados se retiran lavando del catalizador (enjuague con H₂O, lavado de catalizador).

Para un manejo simplificado, por ejemplo instalación en un tubo de reactor, el catalizador puede secarse después de impregnarse. Para esto, el secamiento puede realizarse, por ejemplo, en un horno a < 200°C, por ejemplo de 50 a 190°C, particularmente preferible a < 140°C, por ejemplo de 60 a 130°C.

- 20 Este método de impregnación puede realizarse ex situ o in situ: ex situ significa antes de instalar el catalizador en el reactor, in situ significa en el reactor (después de instalar el catalizador).

En una variante del método también puede efectuarse una impregnación del catalizador con iones de metal alcalinotérreo in situ adicionando a la solución del sustrato aromático a hidrogenar (reactante) iones de metal alcalinotérreo, por ejemplo en forma de sales de metal alcalinotérreo disueltas. Para esto, por ejemplo, primero se disuelve la cantidad correspondiente de sal en agua y luego se adiciona al sustrato disuelto en un solvente orgánico.

- 25 De acuerdo con una variante, en el proceso de hidrogenación puede emplearse el catalizador en combinación con el sustrato a hidrogenar el cual contiene una solución que contiene iones de metal alcalinotérreo. En tal caso, el contenido de iones de metal alcalinotérreo en el sustrato a hidrogenar es en general de 1 a 100 ppm en peso, principalmente de 2 a 10 ppm en peso.

Como resultado de la preparación, el metal activo está presente en los catalizadores como metal activo metálico.

- 30 Usando precursor de metal activo libre de halógeno, principalmente libre de cloro y solvente al preparar el catalizador recubierto el contenido de haluro, principalmente el contenido de cloro, de los catalizadores recubiertos se encuentra además por debajo de 0,05 % en peso (0 a < 500 ppm en peso, por ejemplo en el rango de 0 - 400 ppm en peso), respecto de la cantidad total del catalizador.

El contenido de cloro se determina, por ejemplo, mediante cromatografía de iones con el método descrito abajo.

- 35 En una variante seleccionada se prefiere que la proporción de las estructuras Q₂ y Q₃, Q₂/Q₃, determinada mediante RMN de ²⁹Si de estado sólido, sea menor a 25, preferible menor a 20, particularmente preferible menor a 15, por ejemplo en el rango de 0 a 14 o 0,1 a 13. Esto también significa que el grado de condensación de la sílice en el soporte usado es particularmente alto.

- 40 La identificación de las estructuras Q_n (n = 2, 3, 4) y la determinación de la proporción porcentual se efectúan por medio de RMN de ²⁹Si de estado sólido.

$Q_n = Si(OSi)_n(OH)_{4-n}$ donde n = 1, 2, 3 o 4.

- 45 Se encuentre que Q_n es -110,8 ppm a n = 4, es -100,5 ppm a n = 3 y es -90,7 ppm a n = 2 (estándar: tetrametilsilano) (Q₀ y Q₁ no se identificaron). El análisis se realiza en condiciones del "magic angle spinning" a temperatura ambiente (20°C) (MAS 5500 Hz) con polarización cruzada (CP 5 ms) y usando desacoplamiento dipolar de ¹H. Debido a la superposición parcial de las señales las intensidades se evalúan por medio de análisis de forma

de líneas. El análisis de formas de líneas se realizó con un programa estándar de ordenador de la empresa Galactic Industries, en cuyo caso se calculó un "least square fit" (ajuste por mínimos cuadrados) de manera iterativa.

El material de soporte contiene preferentemente no más de 1 % en peso y principalmente no más de 0,5 % en peso y principalmente < 500 ppm en peso de óxido de aluminio, calculado como Al_2O_3 .

- 5 Puesto que la condensación de la sílice también puede influenciarse por aluminio y hierro, la concentración de Al(III) y Fe(II y/o III) en suma es preferiblemente menor a 300 ppm en peso, particularmente preferible menor a 200 ppm en peso, y se encuentra, por ejemplo, en el rango de 0 a 180 ppm en peso.

10 La fracción de óxido de metal alcalino resulta preferiblemente de la preparación del material de soporte y puede ser de hasta 2 % en peso. Con frecuencia es de menos de 1 % en peso. También son adecuados soportes libres de óxidos de metal alcalino (0 a < 0,1 % en peso). La fracción de MgO , CaO , TiO_2 o de ZrO_2 puede constituir hasta 10 % en peso del material de soporte y ser preferentemente no mayor a 5 % en peso. Pero también son adecuados materiales de soporte que no contienen cantidades detectables de estos óxidos de metal (0 a < 0,1 % en peso).

15 Debido a que Al(III) y Fe(II y/o III) pueden dar lugar a centros ácidos incorporados en sílice, se prefiere que en el soporte esté presente una compensación de carga, preferible con cationes de metal alcalinotérreo (M^{2+} , $M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba$). Esto significa que la proporción de peso de M(II) a (Al(III) + Fe(II y/o III)) es mayor a 0,5, preferible > 1, particularmente preferible mayor a 3. (Los números romanos en paréntesis después del símbolo químico significan los niveles de oxidación del elemento.)

20 La hidrogenación del hidrocarburo aromático desulfurado, o de la mezclas de hidrocarburos aromáticos desulfurados, preferentemente benceno, en los catalizadores de rutenio soportados previamente descritos, para producir compuestos cicloalifáticos, o la mezcla correspondiente de compuestos cicloalifáticos, preferentemente ciclohexano, en presencia de hidrógeno, puede realizarse en la fase líquida o en la fase gaseosa. Se prefiere realizar el proceso de hidrogenación en la fase gaseosa, por lo regular a una temperatura de 50 a 250°C, preferentemente a 60 a 200°C, principalmente a 70 a 170°C. Las presiones usadas en este caso se encuentran en el rango de 1 a 200 bar, preferentemente a 10 a 50 bar, principalmente a 19 a 40 bar y especialmente a 25 a 35 bar.

25 En la hidrogenación usualmente se emplea hidrógeno con una pureza de $\geq 99,8$ % en volumen, principalmente de $\geq 99,9$ % en volumen, preferentemente de $\geq 99,95$ % en volumen.

30 De manera particularmente preferida en este caso se efectúa una hidrogenación completa del hidrocarburo aromático, o de la mezcla de hidrocarburos aromáticos, en cuyo caso por hidrogenación completa ha de entenderse una conversión del compuesto a hidrogenarse en general de ≥ 98 %, preferible > 99 %, particularmente preferible > 99,5 %, muy particularmente preferible > 99,9 %, principalmente >99,99 % y especialmente >99,995 %.

Usualmente, la proporción de peso de hidrocarburo aromático, o de la mezcla de hidrocarburos aromáticos, a hidrógeno se encuentra en el rango de 8 : 1 a 5:1, preferentemente de 7,7 : 1 a 5,5 : 1, principalmente de 7,6 : 1 a 6 : 1 y especialmente a 7,5 : 1 a 6,5 : 1..

35 La hidrogenación del hidrocarburo aromático desulfurado o de las mezcla de hidrocarburos aromáticos desulfurados, puede realizarse en uno o varios reactores conectados en serie o en paralelo que operan preferentemente en régimen de riego. En este caso el gas y el líquido se conducen en el mismo sentido o en contra-corriente, preferentemente en el mismo sentido. Pero también es posible operar una sucesión de reactores conectados en régimen de fase líquida.

40 Por lo regular, la LHSV ("Liquid Hourly Space Velocity") se encuentra en el rango de 0,1 a 10 kg de hidrocarburo aromático por fracción de volumen de catalizador y hora ($kg/(m^3_{[Kat]}\cdot h)$), preferentemente en el rango de 0,3 a 1,5 $kg/(m^3_{[Kat]}\cdot h)$. La densidad de riego se encuentra usualmente en el rango de 20 a 100 m^3 de hidrocarburo aromático por unidad de área transversal, por la cual pasa el flujo, del lecho del catalizador y hora ($m^3/m^2\cdot h$), preferentemente en el rango de 60 a 80 $m^3/m^2\cdot h$.

45 Puede ser ventajoso lograr en un primer reactor un grado de conversión de hidrocarburo aromático de 95 a 99,5 % y en un reactor conectado más adelante un grado de conversión > 99,9 %, principalmente > 99,99 %, preferentemente > 99,995 %. En un caso de este tipo la proporción de los volúmenes de los lechos de catalizador del reactor principal al reactor corriente abajo está por lo regular en el rango de 20 : 1 a 3 : 1, principalmente en el rango 15 : 1 a 5 : 1.

50 En otra modalidad el reactor principal puede operarse en régimen de circulación. La proporción de circulación (proporción de alimentación en kg/h a corriente de reciclaje en kg/h) se encuentra usualmente en el rango de 1 : 5 a 1 : 100, preferentemente en el rango de 1 : 10 a 1 : 50, preferible en el rango 1 : 15 a 1 : 35. Aquí también es posible disipar el calor formado durante la reacción de manera parcial o completa, conduciendo la corriente de reciclaje por un intercambiador de calor.

En otra forma de realización el reactor posterior también puede integrarse al reactor principal.

De caso en caso también puede ser necesario regenerar el catalizador de hidrogenación debido a la actividad que va declinando. Esto se efectúa de acuerdo con métodos usuales, conocidos para el experto en la materia, para catalizadores de metales nobles como catalizadores de rutenio. Aquí pueden mencionarse, por ejemplo, el tratamiento del catalizador con oxígeno, tal como está descrito en la BE 882 279, el tratamiento con ácidos minerales, libres de halógeno, diluidos, tal como se describen en la US 4,072,628, o el tratamiento con peróxido de hidrógeno, por ejemplo en forma de soluciones acuosas con un contenido de 0,1 a 35 % en peso, o el tratamiento con otras sustancias oxidantes, preferentemente en forma de soluciones libres de halógenos. Usualmente el catalizador se lava, después de la reactivación y antes del empleo de nuevo, con un solvente, por ejemplo agua.

10 El producto de reacción obtenido de acuerdo con el método, es decir el compuesto cicloalifático, o la mezcla de compuestos cicloalifáticos correspondientes, pueden purificarse adicionalmente en un paso c).

15 Para el caso en que como reactante se emplea un hidrocarburo aromático y se obtiene el compuesto alifático correspondiente, entonces el producto de reacción obtenido puede someterse a una destilación de purificación con el fin de retirar los productos secundarios opcionalmente originados, como compuestos con bajo punto de ebullición respecto de los compuestos cicloalifáticos correspondientes, por ejemplo n-hexano y n-pentano, o también compuestos con punto alto de ebullición. Como reactante se emplea, por ejemplo, benceno de manera que el ciclohexano obtenido puede contener como impurezas, por ejemplo, n-hexano y n-pentano, que pueden separarse como compuestos con bajo punto de ebullición. Como compuestos con punto alto de ebullición puede tomarse en consideración, opcionalmente, metilciclohexano que puede separarse igualmente mediante destilación. En el caso de destilación de purificación, el ciclohexano puro puede recuperarse mediante un retiro lateral en la columna, mientras que los componentes con bajo punto de ebullición se retiran en la cabeza y los componentes con bajo punto de ebullición se retiran en el fondo de la columna. Como alternativa, la purificación del producto también puede efectuarse en una columna con pared de separación, en cuyo caso el ciclohexano puro se retira al nivel de la pared de separación.

20 Si se emplea una mezcla de hidrocarburos aromáticos como reactante, entonces los componentes individuales de la mezcla de compuestos cicloalifáticos que se generan se separan por destilación y opcionalmente se separan otras impurezas por medio de destilación.

25 El calor de reacción generado durante la hidrogenación exotérmica puede utilizarse opcionalmente en el caso de una selección correspondiente del nivel de presión con el fin de operar el evaporador de la columna de destilación. Para esto, el efluente caliente puede introducirse directamente en el evaporador de columna o calentar opcionalmente un medio secundario (por ejemplo, generación de vapor) e introducir en el evaporador de columna.

30 Los pasos parciales del métodos como también el método completo pueden realizarse continuamente, semicontinualmente o de manera discontinua.

35 Con ayuda del método de la invención pueden obtenerse de esta manera productos hidrogenados que no contienen, o contienen muy bajos contenidos residuales de los productos de partida a hidrogenar.

Además, la presente invención se refiere a un método para desulfurar un hidrocarburo aromático que contiene compuestos aromáticos sulfurados, opcionalmente en presencia de hidrógeno, tal como se describe previamente en el paso a).

PASO DE REGENERACIÓN

40 En el caso de procesos de hidrogenación en los que se emplean los catalizadores representados arriba puede observarse una desactivación después de cierto tiempo de operación del catalizador. Un catalizador desactivado así puede re-introducirse al estado de la actividad original mediante enjuague. La actividad puede restaurarse de nuevo en > 90 %, preferentemente > 95 %, más preferible > 98 %, principalmente > 99 %, lo más preferible > 99,5 % del valor original. La desactivación se atribuye a trazas o residuos del agua adsorbida en el catalizador. Esto puede reversarse de manera sorprendente purgando con gas inerte. De esta manera el método de regeneración según la invención también puede denominarse secamiento del catalizador o remoción de agua del mismo.

"Purgar" significa que el catalizador se pone en contacto con gas inerte. Normalmente para esto se conduce el gas inerte por el catalizador mediante medidas constructivas adecuadas, conocidas por el experto en la materia.

50 El purgado con gas inerte se realiza a una temperatura de aproximadamente 10 a 350°C, preferible de aproximadamente 50 a 250°C, particularmente preferible de aproximadamente 70 a 180°C, lo más preferible de aproximadamente 80 a 130°C.

Las presiones aplicadas al purgar son de 0,5 a 5 bar, preferentemente de 0,8 a 2 bar, principalmente de 0,9 a 1,5 bar.

5 De acuerdo con la invención el tratamiento del catalizador se realiza preferentemente con un gas inerte. Gases inertes preferidos comprenden nitrógeno, dióxido de carbono, helio, argón, neón y mezclas de los mismos. El más preferido es nitrógeno.

10 De acuerdo con una forma de realización particular de la invención el método de regeneración de la invención se realiza sin instalar el catalizador en el mismo reactor en el que ha tenido lugar la hidrogenación. De forma particularmente ventajosa el purgado del catalizador según la presente invención se realiza a temperaturas y presiones en el reactor, las cuales son similares o correspondientes a la reacción de hidrogenación por lo cual resulta una interrupción muy corta del proceso de reacción.

Según la presente invención el purgado con el gas inerte se realiza con una corriente de volumen de 20 a 200 NI/h (NI significa litros en condiciones normales, nota de traducción), preferiblemente con una corriente de volumen de 50 a 200 NI/h por litro de catalizador.

15 El purgado con gas inerte se realiza preferiblemente durante un tiempo de 10 a 50 horas, particularmente preferible de 10 a 20 horas. El tiempo de secado calculado del lecho de catalizador de una planta de producción de ciclohexano a gran escala industrial, con una humedad supuesta de 2 o 5 % en peso es de aproximadamente 18 o 30 horas. El purgado puede realizarse en el método de la invención tanto en dirección hacia abajo (*down-flow*) como también en dirección hacia arriba (*up-flow*).

20 Otro objeto de la presente invención es un método integrado para hidrogenar un hidrocarburo aromático en presencia de un catalizador de rutenio que presenta un paso de regeneración de catalizador. En tal caso primero se desulfura un hidrocarburo aromático o una mezcla de hidrocarburos aromáticos, que contienen respectivamente compuestos aromáticos sulfurados, de manera correspondiente al método de la invención en el paso a) y luego se hidrogena en el paso b). A continuación en un paso de regeneración, tal como se describió previamente, se regenera el catalizador con gas inerte, hasta lograr la actividad original o una parte de la actividad original.

25 El hidrocarburo aromático es preferentemente benceno. En una forma preferida de realización el hidrocarburo es una mezcla de benceno y tolueno, o una mezcla de benceno y xileno o una mezcla de isómeros -xileno, o una mezcla de benceno, tolueno y xileno o una mezcla de isómeros de xileno.

El método de la invención es adecuado además para el secamiento de catalizadores que han absorbido agua durante las diferentes operaciones como el mantenimiento o el almacenamiento.

30 A continuación la invención debe explicarse por medio de los ejemplos citados:

Ejemplos de la desulfuración del hidrocarburo aromático, o de la mezcla de hidrocarburos aromáticos (etapa a)

La realización de los ensayos se efectuó en reactores de tubos operados continuamente con termoelementos internos (\varnothing 6 mm), calentamiento accesorio (mantos calefactores) y dosificación de líquidos.

35 Como agente desulfurante se empleó el catalizador R 3-12 de BASF Aktiengesellschaft en forma de tabletas de 5 x 3 mm – en lo sucesivo llamada catalizador A.

40 El secamiento del agente desulfurante se efectuó según la descripción precedente. Para esto se calentó el agente desulfurante en una corriente de nitrógeno de $300 \pm 20 \text{ Nm}^3/\text{m}^3_{[\text{KAT}]}\cdot\text{h}$ a $200 \pm 10^\circ\text{C}$, en cuyo caso la rata de calentamiento no excedería de 50 K/h. Tan pronto se hubo retirado el agua se refrigeró a $120 \pm 5^\circ\text{C}$, en cuyo caso la rata de refrigeración no excedería de 50 K/h. El procedimiento de secamiento se efectuó en régimen de riego (dirección de flujo de arriba hacia abajo).

45 En algunos casos el agente desulfurante se empleó en su forma reducida. En tal caso, el agente desulfurante se transfirió de su forma oxidada a su forma reducida con hidrógeno según la descripción. Para esto se calentó el agente desulfurante secado (en su forma oxidada) a $120 \pm 5^\circ\text{C}$ a una corriente de nitrógeno de $300 \pm 20 \text{ Nm}^3/\text{m}^3_{[\text{KAT}]}\cdot\text{h}$. Luego, a la corriente de nitrógeno arriba mencionada se dosificaron $0,5 \pm 0,1 \%$ en volumen de hidrógeno hasta dar lugar un incremento de temperatura de 15 a 20°C y esta permaneció constante. A continuación se incrementó la corriente de hidrógenos a $1,0 \pm 0,1 \%$ en volumen de hidrógeno hasta resultar en total un incremento de temperatura de máximo $30 \pm 5^\circ\text{C}$ y la temperatura a su vez permaneció constante. La corriente de hidrógeno se elevó entonces a $2,0 \pm 0,2 \%$ en volumen, en cuyo caso la temperatura del catalizador no se incrementó por encima de 225°C . La corriente de hidrógeno se incrementó entonces a $4,0 \pm 0,4 \%$ en volumen y al mismo tiempo la temperatura del nitrógeno se elevó a $200 \pm 10^\circ$, en cuyo caso la temperatura del catalizador no se

5 incrementó por encima de 225°C. Un incremento más de la corriente de hidrógeno a $6,0 \pm 0,6$ % en volumen condujo entonces a un incremento de la temperatura del catalizador a 220 ± 10 °C, la cual se mantuvo. Después de una hora se refrigeró luego con una corriente de nitrógeno de 300 ± 2 Nm³/m³_[KAT]·h, a por debajo de 50°C, en cuyo caso la rata de refrigeración no excedería de 50 ± 5 K/h. El procedimiento de reducción se efectuó en régimen de regado (dirección de flujo de arriba hacia abajo).

El benceno sirvió como materia prima con una pureza de >99,95 %.

10 El análisis del benceno empleado y de los efluentes de reacción se efectuó mediante cromatografía de gases con indicación de los % de áreas de GC (aparato: HP 5890-2 con automuestreador; rango: 4; columna: 30 m DB1; espesor de película: 1 µm; diámetro interno de columna: 0,25 mm; volumen de muestras: 5 µL; gas portador: helio; rata de flujo: 100 mL/min; temperatura de inyector: 200°C; detector: FID; temperatura de detector: 250°C; programa de temperatura: 6 min a 40°C, 10 C/min a 200 C por 8 min, tiempo total de carrera 30 min).

15 El análisis del contenido total de azufre en el benceno empleado así como en los efluentes de reacción se efectuó según combustión de Wickbold mediante cromatografía de iones. Para este propósito de 4 a 6 g de la muestra, en proporción 1:1, se mezcla con acetona (Merck Suprasolv artículo No. 1.0012.1000) y después se arde en un equipo de combustión según Wickbold ("Wickbold Combustion") en llama de gas fulminante (oxihidrógeno). El condensado de combustión se recoge en un receptor alcalino que contiene KOH de 40 mmol (Merck Suprapure, artículo No. 1.050.020.500) (solución acuosa). El sulfato formado a partir del azufre y recogido en el receptor se determina mediante cromatografía de iones (sistema de cromatografía de iones: sistema modular, empresa Metrohm; precolumna: DIONEX AG 12, 4mm; columna de separación: DIONEX AS 12, 4 mm; eluyente: Na₂CO₃ de 2,7 mM (Merck Suprapure, artículo No.1.063.950.500) y NaHCO₃ de 0,28 mM (Riedel de Haen, p.A. artículo No. 31437); flujo: 1 mL/min; detección: conductividad después de supresión química; supresor: por ejemplo MSM, empresa Metrohm).

Ejemplo a1

25 100 ml del catalizador A que se secó según el procedimiento de secado expuesto previamente, se envasaron en forma oxidada en el reactor de tubo descrito arriba (Ø 25 mm x 40 cm), en cuyo caso el catalizador se alojó en un lecho inerte de anillos V4A arriba y abajo del propio lecho de catalizador. La altura del propio lecho de catalizador fue de cerca de 22 cm. El ensayo se realizó en el régimen de fase líquida a una presión de 20 bar, en cuyo caso durante el ensayo se dosificaron 30 L (condiciones normales) de nitrógeno por h en el mismo sentido de la corriente a la corriente de líquido.

30 Tabla 1

Tiempo corrida H	Temperatura °C	Carga de catalizador g/(ml·h)	Alimentación benceno		Efluente Azufre total mg/kg	Efluente Benceno GC-Fl.%
			g/h	Azufre total mg/kg		
187	140	0,50	50	0,4	<0,1	99,9723
211	140	0,50	50	0,4	<0,1	99,9733
220	140	2,00	200	0,4	<0,1	99,9758
235	140	2,00	200	0,4	<0,1	9,9755
245	140	2,00	200	0,4	<0,1	99,9712
259	140	2,00	200	0,4	<0,1	99,9671
355	120	2,00	200	0,4	<0,1	99,9635
379	120	2,00	200	0,4	<0,1	9,9646
386	120	2,00	200	0,4	<0,1	9,9718
403	120	2,00	200	0,4	<0,1	9,9756

(continuación)

Tiempo corrida H	Temperatura °C	Carga de catalizador g/(ml·h)	Alimentación benceno		Efluente Azufre total mg/kg	Efluente Benceno GC-Fl.%
			g/h	Azufre total mg/kg		
427	120	2,00	200	0,4	<0,1	99,9772
499	120	2,00	200	0,4	<0,1	39,9742
523	120	2,00	200	0,4	<0,1	99,9771
547	100	2,00	200	0,4	<0,1	99,9772

5 Los datos resumidos en la tabla 1 muestran claramente que la desulfuración del benceno empleado puede realizarse con el catalizador A – en forma oxidada.

Ejemplo a2

10 100 ml del catalizador A, que se secó según procedimientos de secado expuestos previamente y el cual se redujo según el procedimiento de activación expuesto previamente, se envasaron en forma reducida en el reactor de tubo arriba descrito (Ø 25 mm x 80 cm), en cuyo caso el catalizador se alojó en un lecho inerte de anillos V4A por encima y por debajo del propio lecho de catalizador. La altura del propio lecho de catalizador fue de cerca de 22 cm. El ensayo se realizó en régimen de fase líquida a una presión de 20 bar, en cuyo caso durante el ensayo se dosificó una mezcla de nitrógeno e hidrógeno en el mismo sentido de corriente a la corriente de líquido.

Tabla 2

Tiempo corrida H	Temperatura °C	Alimentación		Carga de catalizador g/(ml•h)	Alimentación benceno		Efluente Azufre total mg/kg	Efluente Benceno GC-Fl.%
		N ₂ NI/h	H ₂ NI/h		g/h	Azufre total mg/kg		
187	80	30	2	2,04	204	0,4	<0,1	99,9575
197	80	30	2	2,04	204	0,4	<0,1	99,9564
211	30	30	2	2,04	204	0,4	<0,1	99,9587
307	80	30	2	0,35	35	0,4	<0,1	99,9502
331	30	30	2	2,04	204	0,4	<0,1	99,9547
341	30	30	2	2,04	204	0,4	<0,1	99,9572
379	40	30	2	2,04	204	0,4	<0,1	99,9698
451	40	8	2	0,51	51	0,4	<0,1	9,99657
475	40	8	2	2,04	204	0,4	<0,1	99,9723
499	40	0	2	2,04	204	0,4	<0,1	99,9730
548	40	0	2	0,30	30	0,4	<0,1	99,9702
595	40	0	2	0,30	30	0,4	<0,1	99,9663

Nota de traducción: NI significa litros en condiciones normales

Los datos recopilados en la tabla 2 muestran claramente que la desulfuración del benceno empleado puede realizarse con el catalizador A – en forma reducida.

Ejemplo a3

5 100 ml del catalizador A, que se había secado según el procedimiento de secado previamente expuesto y que se había reducido según el procedimiento de activación previamente expuesto, se cargaron al reactor de tubo descrito arriba (0 25 mm x 40 cm), en cuyo caso el catalizador se alojó en un lecho inerte de anillos V4A por encima y por debajo del propio lecho de catalizador. La altura del propio lecho de catalizador fue de aproximadamente 22 cm. El ensayo se realizó en régimen de fase líquida a una presión de 20 bar, en cuyo caso durante el ensayo se dosificaron 2 L (condiciones normales) de hidrógeno por h en el mismo sentido de la corriente a la corriente de líquido.

Tabla 3

Tiempo corrida H	Temperatura °C	Carga de catalizador g/(milKat · h)	Alimentación benceno		Efluente Azufre total mg/kg	Efluente Benceno GC- Fl.%	Efluente Ciclohexano GC- Fl.%
			g/h	Azufre total mg/kg			
188	60	1,00	100	0,16	<0,1	99,9445	0,0360
196	80	1,00	100	0,16	<0,1	99,9372	0,0424
284	80	1,00	100	0,16	<0,1	99,9369	0,0403
292	40	1,00	100	0,16	<0,1	99,9372	0,0389
390	40	1,00	100	0,16	<0,1	99,9641	0,0190
406	80	1,00	100	0,16	<0,1	99,9528	0,0271
526	120	1,00	100	0,16	<0,1	99,9421	0,0369
622	120	2,00	200	0,16	<0,1	9,9429	0,0361
870	80	2,00	200	0,16	<0,1	99,9677	0,0134
886	80	2,00	200	0,38	<0,1	99,9686	0,0137
934	80	2,00	200	0,38	<0,1	99,9682	0,0130
1222	80	2,00	200	0,45	<0,1	99,9688	0,0129
1270	80	2,00	200	0,45	<0,1	99,9700	0,0129
1294	80	2,00	200	0,45	<0,1	99,9687	0,0147
1038	80	2,00	200	0,41	<0,1	99,9678	0,0139
1126	80	2,00	200	0,41	<0,1	99,9695	0,0122

(continuación)

Tiempo corrida H	Temperatura °C	Carga de catalizador g/(mlKat. •h)	Alimentación benceno		Efluente Azufre total mg/kg	Efluente Benceno GC- Fl.%	Efluente Ciclohexano GC- Fl.%
			g/h	Azufre total mg/kg			
1414	80	2,00	200	0,41	0,10	99,9666	0,0172
1462	80	2,00	200	0,56	0,12	99,9696	0,0139
1558	100	2,00	200	0,56	<0,1	99,9686	0,014
1562	100	2,00	200	0,56	<0,1	99,9682	0,0147

Los datos recopilados en la tabla 3 muestran claramente que la desulfuración del benceno empleado también puede realizarse con el catalizador A – en forma reducida – incluso en operación extendida. Además, los datos muestran claramente que solo las cantidades más pequeñas de benceno se reducen hasta ciclohexano.

- 5 Después de finalizar este ensayo extendido se desinstaló el catalizador utilizado y se analizó. Para esto el catalizador se oxidó lentamente a una temperatura de aproximadamente 25-30 °C con una mezcla de nitrógeno/aire o con aire puro. El catalizador oxidado se desinstaló en diez fracciones separadas con volúmenes aproximadamente iguales, se tomó respectivamente una muestra y ésta se investigó mediante análisis elemental. El resultado del análisis está indicado en la tabla 4. Las muestras se numeran de manera correspondiente a la dirección de flujo (régimen de fase líquida, fracción 1 abajo, fracción 10 arriba).

10 Tabla 4

	Azufre [ppm]
Catalizador no usado A	6
Fracción 10	250
Fracción 9	310
Fracción 8	300
Fracción 7	430
Fracción 6	440
Fracción 5	500
Fracción 4	870
Fracción 3	1100
Fracción 2	1400
Fracción 1	2400

Según la expectativa la fracción de catalizador tiene a la entrada del reactor (fracción 1) la concentración de azufre más alta, mientras que en la última fracción (fracción 10) está presente el contenido más bajo.

Ejemplo a4

- 15 50 ml del catalizador A, que se había secado según el procedimiento de secado previamente expuesto y que se había reducido según el procedimiento de activación previamente expuesto, se cargaron en forma reducida en el reactor de tubo arriba descrito (\varnothing 25 mm x 40 cm), en cuyo caso el catalizador se aloja en un lecho inerte de anillos V4A por encima y por debajo del propio lecho de catalizador. La altura del propio lecho de catalizador fue de aproximadamente 11 cm. El ensayo se realizó en régimen de fase líquida a una presión de 3 bar, en cuyo caso
- 20 durante el ensayo se dosificaron 2 L (condiciones normales) de hidrógeno por h en el mismo sentido de la corriente a la corriente de líquido.

Tabla 5

Tiempo corrida H	Temperatura °C	Carga de catalizador g/(ml•h)	Alimentación benceno		Efluente Azufre total mg/kg	Efluente Benceno GC-Fl.%	Efluente Ciclohexan o GC-Fl.%
			g/h	Azufre total mg/kg			
198	80	5,60	280	0,4	<0,1	99,9768	0,0089
222	80	5,60	280	0,38	<0,1	99,9792	0,0093
294	80	1,80	90	0,17	<0,1	99,9783	0,0095
318	80	5,60	280	0,17	<0,1	99,9779	0,0103
342	80	5,60	280	0,17	<0,1	99,9803	0,0080
390	80	5,60	280	0,17	<0,1	99,9776	0,0108
486	80	5,60	280	0,17	<0,1	99,9789	0,009
510	80	5,60	280	0,19	<0,1	99,9766	0,0108
654	80	1,10	55	0,19	<0,1	99,9754	0,0117
678	80	5,60	280	0,19	<0,1	99,9786	0,0093
702	80	5,60	280	0,18	<0,1	99,9781	0,0099
726	80	5,60	280	0,18	<0,1	99,9812	0,0086
798	80	1,80	90	0,18	0,1	99,9811	0,0084
846	80	5,60	280	0,18	<0,1	99,9822	0,0075
870	80	5,60	280	0,18	<0,1	99,9819	0,0075
894	80	5,60	280	0,14	0,1	99,9786	0,0109

(continuación)

Tiempo corrida H	Temperatura °C	Carga de catalizador g/(ml·h)	Alimentación benceno		Efluente Azufre total mg/kg	Efluente Benceno GC-Fl.%	Efluente Ciclohexano GC-Fl.%
			g/h	Azufre total mg/kg			
966	80	1,80	90	0,1	<0,1	99,9813	0,0073
990	80	5,60	280	0,1	<0,1	99,982	0,0061
1014	80	5,60	280	0,1	<0,1	99,9821	0,0061
1038	80	5,60	280	0,1	<0,1	99,9803	0,0089
1062	80	5,60	280	0,1	0,1	99,9772	0,0117

Los datos recopilados en la tabla 5 muestran claramente que puede realizarse una desulfuración a 3 bar, 80°C y cargas de catalizador de >5 kg benceno/l_{catalizador}•h.

Ejemplo a5

5 En un reactor de tubo operado continuamente (0 46 mm x 3500 mm) se cargaron 3700 ml del catalizador A, en cuyo caso el catalizador se alojó en un lecho inerte por encima por debajo del propio lecho de catalizador (800 o 500 ml). El catalizador A instalado se secó y se redujo entonces en régimen de riego de acuerdo con el procedimiento expuesto en la tabla 6.

Tabla 6

Tiempo h	Temperatura				Alimentación		
	Lecho de catalizador debajo °C	Lecho de catalizador medio °C	Lecho de catalizador encima °C	Precalentador °C	H ₂ NI/h	N ₂ NI/h	
0	152	153	153	156	0	1500	
8	193	193	194	199	0	1500	Secamiento
11	203	203	203	207	0	1500	
28	201	201	201	205	0	1500	
33	102	102	104	104	15	1500	Activación
36	139	138	140	148	15	1500	(Reducción)
40	149	149	150	150	15	1500	
44	149	149	149	149	30	1500	
48	149	154	149	151	0	1500	
52	150	149	150	150	0	1500	
64	197	197	197	200	60	1500	
95	215	215	215	218	90	1500	
31	220	220	220	221	90	1500	
92	193	193	193	196	90	1500	
96	71	71	72	69	90	1500	
120	45	45	45	45	90	1500	

Nota de traducción: NI significa litros en condiciones normales

10 A continuación se realizó la desulfuración en régimen de fase líquida a una presión de 3 a 32 bar.

Tabla 7

Tiempo corrida h	Temperatura				Pre sión bar	Ali me nt. Ben cen o kg/ h	H ₂ /h	Carg a catali zador kg/(h)	Análisis alimentación			Análisis efluente benceno						
	Deba jo °C	Me dio °C	Enc ima °C	Pre cale nta dor °C					GC azufre henceno	Tiofe no ppb	Azufre total mg/kg	Áreas GC benceno- %	Áreas GC ciclohexan o- ppm	GC - azufre COS ppb	Tiofeno ppb	Azufre total mg/kg	Áreas GC benceno- %	Áreas GC ciclohexan o- ppm
134	77	79	80	81	20	8,0	10	2,2			0,19	99,9613	156			<0,1	99,8970	170
296	78	79	80	82	25	8,0	5	2,2		0,34	-99,974	103			<0,1	99,9651	182	
440	77	79	80	82	28	8,0	17	2,2		0,20	99,9658	192			<0,1	99,9510	213	
512	77	79	80	82	31	8,0	25	2,2		0,18					<0,1	99,9545	252	
752	78	79	80	82	32	8,0	30	2,2		0,20					<0,1	99,9442	353	
972	77	79	80	82	32	8,0	29	2,2		0,2		273			<0,1	99,952	273	
944	77	79	80	82	32	8,0	30	2,2		0,20					<0,1	99,9498	305	
1016	77	79	80	82	32	8,0	30	2,2		0,27					<0,1	99,9553	254	
1912	77	79	80	82	32	8,0	30	2,2		0,28					<0,1	99,9385	489	
1936	77	79	80	82	32	8,0	30	2,2		0,28					0,10	99,9598	276	
1960	78	79	81	82	32	8,0	30	2,2		0,14					<0,1	99,9441	435	
2104	78	79	81	82	32	8,0	30	2,2		0,19					<0,1	99,9434	467	
2200	78	79	80	82	32	8,0	30	2,2		0,20					0,13	99,9767	122	
2296	77	79	80	83	32	8,0	30	2,2		0,47					<0,1	99,9741	149	
2536	78	79	80	83	32	8,0	30	2,2		0,53					<0,1	99,9809	63	
3232	77	79	80	82	32	8,0	30	2,2		0,28					<0,1	99,9829	83	
3436	77	79	80	82	3	8,0	5	2,2		0,23					<0,1	99,9828	85	
4036	77	79	80	82	3	8,0	5,5	2,2		0,24					<0,1	99,9835	57	
4444	77	79	80	82	3	8,0	5,2	2,2		0,19					<0,1	99,9786	92	
4940	76	78	79	81	3	8,0	6	2,2		0,15					<0,1	99,9743	99	
5892	77	78	79	81	3	8,0	7	2,2		<0,1					<0,1	99,9774	7	
6780	76	78	79	81	3	8,0	4,4	2,2		0,24					<0,1	99,9755	81	
7188	76	78	80	82	3	8,0	5,3	2,2		0,14					<0,1	99,9605	88	

Los resultados de la Tabla 7 muestran claramente que el contenido de compuestos aromáticos sulfurados puede reducirse por debajo de 70 ppb.

Ejemplos de la hidrogenación del hidrocarburo aromático o de la mezcla de hidrocarburos aromáticos

(Etapa b)

5 Descripción general del proceso 1 (CONDICIONES GENERALES 1)

El ensayo se efectuó en un reactor de doble camisa operado continuamente (\varnothing 12 mm x1050 mm) con tres circuitos de calor de aceite distribuidos de manera uniforme a lo largo del reactor. El reactor se operó en régimen de riego continuo con circulación de líquido controlada en su cantidad (bomba de HPLC). La planta para el ensayo estaba equipada además con un separador para separar la fase gaseosa y la fase líquida con control de nivel, regulación de gas de escape, intercambiador de calor externo y muestreador. La dosificación del hidrógeno se efectuó con control de presión (en bar), la medición del hidrógeno empleado en exceso se efectuó con regulación de la cantidad (en l (condiciones normales)/h), la dosificación de la materia prima de benceno se efectuó mediante una bomba de HPLC. La descarga de producto se efectuó con control de nivel mediante una válvula. La temperatura se midió al inicio (entrada) y al final (salida) del reactor o del lecho de catalizador con un termoelemento. El benceno empleado tuvo un contenido total de azufre de <0,1 mg/kg (detección mediante cromatografía de iones). Como catalizador se empleó un catalizador meso-/macroporoso de Ru/Al₂O₃, con 0,47 % en peso de Ru (catalizador B) o un catalizador mesoporoso de Ru/SiO₂ con 0,32 % en peso de Ru (catalizador C). Estos se prepararon tal como se describió en la descripción. A manera de ejemplo el catalizador C puede prepararse como sigue:

50 kg del soporte de SiO₂ (D11-10 (BASF); cordones de 3 mm (No. 04/19668), absorción de agua de 0,95 ml/g, BET 135 m²/g) se cargan en un tambor de impregnación y se impregnan a 96-98 % en peso de absorción de agua. La solución de impregnación acuosa contiene 0,176 kg de Ru como acetato de Ru de Umicore, 4,34 % en peso de Ru, lote 0255). El catalizador impregnado se seca inmóvil a una temperatura de horno de 145°C hasta una humedad residual de aproximadamente 1 %. La reducción se efectúa en hidrógeno con movimiento (cerca de 75 % de H₂ en N₂, en cuyo caso N₂ se aplica como corriente de purgado; 1,5 m³(condiciones normales)/h de H₂ - 0,5 m³ (condiciones normales)/h de N₂) en lecho móvil a 300°C y un tiempo de residencia de 90 minutos (1-2 h). La pasivación se efectúa en aire diluido (aire en N₂). La adición de aire se controla de tal modo que la temperatura del catalizador permanece por debajo de 30-35°C. El catalizador C elaborado contiene 0,31-0,32 % en peso de Ru.

A continuación se describe este catalizador con mayor detalle:

Soporte: soporte de SiO₂ de BASF D11-10 (cordones de 3 mm)

30 Porosidad del cuerpo moldeado: 0,95 ml/g

(Determinación de la absorción de agua saturando el soporte con agua, se determina la solución sobrenadante y luego la cantidad de agua absorbida después de que ha terminado de gotear agua. En tal caso 1 ml de agua = 1 g de agua).

Densidad aparente del cuerpo moldeado compactado: 467 g/l (hasta un diámetro del cuerpo moldeado de 6 mm).

35 Determinación del contenido de rutenio: 0,03 a 0,05 gramos de la muestra se mezclan en un crisol alsint con 5 g e peróxido de sodio y se calienta lentamente sobre una plancha de calentamiento. A continuación se funde la mezcla de sustancia – fundente primero a llama abierta y se calienta a continuación a llama de soplete hasta el rojo vivo. La fusión ha finalizado tan pronto como se haya logrado un material fundido transparente. La tarta fundida refrigerado se disuelve en 80 ml de agua, la solución se calienta hasta ebullición (descomposición de H₂O₂) y a continuación – después de enfriar – se mezcla con 50 ml de ácido clorhídrico al 21 % en peso. Luego se completa con agua a un volumen de 250 ml. La medición de esta solución de muestra se efectúa mediante ICP-MS para un isótopo de Ru 99.

45 Dispersidad de Ru: 90-95 % (después de sorbición de CO, factor estequiométrico adoptado: 1; preparación de muestra: reducción de la muestra por 30 min a 200° C con hidrógeno y a continuación purgar durante 30 min con helio a 200°C – medición de la superficie metálica con pulsos del gas a adsorberse en una corriente de gas inerte (CO) hasta la saturación de quimiosorción a 35°C. Se logra saturación hasta que ya no se haya adsorbe más CO, es decir las áreas de 3 a 4 picos sucesivos (señal de detector) son constantes y similares al pico de un pulso no adsorbido. El volumen de pulso se determina exactamente a 1 %, la presión y la temperatura del gas deben verificarse). (Método: DIN 66136)

50 Análisis de superficie – distribución de poros: sorbición de N₂ según DIN 66131/DIN 66134 o porosimetría de Hg según DIN 66133)

ES 2 381 863 T3

Sorbición de N₂: BET 130-131 m²/g (DIN 66131)

Diámetro de poros promedio 26-27 nm (DIN 66134)

Volumen de poros: 0,84-0,89 ml/g

Porosimetría de Hg (DIN 66133):

5 BET 119-122 m²/g

Diámetro de poros promedio (4V/A) 28-29 nm

Volumen de poros: 0,86 -0,87 ml/g

TEM:

10 El catalizador C reducido contiene rutenio cristalino al menos parcialmente en la zona más externa (superficie de cordón). En el soporte rutenio se presenta en partículas individuales de 1-10 nm (> 5 nm por sitios): la mayoría de las veces 1-5 nm. El tamaño de las partículas disminuye de afuera hacia adentro.

Las partículas de rutenio se visualizan hasta una profundidad de 30-50 micrómetros bajo la superficie de cordón. En esta cubierta se encuentra rutenio al menos parcialmente cristalino (SAD: *selected area diffraction*). La parte principal del rutenio se encuentra entonces en esta cubierta (> 90 % dentro de los primeros 50 μm).

15 Descripción experimental general 2 (CONDICIONES GENERALES 2)

En un recipiente calentable de 1,2 l (diámetro interno de 90 mm, altura del recipiente: 200 mm, de acero inoxidable con mezclador de 4 palas - barras de aspersión, deflectores y tubo de drenaje interno para la toma de muestra o para cargar o desocupar el recipiente a presión se carga la cantidad empleada respectiva (volumen o masa) del catalizador en una "canasta de catalizador" (de acero inoxidable).

20 El recipiente a presión se sella para verificar la presión y se carga con 50 bar de nitrógeno. A continuación se despresuriza, el recipiente a presión se evacúa con una bomba de vacío, se aísla de la bomba de vacío y por el tubo de drenaje se succiona hacia el recipiente la materia prima o la solución de materia prima.

Para retirar las cantidades residuales de oxígeno a temperatura ambiente se carga el recipiente sucesivamente dos veces con 10-15 bar de nitrógeno y dos veces con 10-15 bar de hidrógeno y se despresuriza.

25 El mezclador se enciende, se ajusta una velocidad para revolver de 1000 r/min y la solución de reacción se calienta a una temperatura de reacción. La temperatura de referencia se alcanza a más tardar después de 15 minutos. El hidrógeno se comprime a la respectiva presión de referencia dentro de 5 minutos. El consumo de hidrógeno se determina y la presión se mantiene constante a la respectiva presión de referencia.

30 Por el tubo de drenaje se toman muestras preliminares (para purgar el tubo de drenaje) y muestras de la mezcla de reacción a distancias regulares para monitorear el progreso de la reacción.

35 Después del tiempo correspondiente de reacción se desconecta el calentamiento, se refrigera el recipiente a presión a 25°C, la sobrepresión se distensiona lentamente y la mezcla de reacción se vacía con ligera sobrepresión por el tubo de drenaje. A continuación el recipiente a presión se evacúa con la bomba de vacío, el recipiente a presión se aísla de la bomba de vacío y la materia prima o la solución de materia prima nueva se succiona hacia el recipiente por el tubo de drenaje.

Este procedimiento hace posible emplear el mismo catalizador varias veces. El hidrógeno empleado tenía una pureza de al menos 99,9-99,99 % en volumen (respecto del gas seco). Los componentes secundarios son monóxido de carbono (máx. 10 ppm en volumen), nitrógeno (máx. 100 ppm en volumen), argón (máx. 100 ppm en volumen) y agua (máx. 400 ppm en volumen).

40 El análisis del benceno empleado y de los efluentes de reacción se efectuó mediante cromatografía con indicación de áreas de GC en % (aparato: HP 5890-2 con automuestreador; rango: 4; columna: 30 m DB1; espesor de película: 1 μm; diámetro interno de columna: 0,25 mm; volumen de muestra: 5 μL; gas portador: helio; rata de flujo: 100 mL/min; temperatura de inyector: 200°C; detector: FID; temperatura de detector: 250°C; programa de temperatura: 6 min a 40 °C, 10 °C/min a 200 °C por 8 min, tiempo total de corrida 30 min).

5 El análisis del contenido total de azufre en el benceno empleado así como de los efluentes de la reacción se efectuó según la combustión de Wickbold mediante cromatografía de iones. Para esto se mezclan 4 a 6 g de la muestra en proporción 1:1 con acetona (Merck Suprasolv artículo No. 1.0012.1000) y después arde en un aparato de combustión según Wickbold ("Wickbold Combustion") a llama de gas fulminante (oxihidrógeno). El condensado de combustión se recoge en un receptor alcalino el cual contiene 40 mmol de KOH (Merck Suprapure, artículo No 1.050.020.500) (en agua). El sulfato formado del azufre y recogido en el receptor se determina mediante cromatografía de iones. (Sistema de cromatografía de iones: sistema modular, empresa Metrohm; precolumna: DIONEX AG 12, 4mm; columna de separación: DIONEX AS 12, 4. mm; eluyente: 2,7 mM de Na₂CO₃ (Merck Suprapure, artículo No. 1.063.950.500) y 0,28 mM de NaHCO₃ (Riedel de Haen, p.A. artículo No. 31437); flujo: 1 mL/min; detección: conductividad según supresión química; supresor: por ejemplo MSM, empresa Metrohm).

Ejemplo b1 (según condiciones generales 1)

104 ml (63,9 g) del catalizador B se emplearon para hidrogenación continua a una presión de hidrógeno de 32 bar, a un gas de escape de 1-5 l normales /h, una temperatura de entrada al reactor de 88-100°C y una proporción de alimentación / circulación de 1 : 30. Los resultados se recopilan en la tabla 8.

15 Ejemplo b2 (según condiciones generales 1)

104 ml (63,9 g) del catalizador B se emplearon para hidrogenación continua a una presión de hidrógeno de 19 bar, a un gas de escape de 1-5 l normales/h, una temperatura de ingreso al reactor de 88-100°C y una proporción de alimentación / circulación de 1 : 30. Los resultados se recopilan en la tabla 9.

Ejemplo b3 (según condiciones generales 1)

20 104 ml (45,0 g) del catalizador C se emplearon para la hidrogenación continua a una presión de hidrógeno de 32 bar, a un gas de escape de 1-5 l normales/h, una temperatura de entrada al reactor de 88-100°C y una proporción de alimentación/circulación de 1 : 30. Los resultados se recopilan en la tabla 10.

Tabla 8 (^a[GC-FI.%]; ^b[GC-FI. ppm])

Pre sión [bar]	Tiempo de corrida [h]	Alime ntación benc eno [g/h]	Circula ción [g/h]	Tempe ratura Entrad a del reactor [°C]	Temper atura Salida de reactor [°C]	Alcano s de C5 [GC- Fl,ppm]	n- Hexa no	Metilici lopenta no	Bencen o	Ciclohexa no [GC-Fl, %]	Metilici clohexa no [GC- Fl,ppm]	Etiliciclo pentano	Tolue no	Otros
	Materia prima					9	0	14	99,9763 _{a)}	65 ^{b)}	44	25	37	43
32	22	62	1860	92	130	20	134	34	303	99,9340	77	25	0	67
32	49	62	1860	90	129	23	163	33	296	99,9311	77	26	0	71
32	94	62	1860	90	129	20	172	35	187	99,9430	75	25	0	56
32	142	62	1860	90	129	20	171	35	239	99,9380	75	25	0	55
32	239	62	1860	90	129	21	173	34	292	99,9325	74	24	0	57
32	286	62	1860	90	129	20	174	34	322	99,9291	77	25	0	57
32	404	62	1860	89	128	19	173	34	355	99,9259	78	25	0	57
32	468	62	1860	90	128	22	201	36	258	99,9326	77	25	0	55
20	540	62	1860	90	126	23	202	36	300	99,9282	76	25	0	56
20	588	62	1860	90	129	28	213	36	331	99,9235	77	25	0	55
20	698	62	1860	90	130	22	200	35	348	99,9217	78	24	0	76

Tabla 9 ^(a) [GC-FI.%]; ^(b) [GC-FI.ppm]

Presión [bar]	Tiempo corrida [h]	Alimentación benceno [g/h]	Circulación [g/h]	Temperatura		Alcano s de C5	n-Hexa no	Metiliclopenta no	Benceno	Ciclohexano	Metilciclohexano	Etilclopenta no	Tolueno	Otros
				Entrada reactor [°C]	Salida reactor [°C]									
Materia prima														
19	3	62,5	1860	89	130	9	0	10	99,95 26 ^{b)}	150 ^{b)}	115	63	35	92
19	16	62,5	1860	89	129	34	148	17	445	99,9060	133	46	0	134
19	24	53,6	1830	89	129	34	292	17	301	99,8975	152	65	0	181
19	40	53,6	1830	89	129	33	290	17	122	99,9204	153	65	0	133
19	48	53,6	1830	89	129	32	297	17	151	99,9169	151	65	0	135
19	64	53,6	1830	89	129	32	302	17	173	99,9147	151	64	0	131
19	72	53,6	1830	89	129	32	311	18	191	99,9126	149	64	0	127
19	122	53,6	1830	89	129	31	315	18	199	99,9118	149	63	0	125
19	136	53,6	1830	89	129	32	335	19	303	99,8994	148	63	0	125
19	144	53,6	1830	89	129	33	335	19	316	99,8978	149	63	0	126
19	160	53,6	1830	89	129	33	339	19	337	99,8950	150	64	0	127
19	164	53,6	1830	89	129	33	342	20	360	99,8925	149	63	0	128
19	168	53,6	1830	89	129	33	343	19	376	99,8907	151	64	0	126
19	168	53,6	1830	89	129	32	345	20	397	99,8888	148	63	0	127

Tabla 10 ^(a) [GC-FI.%]; ^(b) [GC-FI.ppm]

Presión [bar]	Tiempo corrida [h]	Alimentación benceno [g/h]	Circulación [g/h]	Temperatura		Alcános de C5	n-Hexano	Metiliclopentano	Benceno	[GC-FI.ppm]							
				Entrada reactor [°C]	Salida reactor [°C]					Ciclohexano	Metilciclohexano	Etilclopentano	Tolueno	Otros			
Materia prima													0 ^{b)}	55	29	135	
32	82	63	1860	90	128	35	0	8	39,9728 ^{a)}	0	99,9475	195	30	0	33		
32	177	63	1860	90	128	30	196	17	0	0	99,9499	194	30	0	34		
32	296	63	1860	89	128	29	185	18	0	0	99,9512	195	30	0	31		
32	416	63	1860	90	128	24	169	17	0	0	99,9526	196	31	0	37		
32	512	63	1860	100	139	45	370	23	0	0	99,9299	197	31	0	35		
32	680	63	1860	100	139	42	331	22	0	0	99,9344	194	30	0	37		
32	802	63	1860	100	139	37	308	21	0	0	99,9375	195	31	0	33		
32	921	63	1860	100	139	37	304	23	0	0	99,9371	197	31	0	37		
32	993	63	1860	100	139	37	305	22	0	0	99,9438	144	24	0	30		

Los datos recopilados en las tablas 8 a 10 muestran claramente que el ciclohexano puede obtenerse con una selectividad excelente.

Ejemplo b4

5 La planta de hidrogenación se compone de un tanque de almacenamiento para el benceno desulfurado, un recipiente receptor, una bomba de dosificación para benceno, un reactor principal (\varnothing 45 x 2000 mm) con separador para separación de gas y de líquido y regulación para control de nivel, circulación de líquido con bomba y un intercambiador de calor para disipar el calor de reacción formado, un reactor posterior (\varnothing 22 mm x, L1500 mm) con un separador para separar gas y líquido y regulación para control de nivel así como un tanque de almacenamiento para el efluente de hidrogenación. El reactor principal y el reactor posterior se equiparon cada uno con un
10 termoelemento interno (\varnothing 6 mm en el reactor principal, \varnothing 3 mm en el reactor posterior). Ambos reactores se operaron en régimen de riego. Se dosificaron líquido y gas en el mismo sentido de la corriente.

El reactor principal se cargó con 2700 ml (1870 g), el reactor posterior se cargó con 340 ml (229 g) del catalizador B. El reactor principal se proveyó con mantos de calentamiento para el aislamiento y para calentamiento accesorio. El reactor posterior se elaboró para un régimen de operación adiabático y se proveyó con un aislamiento correspondiente. Por encima y por debajo del catalizador se cargó un lecho inerte (anillos de alambre de malla de
15 acero inoxidable).

Como materia prima sirvió benceno desulfurado que se preparó de manera análoga al ejemplo a4 o a5, con un contenido total de azufre de <0,1 mg/kg.

20 El análisis del benceno y del ciclohexano se efectuó mediante cromatografía de gases con indicación de las áreas de GC en % o en ppm de área de GC; el análisis se realizó sin estándar interno (aparato: HP 5890-2 con automuestreador; rango: 4; columna: 30 m DB1; espesor de película: 1 μ m; diámetro interno de columna: 0,25 mm; volumen de muestras: 5 μ L; gas portador: helio; rata de flujo: 100 mL/min; temperatura de inyector: 200°C; detector: FID; temperatura de detector: 250°C; programa de temperatura: 6 min a 40°C, 10 C/min a 200°C por 8 min, tiempo total de corrida 30 min).

25 El análisis del contenido total de azufre en el benceno empleado así como de los efluentes de reacción se efectuó según combustión de Wickbold mediante cromatografía de iones. Para esto se mezclan 4 a 6 g de la muestra en proporción 1:1 con acetona (Merck Suprasolv artículo No. 1.0012.1000) y después ardió en un aparato de combustión según Wickbold ("Wickbold Combustion") a llama de oxihidrógeno. El condensado de combustión se
30 recogió en un receptor alcalino que contiene 40 mmol de KOH (Merck Suprapure, artículo No 1.050.020.500) (en agua). El sulfato formado a partir del azufre y recogido en el receptor se determina mediante cromatografía de iones.

(Sistema de cromatografía de iones: sistema modular, empresa Metrohm; precolumna: DIONEX AG 12, 4mm; columna de separación: DIONEX AS 12, 4 mm; eluyente: 2,7 mM de Na₂CO₃ (Merck Suprapure, artículo No. 1.063.950.500) y 0,28 mM de NaHCO₃ (Riedel de Haen, p.A. artículo No. 31437); flujo: 1 mL/min; detección: conductividad después de supresión química; supresor: por ejemplo MSM, empresa Metrohm).

35 El contenido de azufre se determinó parcialmente por cromatografía de gases (límites de detección respectivamente de 50 ppb para COS y tiofeno) (columna de separación: CP SIL88 (100 % de cianopropilpolisiloxano), longitud: 50 m; espesor de película: 0,2 μ m; diámetro interno: 0,25 mm; gas portador: helio; presión inicial: 1,5 bar; split: on column (ml/min); purgado de septum: 5 ml/min; temperatura de horno: 60°C; tiempo de precalentamiento: 10 min; velocidad 1: 5°C/min; temperatura de horno 1: 200°C; tiempo de calentamiento continuado 1: 10 min; velocidad 2: - ;
40 temperatura de horno 2: -; tiempo de calentamiento continuado 2: -; temperatura de inyector: on column (°C); temperatura de detector: 220°C; inyección: HP Autosampler; volumen de inyección: 1,0 μ L; tipo de detector: PFPD (fotómetro de llama); método de GC: método de % en peso con calibración externa; particularidades: inyección ON-column y detector especial de fotómetro de llama).

45 Al inicio la planta fue operada a 20 bar, la presión de planta se incrementó después de 860 de horas de operación a 32 bar. En el reactor conectado línea abajo se hidrogenó hasta conversión completa, en el efluente de reacción prácticamente ya no era detectable benceno.

Tabla 11

Tiempo corrida [h]	Presión [bar]	Reactor principal						Reactor posterior					
		Temperatura entrada reactor [°C]	Temperatura salida reactor [°C]	Alimentación Benceno [g/h]	Circulación [kg/h]	Gas de escape [NI/h]	Benceno [Fl.ppm]	Ciclohexano [GC-Fl. %]	Temperatura entrada reactor [°C]	Temperatura salida reactor [°C]	Benceno [GG-Fl.ppm]	Ciclohexano [GG-Fl.%]	
18	20	82	120	750	22,5	20	0	99,9613	85	82	7	99,9616	
41	20	90	122	750	22,5	20	0	99,9546	84	81	0	99,9556	
66	20	90	122	750	22,5	20	0	99,9524	84	85	0	99,9523	
693	20	90	123	1220	36,6	40	17	99,9461	88	88			
613	20	90	124	1300	39,0	40	42	99,9468	91	88	0	99,9519	
865	32	90	123	1300	39,0	40	63	99,9449	90	89	0	99,9515	
884	32	90	124	1400	42,0	40	4	99,9627	92	89	0	99,9619	
892	32	90	123	1400	42,0	40	0	99,9640	94	90	0	99,9836	
1003	32	90	124	1620	45,6	40	58	99,9557	90	89	0	99,962	
1099	32	90	124	1520	45,6	40	315	99,9286	90	69	0	99,6631	
1337	32	90	124	1520	45,6	45	472	99,8979	90	89	0	99,9684	
1502	32	90	125	1520	45,6	45	1555	99,6043	92	92	0	99,9702	
1770	32	90	125	1620	48,6	45	2091	99,7552	90	91	0	99,9668	
1996	92	90	125	1620	48,6	45	2659	99,7063	90	92	0	99,9702	

Los presentes resultados muestran que el método de la invención permite convertir benceno completamente y obtener ciclohexano con altas purezas.

Ejemplo b5

5 El ensayo se realizó en las mismas condiciones y en una planta igual que como se describe en el ejemplo b4). Sin embargo, el reactor principal se cargó con 2700 ml (1218 g) de catalizador C y el reactor posterior con 340 ml (153 g) de catalizador C. Además, la planta fue operada desde el inicio a 32 bar.

Los resultados aquí obtenidos también muestran que en el efluente de reacción no es detectable prácticamente el benceno

10 Además, después de un tiempo de corrida de 5347 h se dosificaron 4,3 % en peso de tolueno a la corriente de suministro (*feed*). En el efluente de reacción se encontraron cantidades correspondientes de metilciclohexano, aunque no se encontró tolueno.

Tabla 12

Tiempo corrida [h]	Reactor principal						Reactor posterior					
	Temperatura entrada reactor [°C]	Temperatura salida reactor [°C]	Alimentación benceno g/h	Circulación kg/h	Carga kg benceno / (h)	Benceno [GC-Fl. ppm]	Ciclohexano [GC-Fl. %]	Temperatura entrada reactor [°C]	Temperatura salida reactor [°C]	Benceno [GC-Fl. ppm]	Ciclohexano [GC-Fl. %]	Gas de escape [NI/h]
12	84,8	97,1	810	48,6	0,3	0	99,9688	79,3	84,5	0	99,9689	80
36	85,0	97,6	810	48,6	0,3	0	99,9685	78,1	84,3	0	99,8679	80
204	95,0	116,4	1620	48,6	0,6	0	99,9649	86,9	87,6	0	99,9646	40
514	84,8	117,5	1620	48,6	0,6	0	99,9720	86,0	87,1	10	99,9717	40
1018	85,0	117,5	1620	48,6	0,6	0	99,9761	85,1	85,4	0	99,9751	40
1042	84,8	117,5	1620	48,6	0,6	0	99,9764	84,0	85,4	0	99,9749	40
1066	85,3	117,2	1620	48,6	0,6	0	99,9739	85,0	85,3	0	99,9748	40
1090	85,1	117,5	1620	48,6	0,6	0	99,9751	86,5	86,0	0	39,9751	40
1498	85,0	117,0	1620	48,6	0,6	0	99,9769	87,3	85,9	0	99,9769	20
2002	84,8	116,4	1620	48,6	0,6	0	99,9769	85,2	85,6	0	99,9767	20
2508	84,8	116,3	1620	48,6	0,6	0	99,9790	85,6	85,9	0	99,9790	20
3012	85,1	117,5	1620	48,6	0,6	0	99,9792	84,9	85,9	0	99,9789	20
3276	84,8	118,5	1620	45,6	0,6	0	99,9790	85,0	85,7	0	99,9787	20
3324	84,8	124,1	1620	38,9	0,6	0	99,9767	85,1	85,5	0	99,9763	20

(continuación)

Tiempo corrida [h]	Reactor principal						Reactor posterior					
	Temperatura a entrada reactor [°C]	Temperatura salida reactor [°C]	Alime ntación bence no g/h	Circul ación kg/h	Carga kg benceno /([*] h)	Bence no [GC- Fl. ppm]	Ciclohexan o [GC- Fl. %]	Temperatura entrada reactor [°C]	Temperatura salida reactor [°C]	Bencen o [GC- Fl. ppm]	Ciclohexano [GC-Fl. %]	Gas de escap e [NI/h]
3516	85,0	124,9	1620	38,9	0,6	0	99,9768	83,3	85,6	0	99,9767	20
4020	84,8	124,7	1620	38,9	0,6	0	99,9729	85,0	85,7	0	99,9727	20
4524	85,0	125,4	1620	38,9	0,6	0	99,9696	83,4	85,4	0	99,9694	20
5012	84,8	123,4	1620	38,9	0,6	0	99,9764	84,7	85,6	0	99,9767	20
5299	84,8	124,1	1620	38,9	0,6	0	99,9731	85,1	85,8	0	99,9729	20

Ejemplo b6 (según condiciones generales 2)

750 ml de una solución al 5 % de benceno en ciclohexano se hidrogenaron con hidrógeno con 9,0 g (cerca de 22 ml) de catalizador C a una temperatura de 100°C y una presión de 20 bar.

5 El catalizador se empleó repetidamente de manera sucesiva en cinco ensayos que siguieron uno tras otro. La toma de muestra se efectuó después de tiempos de reacción de 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120 y 180 minutos.

En la tabla 13 se expone el decrecimiento del contenido de benceno en el tiempo. Se evalúan los valores medios de los resultados de los cinco ensayos así como la desviación máxima del valor medio hacia arriba y hacia abajo de las muestras respectivas. La determinación del contenido de benceno se efectuó mediante análisis de GC en % de áreas de GC

10 Tabla 13

Tiempo de reacción [min]	Contenido de benceno (promedio de 5 ensayos) [GC-FI.%]	Desviación máxima de promedio hacia abajo	Desviación máxima de promedio hacia arriba
0 (solución inicial)	5,394	-0,015	+0,005
10	3,728	-0,520	+0,343
20	2,647	-0,669	+0,367
30	1,655	-0,718	+0,509
40	0,943	-0,851	+0,562
60	0,100	-0,097	+0,159
90	0,002	-0,002	+0,003
120	0	0	0
180	0	0	0

Ejemplo b7 (según condiciones generales 2)

750 ml de una solución de benceno en ciclohexano al 5 % se hidrogenaron con hidrógeno con 9,0 g (cerca de 22 ml) de catalizador C a una temperatura de 100°C y una presión de 32 bar.

15 El catalizador se empleó repetidamente en cinco ensayos sucesivos. La toma de muestra se efectuó después de tiempos de reacción de 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120 y 180 minutos.

20 En la tabla 14 se expone el decrecimiento del contenido de benceno a través del tiempo. Se evalúan los valores medios de los resultados de los cinco ensayos así como la desviación máxima del valor medio hacia arriba y hacia abajo de las muestras respectivas. La determinación del contenido de benceno se efectuó mediante análisis de GC en % de áreas de GC.

Tabla 14

Tiempo de reacción [min]	Contenido de benceno (promedio de 5 ensayos) [GC-FI.%]	Desviación máxima de promedio hacia abajo	Desviación máxima de promedio hacia arriba
0 (Solución inicial)	5,394%	0	0
10	3,005%	-0,529	+1,074
20	1,263%	-0,713	+1,176
30	0,399%	-0,321	+0,503
40	0,080%	-0,072	+0,164
60	0,002%	-0,001	+0,001
90	0,001%	-0,000	+0,001
120	0,001%	-0,001	+0,001
180	0%	0	0

Ejemplo c

Regeneración de un catalizador de hidrogenación

5 Ejemplo de preparación del catalizador de rutenio

Un soporte de aluminio meso-/macroporoso en forma de esferas de 3 a 5 mm con un volumen total de 0,44 cm³/g, en cuyo caso se forman 0,09 cm³/g (20% del volumen total de poros) de los poros con un diámetro en el rango de 50 nm a 10.000 nm y 0,35 cm³/g (80% del volumen total de poros) de los poros con un diámetro en el rango de 2 nm a 50 nm, un diámetro de poros promedio en el rango de 11 nm y un área de 286 m²/g se impregnó con una solución acuosa de nitrato de rutenio (III). El volumen de solución absorbido durante la impregnación correspondía en tal caso a aproximadamente el volumen de poros del soporte usado. A continuación, el soporte impregnado con la solución de nitrato de rutenio (III) se secó a 120°C y se activó (se redujo) a 200°C en la corriente de hidrógeno. El catalizador preparado de esta manera contenía 0,5 % en peso de rutenio respecto del peso del catalizador. El área de rutenio fue de 0,72 m²/g, la proporción del área de rutenio a la de soporte estaba en 0,0027.

15 Ejemplo 1 Investigaciones de sorbición

Mediante mediciones de sorbición de vapor de agua en el catalizador preparado como se describió previamente (0,5 % Ru/ γ -Al₂O₃), se determinó la afinidad del catalizador al agua.

Se mostró que el catalizador ya a presiones de vapor relativas bajas de 30% sorbe una cantidad de agua de 5%. Si en el reactor o en las materias primas se encuentra presente agua incluso solo en trazas, esta agua puede sorberse en el catalizador.

Ejemplo 2 Tiempo de vida útil durante la hidrogenación de Benceno

En una planta para la preparación de ciclohexano usando un catalizador de rutenio/óxido de aluminio con 0,5 % de Ru en un soporte de γ -Al₂O₃, en la corriente de producto se observa un decrecimiento paulatino de la actividad del catalizador y un creciente contenido de benceno. Un monitoreo adicional de la reacción muestra que durante un tiempo de vida útil del catalizador durante la hidrogenación del benceno, el contenido de benceno residual se incrementa después del reactor principal dentro de un tiempo de corrida de aproximadamente 3.400 h de unos pocos cientos de ppm a algunos miles de ppm. Un cálculo da como resultado que al introducir 16.620 kg/h de benceno con un contenido de agua de 30 a 50 ppm, se introducen 0,8 kg de agua por hora a la planta. En adición a esto, además hay otros 3,5 kg/h de agua que provienen del gas de hidrógeno.

Al apagar la planta después de 3.394 horas de operación, la planta corría con un contenido de benceno residual de 0,2 % a una carga de 0,6 g_{benceno}/ml_{Kat}·h. Durante el apagado la planta se presuriza a una temperatura de 70 a 100°C con nitrógeno y luego se despresuriza. Después de arrancar, la planta suministró un contenido de benceno residual de 0,01 % a 0,04 % a una carga de 0,6 g_{Benceno}/ml_{Kat}·h.

- 5 Este efecto observado del secamiento del catalizador se verificó nuevamente después de 7.288 horas de operación. A una carga de 0,9 g_{Benceno}/ml_{Kat}·h el contenido de benceno residual se encontraba al final de la planta a 0,2% y creció incluso a 0,56%. Después de parar la planta, se secó el catalizador por un lapso de tiempo de 34 h a 110°C con 100 l (normales)/h de nitrógeno. Después de iniciar la planta con una carga de 0,6 g_{benceno}/ml_{Kat}·h el contenido residual de benceno estaba en 0,03 % a 0,07 %, lo cual puede atribuirse a un incremento ostensible de la actividad del catalizador mediante el secamiento.
- 10

En ambos casos el secamiento del catalizador condujo a una actividad de catalizador significativamente superior que se encuentra cerca o es igual a la actividad original del catalizador.

Ejemplo 3 Investigación de la influencia del agua en la hidrogenación del benceno

- 15 Para simular la influencia del agua sobre la hidrogenación del benceno con un catalizador de rutenio se realizaron series de ensayos en autoclave antes y después de la saturación del catalizador con agua y después de secar el catalizador. En el recipiente a presión se cargó una solución de benceno al 5 % en ciclohexano con el catalizador de rutenio, se calentó a la temperatura de reacción de 100 °C y se monitoreó el transcurso de la reacción a 32 bar de presión de hidrógeno mediante la toma regular de muestras. Las muestras se investigaron a continuación mediante cromatografía de gases.
- 20 Se realizaron 23 ensayos de hidrogenación, a continuación se colocó el catalizador en agua. Después se realizaron otros 13 ensayos de hidrogenación. El catalizador mostró una actividad ostensiblemente más baja pero casi constante. Después de secar el catalizador en la corriente de nitrógeno a 100°C en un tubo de reacción se realizaron otros 5 ensayos; el catalizador muestra una actividad de hidrogenación similar como antes de la saturación con agua.
- 25 Los ensayos probaron que la actividad del catalizador de rutenio/aluminio empleado después del contacto con agua decrece significativamente, pero el catalizador se reactiva nuevamente mediante secado y la actividad inicial puede restaurarse de nuevo casi completamente.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para la conversión de un hidrocarburo aromático, o de una mezcla de hidrocarburos aromáticos, que contiene compuestos aromáticos sulfurados, en cuyo caso en un primer paso opcionalmente en presencia de hidrógeno, se disminuye el contenido de compuestos aromáticos sulfurados empleando un agente desulfurante que contiene cobre y cinc en una proporción atómica de 1 : 0,3 a 1 : 10 (paso a), y en un segundo paso el hidrocarburo aromático, o la mezcla de los hidrocarburos aromáticos, se hidrogena en presencia de un catalizador de rutenio soportado y en presencia de hidrógeno (paso b).
2. Método según la reivindicación 1, en cuyo caso el contenido de compuestos aromáticos sulfurados se disminuye a ≤ 70 ppb, y el contenido total de azufre se disminuye en total a ≤ 200 ppb.
- 10 3. Método según las reivindicaciones 1 o 2, en cuyo caso en el paso a) se emplea un agente desulfurante que contiene cobre y cinc en una proporción atómica de 1 : 0,5 a 1 : 3, principalmente de 1 : 0,7 a 1 : 1,15.
4. Método según las reivindicaciones 1 a 3, en cuyo caso el agente desulfurante contiene 35 a 45 % en peso de óxido de cobre, 35 a 45 % en peso de óxido de cinc, 10 a 30 % en peso de óxido de aluminio.
5. Método según las reivindicaciones 1 a 4, en cuyo caso la etapa a) se realiza en ausencia de hidrógeno.
- 15 6. Método según las reivindicaciones 1 a 4, en cuyo caso la etapa a) se realiza en presencia de hidrógeno.
7. Método según las reivindicaciones 1 a 6, en cuyo caso el agente desulfurante se emplea en forma oxidada en la etapa a).
8. Método según las reivindicaciones 1 a 6 en cuyo caso el agente desulfurante se emplea en forma reducida en la etapa a).
- 20 9. Método según las reivindicaciones 1 a 8, en cuyo caso el paso a) se realiza a una temperatura de 40 a 200 °C y una presión de 1 a 40 bar, preferentemente de 1 a 32 bar, principalmente de 1,5 a 5 bar.
10. Método según las reivindicaciones 1 a 9, en cuyo caso el catalizador de rutenio soportado empleado en el paso b) tiene un contenido de rutenio de 0,01 a 30 % en peso respecto del peso total del catalizador.
- 25 11. Método según las reivindicaciones 1 a 10 en cuyo caso el catalizador de rutenio soportado empleado en el paso b) contiene óxido de aluminio como material de soporte.
12. Método según las reivindicaciones 1 a 10, en cuyo caso el catalizador de rutenio soportado empleado en el paso b) contiene óxido de silicio como material de soporte.
- 30 13. Método según la reivindicación 12, en cuyo caso el catalizador de rutenio soportado en un catalizador recubierto en cuyo caso al menos 60 % en peso del metal activo en la cubierta del catalizador está presente hasta una profundidad de impregnación de 200 μm .
14. Método según las reivindicaciones 1 a 13, en cuyo caso el paso b) se realiza a una temperatura de 50 a 250 °C, preferentemente de 60 a 200 °C, principalmente de 70 a 170 °C y a una presión de 1 a 200 bar, particularmente de 10 a 50 bar, preferentemente de 19 a 40 bar, principalmente de 25 a 35 bar.
15. Método según las reivindicaciones 1 a 14, en cuyo caso se emplea benceno como hidrocarburo aromático.
- 35 16. Método según las reivindicaciones 1 a 15, en cuyo caso en otro paso c) el producto de reacción obtenido se somete a una purificación adicional.
17. Método según las reivindicaciones 1 a 16, en cuyo caso en otro paso c) el producto de reacción obtenido se purifica mediante destilación.
- 40 18. Método según las reivindicaciones 1 a 6, 8 a 11 y 14 a 17, en cuyo caso el paso a) se realiza a una presión de 2 a 4,5 bar, una temperatura de 50 a 180 °C en presencia de un agente desulfurante, el cual contiene 35 a 45 % en peso de óxido de cobre, 35 a 45 % en peso de óxido de cinc, 10 a 30 % en peso de óxido de aluminio, y el cual se emplea en forma reducida, y el paso b) se realiza a una presión de 19 a 40 bar, una temperatura de 70 a 170 °C en presencia de un catalizador de rutenio soportado sobre óxido de aluminio, cuyo contenido de rutenio se encuentra de 0,01 a 30 % en peso respecto del peso total del catalizador.

- 5 19. Método según las reivindicaciones 1 a 6, 8 a 10 y 12 a 17 en cuyo caso el paso a) se realiza a una presión de 2 a 4,5 bar, una temperatura de 50 a 180°C en presencia de un agente desulfurante el cual contiene 35 a 45-% en peso de óxido de cobre, 35 a 45 % en peso de óxido de cinc, 10 a 30 % en peso de óxido de aluminio, y el cual se emplea en forma reducida, y el paso b) se realiza a una presión de 19 a 40 bar, una temperatura de 70 a 170°C en presencia de un catalizador de rutenio soportado en óxido de silicio, cuyo contenido de rutenio se encuentra de 0,01 a 30 % en peso respecto del peso total del catalizador.
20. Método según las reivindicaciones 18 o 19, en cuyo caso el paso a) se realiza en presencia de hidrógeno.
- 10 21. Método para la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos según una de las reivindicaciones 1-20, que además tiene un paso de regeneración de catalizador que comprende purgar el catalizador con gas inerte hasta lograr la actividad original o una parte de la actividad original.