

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 759 627**

51 Int. Cl.:

B01J 23/46 (2006.01)

B01J 38/04 (2006.01)

C07C 5/10 (2006.01)

C07C 51/36 (2006.01)

C07C 67/303 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.07.2007 PCT/EP2007/057428**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.02.2008 WO08015103**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.07.2007 E 07787686 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019 EP 2049253**

54 Título: **Procedimiento integrado consistente en la hidrogenación con catalizadores de rutenio y regeneración de los mismos**

30 Prioridad:

31.07.2006 EP 06118206

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.05.2020

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein , DE**

72 Inventor/es:

**HENKELMANN, JOCHEM;
BECKER, MICHAEL;
MIRK, DANIELA;
RICHTER, FELIX y
SCHÄFER, THOMAS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 759 627 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

Procedimiento integrado consistente en la hidrogenación con catalizadores de rutenio y regeneración de los mismos

La presente invención se refiere a un procedimiento integrado para la hidrogenación y regeneración de un catalizador de rutenio, el cual es adecuado en particular para la hidrogenación de compuestos aromáticos mono- o polinucleares dado el caso sustituidos, hasta los correspondientes compuestos cicloalifáticos.

Existen numerosos procedimientos para la hidrogenación de compuestos aromáticos, por ejemplo de benceno hasta ciclohexano. Estas hidrogenaciones son ejecutadas predominantemente sobre catalizadores de níquel y platino, en fase gaseosa o líquida. Tales procedimientos de hidrogenación son divulgados, entre otros, en los documentos US 3,597,489, US 2,898,387 o GB 799 396. Al respecto, típicamente primero se realiza en un reactor principal la hidrogenación de la mayor parte del benceno hasta ciclohexano y después en uno o varios reactores de continuación, se completa la reacción hasta ciclohexano.

En el documento DE 196 24 485 A1 se divulga un catalizador particularmente adecuado que puede ser usado en la hidrogenación de compuestos aromáticos. El catalizador comprende rutenio como metal activo, sólo o junto con por lo menos un metal de los grupos I, VII, o VIII secundarios del Sistema Periódico (versión CAS), en una cantidad de 0,01 a 30 % en peso referida a la totalidad del peso del catalizador, y es aplicado sobre un soporte. De 10 a 50% del volumen de poro del soporte está formado por macroporos con un diámetro de poro en el intervalo de 50 nm a 10.000 nm y 50 a 90% del volumen de poro del soporte está formado por mesoporos con un diámetro de poro en el intervalo de 2 a 50 nm, en lo cual la suma de los volúmenes de poro totaliza 100%. Como soporte se usan carbón activado, carburo de silicio, óxido de aluminio, dióxido de silicio, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, dióxido de magnesio, óxido de zinc o una mezcla de dos o más de ellos.

En el documento EP-A 1 169 285 se divulgan otros catalizadores particularmente adecuados para la hidrogenación de compuestos aromáticos. En una forma de realización (catalizador 1), el catalizador comprende por lo menos un metal del grupo VIII secundario del Sistema Periódico (versión CAS), aplicado sobre un soporte, en el que el soporte exhibe macroporos y el catalizador comprende como metal activo por lo menos un metal del grupo VIII secundario del Sistema Periódico, sólo o junto con por lo menos un metal de los grupos I o VII secundarios del Sistema Periódico, aplicado sobre un soporte, en el que el soporte exhibe un promedio de diámetro de poro de por lo menos 50 nm y una superficie BET de máximo 30 m²/g y la cantidad del metal activo es de 0,01 a 30 % en peso, referida a la totalidad del peso del catalizador. En otra forma de realización (catalizador 2) el catalizador comprende como metal activo por lo menos un metal del grupo VIII secundario el Sistema Periódico, sólo o junto con por lo menos un metal de los grupos I o VII secundarios del Sistema Periódico, en una cantidad de 0,01 a 30 % en peso, referida a la totalidad del peso del catalizador, aplicado sobre un soporte, en el que 10 a 50% del volumen de poro del soporte está formado por macroporos con un diámetro de poro en el intervalo de 50 nm a 10.000 nm y 50 a 90% del volumen de poro del soporte está formado por mesoporos con un diámetro de poro en el intervalo de 50 nm a 10.000 nm y 50 a 90% del volumen de poro del soporte está formado por mesoporos con un diámetro de poro en el intervalo de 2 a 50 nm, en el que la suma de las fracciones de los volúmenes de poro totaliza 100%. Como soporte se usan carbón activado, carburo de silicio, óxido de aluminio, dióxido de silicio, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, dióxido de magnesio, óxido de zinc o una mezcla de dos o más de ellos, preferiblemente óxido de aluminio.

Finalmente, en el documento DE 102 005 029 200 se divulga otro catalizador particularmente adecuado. Se trata de un catalizador de concha, que contiene como metal activo rutenio solo o junto con por lo menos otro metal de los grupos IB, VIIB o VIII secundarios del Sistema Periódico de Elementos (versión CAS), aplicado sobre un soporte que contiene dióxido de silicio como material de soporte, caracterizado porque la cantidad del metal activo es < 1 % en peso, referida a la totalidad del peso del catalizador, y por lo menos 60 % en peso del metal activo en la concha del catalizador está presente hasta una profundidad de penetración de 200 µm, determinada por medio de SEM-EPMA (EDXS).

La obtención de la actividad de catalizador durante un intervalo de tiempo tan largo como sea posible, es de gran importancia económica para procesos industriales.

Usualmente, una disminución de la actividad catalítica es causada por diferentes efectos físicos y químicos sobre el catalizador, por ejemplo por bloqueo de los centros catalíticamente activos o por pérdida de los centros catalíticamente activos debida a procesos térmicos, mecánicos o químicos. Por ejemplo puede causarse una desactivación o en general envejecimiento del catalizador, por sinterización de los centros catalíticamente activos, por pérdida de metal (noble), por deposiciones o por envenenamiento de los centros activos. Los mecanismos del envejecimiento/desactivación son diversos.

De modo convencional, para la regeneración tiene que retirarse del reactor el catalizador desactivado. Después de ello, el reactor permanece fuera de operación, o se inicia nuevamente el funcionamiento después de la instalación de otro catalizador o de conmutación a otro catalizador ya instalado. Esto conduce en cada caso a costes

significativos. En los documentos US 3,851,004 y US 2,757,128 se divulgan procedimientos para la hidrogenación de, entre otros, olefinas en materiales de partida de hidrocarburo, así como la regeneración de los catalizadores por medio de hidrógeno. Los documentos EP 0696574 y EP 0913194 divulgan así mismo catalizadores de hidrogenación que tienen rutenio, y su regeneración.

5 El documento DE 196 34 880 C2 divulga un procedimiento para la hidrogenación selectiva simultánea de diolefinas y nitrilos de un material de partida de hidrocarburo. En este procedimiento el catalizador, después del cual su actividad de hidrogenación de diolefina disminuye a menos de 50% de la actividad inicial, es purgado con un gas inerte para la eliminación de trazas de hidrocarburo del catalizador y para lograr un catalizador purgado, y es purgado con hidrógeno en una etapa subsiguiente de regeneración. Mediante ello se produce un catalizador regenerado, cuya actividad de hidrogenación de diolefina exhibe nuevamente por lo menos 80% del valor inicial.

10 En la hidrogenación de compuestos aromáticos usando los catalizadores descritos de rutenio, se observa asimismo una desactivación, que hasta ahora no ha podido ser eliminada por una vía simple.

El objetivo de la presente invención consiste en suministrar un procedimiento para la regeneración de un catalizador de rutenio usado en hidrogenaciones. Este debería ser de realización simple desde el punto de vista de equipos y ser conveniente en costes de ejecución. En particular, con ello debería alcanzarse una regeneración completa y múltiple del catalizador.

El objetivo precedente es logrado mediante un procedimiento para la regeneración de un catalizador de rutenio para la hidrogenación de compuestos aromáticos, que comprende la purga del catalizador con gas inerte en una etapa de regeneración, hasta alcanzar la actividad original o una parte de la actividad original.

20 Mediante esta reactivación se alcanzan por un lado elevados rendimientos, condicionado por una elevada actividad de catalizador, por otro lado mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se prolongan claramente los tiempos de vida del catalizador en la operación de producción.

El procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado en particular para la regeneración de catalizadores de Ru, que son descritos en los documentos EP-A 0 814 098, EP-A 1 169 285 y DE 102 005 029 200 y son usados en los procedimientos allí divulgados. A continuación se citan estos catalizadores y procedimientos.

En la totalidad del documento los grupos del Sistema Periódico son denominados en la versión CAS.

Catalizadores preferidos

EP-A 0 814 098

30 En la presente memoria, los catalizadores descritos a continuación son denominados como "variante I de catalizador".

Como metal activo pueden usarse en principio todos los metales del grupo VIII secundario del Sistema Periódico. Preferiblemente, como metales activos se usan platino, rodio, paladio, cobalto, níquel o rutenio o una mezcla de dos o más de ellos, en los que en particular como metal activo se usa rutenio.

35 En el marco de la presente invención, los conceptos de "*macroporos*" y "*mesoporos*" son usados como se define en Pure Appl. Chem., 45, p. 79 (1976), es decir como poros cuyo diámetro está por encima de 50 nm (macroporos) o cuyo diámetro está entre 2 nm y 50 nm (mesoporos). Así mismo "microporos" están definidos de manera correspondiente en la literatura anterior y denominan poros con un diámetro de < 2 nm.

40 El contenido del metal activo es en general aproximadamente 0,01 a aproximadamente 30 % en peso, preferiblemente aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5 % en peso y en particular aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 % en peso, referido en cada caso a la totalidad del peso del catalizador usado.

45 La superficie de metal de la variante I de catalizador es al respecto en total preferiblemente aproximadamente 0,01 a aproximadamente 10 m²/g, más preferiblemente aproximadamente 0,05 a aproximadamente 5 m²/g y en particular aproximadamente 0,05 a aproximadamente 3 m²/g del catalizador. La superficie del metal es determinada mediante el procedimiento de quimisorción descrito por J. Lemaitre et al. en "Characterization of Heterogeneous Catalysts", ed. Francis Delaney, Marcel Dekker, Nueva York 1984, pp. 310 - 324.

En la variante I de catalizador, la relación de la superficie de el/los metal(es) activo(s) y el soporte de catalizador es preferiblemente inferior a aproximadamente 0,05, en la que el valor límite inferior está en aproximadamente 0,0005.

La variante I de catalizador comprende un material de soporte que es macroporoso y exhibe un promedio de diámetro de poro de por lo menos aproximadamente 50 nm, preferiblemente por lo menos aproximadamente 100

nm, en particular por lo menos aproximadamente 500 nm y cuya superficie de acuerdo con BET está en máximo aproximadamente 30 m²/g, preferiblemente máximo aproximadamente 15 m²/g, más preferiblemente máximo aproximadamente 10 m²/g, en particular máximo aproximadamente 5 m²/g y más preferiblemente máximo aproximadamente 3 m²/g. El promedio de diámetro de poro de soporte es preferiblemente aproximadamente 100 nm a aproximadamente 200 μm, más preferiblemente aproximadamente 500 nm a aproximadamente 50 μm. La superficie del soporte de acuerdo con BET es preferiblemente aproximadamente 0,2 a aproximadamente 15 m²/g, más preferiblemente aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 m²/g, en particular aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 m²/g y más preferiblemente aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3 m²/g.

La superficie del soporte es determinada de acuerdo con el procedimiento BET mediante adsorción de N₂, en particular de acuerdo con DIN 66131. La determinación del promedio de diámetro de poro y la distribución de tamaño de poro ocurre de acuerdo con porosimetría de Hg, en particular de acuerdo con DIN 66133.

Preferiblemente la distribución de tamaño de poro del soporte puede ser aproximadamente bimodal, en la que la distribución de diámetro de poro con máximos en aproximadamente 600 nm y aproximadamente 20 μm para la distribución bimodal, representa una forma especial de realización de la invención.

Además se prefiere un soporte con una superficie de 1,75 m²/g, el cual exhibe esta distribución bimodal del diámetro de poro. El volumen de poro de este soporte preferido es preferiblemente aproximadamente 0,53 ml/g.

Como materiales macroporosos de soporte son aplicables por ejemplo carbón activado, carburo de silicio, óxido de aluminio, dióxido de silicio, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, óxido de magnesio, óxido de zinc que exhiben macroporos, o mezclas de dos o más de ellos, en los que se usan preferiblemente óxido de aluminio y dióxido de zirconio.

En los siguientes documentos se divulgan correspondientes soportes de catalizador o procedimientos para su preparación:

Fundamentals of Industrial Catalytic Processes, R. J. Farrauto, C. H. Bartholomew, primera edición 1997, páginas 16, 17, 57 a 62, 88 a 91, 110 a 111; Oberlander, R. K., 1984 Aluminas for Catalysts, en Applied Industrial Catalysis, por ejemplo D. E. Leach, Academic Press, vol. 3, capítulo 4; US3,245,919; WO 93/04774; EP-A 0 243 894; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, volumen Al, pp. 588 a 590; VCH 1985

EP-A 1 169 285

En la presente memoria, los catalizadores descritos a continuación son denominados como "variante II de catalizador". Existen diferentes subvariantes de esta variante II.

Subvariante 1

Este catalizador corresponde al que fue descrito previamente bajo el documento EP-A 0 814 089.

Además, en el documento EP-A 1 169 285 se divulga la subvariante 1a usada de acuerdo con la invención, que representa una forma preferida de realización de la subvariante 1. Los materiales de soporte que son utilizables son aquellos que son macroporosos y exhiben un promedio de diámetro de poro de por lo menos 0,1 μm, preferiblemente por lo menos 0,5 μm, y una superficie de máximo 15 m²/g, preferiblemente exhiben máximo 10 m²/g, de modo particular preferiblemente máximo 5 m²/g, en particular máximo 3 m²/g. Preferiblemente el promedio de diámetro de poro del soporte allí usado está en un intervalo de 0,1 a 200 μm, en particular de 0,5 a 50 μm. Preferiblemente la superficie del soporte es de 0,2 a 15 m²/g, de modo particular preferiblemente 0,5 a 10 m²/g, en particular 0,5 a 5 m²/g, en especial 0,5 a 3 m²/g de soporte. También este catalizador exhibe, respecto a la distribución de diámetro de poro, la bimodalidad con las distribuciones análogas y volumen de poro preferido correspondiente ya descritos anteriormente. Del documento DE-A 196 04 791.9 se toman otros detalles respecto a la subvariante 1a, cuyo contenido es incluido por referencia completa en la presente memoria.

Subvariante 2

La subvariante 2 contiene uno o varios metales del grupo VIII secundario del Sistema Periódico, como componente(s) activo(s) sobre un soporte, como se define en esa memoria. Preferiblemente, como componente activo se usa rutenio.

La superficie metálica sobre el catalizador es en total preferiblemente 0,01 a 10 m²/g, de modo particular preferiblemente 0,05 a 5 m²/g y más preferiblemente 0,05 a 3 m²/g del catalizador. La superficie metálica fue medida mediante el procedimiento de quimisorción, como se describe en J. Lemaitre et al., "Characterization of Heterogeneous Catalysts", ed. Francis Delaney, Marcel Dekker, Nueva York (1984), pp. 310 - 324.

En la subvariante 2 la relación de las superficies del por lo menos un metal activo y soporte de catalizador es inferior a aproximadamente 0,3, preferiblemente inferior a aproximadamente 0,1 y en particular aproximadamente 0,05 o menos, en la que el valor límite inferior está en aproximadamente 0,0005.

Los materiales de soporte utilizables en la subvariante 2 poseen macroporos y mesoporos.

5 Al respecto, los soportes utilizables exhiben una distribución de poro, de acuerdo con ello de aproximadamente 5 a aproximadamente 50%, preferiblemente aproximadamente 10 a aproximadamente 45%, más preferiblemente aproximadamente 10 a aproximadamente 30% y en particular aproximadamente 15 a aproximadamente 25% del volumen de poro está formado por macroporos con diámetros de poro en el intervalo de aproximadamente 50 nm a aproximadamente 10.000 nm y por aproximadamente 50 a aproximadamente 95%, preferiblemente
10 aproximadamente 55 a aproximadamente 90%, más preferiblemente aproximadamente 70 a aproximadamente 90% y en particular aproximadamente 75 a aproximadamente 85% del volumen de poro está formado por mesoporos con un diámetro de poro de aproximadamente 2 a aproximadamente 50 nm, en los que en cada caso la suma de las fracciones de los volúmenes de poro totaliza 100%.

15 El volumen total de poros del soporte usado es aproximadamente 0,05 a 1,5 cm³/g, preferiblemente 0,1 a 1,2 cm³/g y en particular aproximadamente 0,3 a 1,0 cm³/g. El promedio de diámetro de poro del soporte usado de acuerdo con la invención es aproximadamente 5 a 20 nm, preferiblemente aproximadamente 8 a aproximadamente 15 nm y en particular aproximadamente 9 a aproximadamente 12 nm.

20 Preferiblemente la superficie de soporte es aproximadamente 50 a aproximadamente 500 m²/g, más preferiblemente aproximadamente 200 a aproximadamente 350 m²/g y en particular aproximadamente 250 a aproximadamente 300 m²/g del soporte.

La superficie del soporte es determinada de acuerdo con el procedimiento BET mediante adsorción de N₂, en particular de acuerdo con DIN 66131. La determinación del promedio de diámetro de poro y la distribución de tamaño ocurre mediante porosimetría de Hg, en particular de acuerdo con DIN 66133.

25 Aunque en principio pueden usarse todos los materiales de soporte conocidos para la fabricación de catalizador, es decir los que exhiben la distribución de tamaño de poro definida anteriormente, preferiblemente se usan carbón activado, carburo de silicio, óxido de aluminio, dióxido de silicio, dióxido de titanio, dióxido de zirconio, óxido de magnesio, óxido de zinc o sus mezclas, más preferiblemente óxido de aluminio y dióxido de zirconio.

DE 102 005 029 200

30 Los catalizadores divulgados a continuación son denominados en la presente memoria como variante III de catalizador o también "catalizador de concha".

Es objetivo un catalizador de concha que como metal activo contiene rutenio, solo o junto con por lo menos otro metal de los grupos IB, VIIB o VIII secundarios del Sistema Periódico de Elementos (versión CAS), aplicado sobre un soporte que contiene dióxido de silicio como material de soporte.

35 Este catalizador de concha se caracteriza entonces porque la cantidad del metal activo es < 1 % en peso, preferiblemente 0,1 a 0,5 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,25 a 0,35 % en peso, referida a la totalidad del peso del catalizador, y por lo menos 60 % en peso, de modo particular preferiblemente 80 % en peso del metal activo, referido a la totalidad de la cantidad del metal activo, está presente en la concha del catalizador hasta una profundidad de penetración de 200 μm. Los datos mencionados previamente son determinados por medio de SEM (microscopía de barrido electrónico), EPMA (microanálisis de muestra con electrones) - EDXS
40 (espectroscopia de rayos X con dispersión de energía) y representan valores promedio. Por ejemplo en "Spectroscopy in Catalysis" de J.W. Niemantsverdriet, VCH, 1995 se divulgan otras informaciones relacionadas con los procedimientos de medición y técnicas mencionados anteriormente.

45 El catalizador de concha se distingue porque la cantidad predominante del metal activo está presente en la concha hasta una profundidad de penetración de 200 μm, por consiguiente cerca de la superficie del catalizador de concha. Por el contrario, en el interior (núcleo) del catalizador no está presente o está presente una cantidad sólo muy pequeña del metal activo. De modo sorprendente se encontró que la variante III de catalizador - a pesar de las bajas cantidades de metal activo - exhibe una muy elevada actividad en la hidrogenación de compuestos orgánicos que contienen grupos hidrogenables, en particular en la hidrogenación de grupos aromáticos carbocíclicos, con muy buenas selectividades. En particular, para un prolongado tiempo de hidrogenación, no disminuye la actividad de la
50 variante III de catalizador.

De modo muy particular se prefiere un catalizador de concha, en el cual no puede detectarse metal activo en el interior del catalizador, es decir el metal activo está presente sólo en la concha más externa, por ejemplo en una

zona hasta una profundidad de penetración de 100 a 200 μm .

En otra forma de realización preferida de modo particular, el catalizador de concha se distingue porque en la (FEG)-TEM (Microscopía de transmisión de electrones-pistola de emisión de campo) con EDXS sólo pueden detectarse partículas de metal activo en los 200 μm más exteriores, preferiblemente 100 μm , de modo muy particular preferiblemente 50 μm (profundidad de penetración). Las partículas más pequeñas que 1 nm no pueden ser detectadas.

Como metal activo puede usarse rutenio solo o junto con por lo menos otro metal de los grupos IB, VIIB o VIII secundarios del Sistema Periódico de Elementos (versión CAS). Aparte de rutenio, son otros metales activos adecuados por ejemplo platino, rodio, paladio, iridio, cobalto o níquel o una mezcla de dos o más de ellos. Entre los metales de los grupos IB y/o VIIB secundarios del Sistema Periódico de Elementos utilizables así mismo, son adecuados por ejemplo cobre y/o renio. Preferiblemente en el catalizador de concha, como metal activo se usa rutenio solo o junto con platino o iridio; de modo muy particular preferiblemente como metal activo se usa rutenio solo.

El catalizador de concha muestra la muy elevada actividad mencionada anteriormente, para una baja carga con metal activo, que es $< 1\%$ en peso, referida a la totalidad del peso del catalizador. Preferiblemente la cantidad del metal activo en el catalizador de concha de acuerdo con la invención es de 0,1 a 0,5 % en peso, de modo particular preferiblemente 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 de la variante III de catalizador con metal activo. Ya para una carga de la variante III de catalizador con 1 % en peso o más, por ejemplo para una carga con 1,5 % en peso, en el interior del catalizador, es decir a una profundidad de penetración de 300 a 1000 μm está presente una cantidad esencial de metal activo, que perjudica la actividad del catalizador de hidrogenación, en particular la actividad durante un prolongado periodo de tiempo de hidrogenación, en particular para reacciones rápidas, en las que puede ocurrir carencia de hidrógeno en el interior del catalizador (núcleo).

En el catalizador de concha está presente por lo menos 60 % en peso del metal activo, referido a la totalidad de la cantidad del metal activo, en la concha del catalizador hasta una profundidad de penetración de 200 μm . Preferiblemente en el catalizador de concha está presente por lo menos 80 % en peso del metal activo, referido a la totalidad de la cantidad del metal activo, en la concha del catalizador hasta una profundidad de penetración de 200 μm . De modo muy particular se prefiere un catalizador de concha en el cual no puede detectarse metal activo en el interior del catalizador, es decir el metal activo está presente sólo en la concha más exterior, por ejemplo en una zona hasta una profundidad de penetración de 100 a 200 μm . En otra forma preferida de realización, en la concha del catalizador hasta una profundidad de penetración de 150 μm está presente 60 % en peso, preferiblemente 80 % en peso, referido a la totalidad de la cantidad del metal activo. Los datos mencionados anteriormente son determinados mediante SEM (microscopía de barrido de electrones) EPMA (microanálisis de muestra con electrones) - EDXS (espectroscopia de rayos X con dispersión de energía) y representan valores promedio. Para la determinación de la profundidad de penetración de las partículas de metal activo se afilan varias partículas de catalizador (por ejemplo 3, 4 o 5) de modo transversal al eje de la cuerda (cuando el catalizador está presente en forma de cuerdas). Mediante barridos en línea se capturan entonces los perfiles de las relaciones de concentración metal activo/Si. Sobre cada línea de medición se miden varios, por ejemplo 15 a 20 puntos de medición en separaciones iguales; el tamaño de mancha de medición es de aproximadamente 10 μm * 10 μm . Después de la integración de la cantidad de metal activo sobre la profundidad, puede determinarse la frecuencia del metal activo en una zona.

De modo muy particular preferiblemente la cantidad del metal activo, referida a la relación de concentración de metal activo a Si, sobre la superficie del catalizador de concha, es de 2 a 25 %, preferiblemente 4 a 10 %, de modo particular preferiblemente 4 a 6 %, determinada mediante SEM EPMA - EDXS. El análisis de superficie ocurre mediante análisis de zona de las zonas de 800 μm x 2000 μm y con una profundidad de información de aproximadamente 2 μm . La composición de elemento es determinada en % en peso (normalizada a 100 %). El promedio de relación de concentración (metal activo/Si) es el promedio de 10 zonas de medición.

Se entiende por superficie del catalizador de concha, la concha exterior 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 anteriormente.

De modo muy particular se prefiere un catalizador de concha, en el que la cantidad del metal activo, referida a la relación de peso de metal activo a Si (peso/peso en %), sobre la superficie del catalizador de concha es de 4 a 6 %, en una profundidad de penetración de 50 μm es de 1,5 a 3 % y en el intervalo de 50 a 150 μm profundidad de penetración es de 0,5 a 2 %, determinada mediante SEM EPMA (EDXS). Los valores mencionados representan valores promedio.

Además, el tamaño de las partículas de metal activo preferiblemente disminuye con el aumento en la profundidad de

penetración, determinado mediante análisis de (FEG)-TEM.

El metal activo está presente en el catalizador de concha preferiblemente en forma parcial o completamente cristalina. En casos preferidos, por medio de SAD (difracción de área seleccionada) o XRD (difracción de rayos X), puede detectarse metal activo finamente cristalino en la concha del catalizador de concha.

5 El catalizador de concha puede contener adicionalmente iones de metales alcalinotérreos (M^{2+}), por consiguiente $M = \text{Be, Mg, Ca, Sr y/o Ba}$, en particular Mg y/o Ca , muy particularmente Mg . El contenido de ion(es) de metal(es) alcalinotérreo(s) (M^{2+}) en el catalizador es preferiblemente 0,01 a 1 % en peso, en particular 0,05 a 0,5 % en peso, de modo muy particular 0,1 a 0,25 % en peso, referido en cada caso al peso del material de soporte de dióxido de silicio.

10 Un componente esencial de la variante III de catalizador es el material de soporte a base de dióxido de silicio, en general dióxido de silicio amorfo. En este contexto, bajo el concepto "amorfo" se entiende que la fracción de las fases cristalinas de dióxido de silicio totaliza menos de 10 % en peso el material de soporte. Sin embargo, los materiales de soporte usados para la preparación de los catalizadores pueden exhibir superestructuras, que se forman por ordenamiento regular de poros en el material de soporte.

15 Como materiales de soporte entran en consideración básicamente tipos amorfos de dióxido de silicio, que consisten en al menos hasta 90 % en peso de dióxido de silicio, en los que el 10 % en peso remanente, preferiblemente no más de 5 % en peso, del material de soporte puede ser también otro material de óxido, por ejemplo $\text{MgO, CaO, TiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3$ y/u óxido de metal alcalino.

20 En una forma preferida de realización de la invención, el material de soporte es libre de halógeno, en particular libre de cloro, es decir el contenido de halógeno en el material de soporte es menor a 500 ppm en peso, por ejemplo en el intervalo de 0 a 400 ppm en peso. Con ello, se prefiere un catalizador de concha, que contiene menos de 0,05 % en peso de halogenuro (determinado por cromatografía iónica), referida a la totalidad del peso del catalizador.

Se prefieren materiales de soporte que exhiben una superficie específica en el intervalo de 30 a 700 m^2/g , preferiblemente 30 a 450 m^2/g , (superficie BET de acuerdo con DIN 66131).

25 Los materiales de soporte amorfos adecuados a base de dióxido de silicio son familiares para los expertos y son obtenibles comercialmente (véase por ejemplo O.W. Flörke, "Silica" en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 6ª edición en CD-ROM). Pueden ser de origen natural y también haber sido fabricados artificialmente. Son ejemplos de materiales de soporte amorfos adecuados a base de dióxido de silicio, los geles de sílice, tierra de infusorios, ácidos silícicos pirógenos y ácidos silícicos de precipitación. En una forma de realización preferida de la invención, los catalizadores exhiben geles de sílice como materiales de soporte.

30 Dependiendo del acondicionamiento de la invención, el material de soporte puede exhibir diferentes estructuras. En tanto el procedimiento en el que se usan los catalizadores de concha, esté acondicionado como procedimiento en suspensión, para la preparación de los catalizadores se utiliza usualmente el material de soporte en forma de un polvo finamente dividido. Preferiblemente el polvo exhibe tamaños de partícula en el intervalo de 1 a 200 μm , en particular 1 a 100 μm . Para el uso del catalizador de conchas de acuerdo con la invención en lechos sólidos de catalizador, usualmente se utilizan cuerpos moldeados del material de soporte, los cuales son obtenibles por ejemplo mediante extrusión, compresión de cuerda o formación de comprimidos y los cuales pueden exhibir por ejemplo la forma de esferas, comprimidos, cilindros, cuerdas, anillos o cilindros huecos, estrellas y similares. Las dimensiones de estos cuerpos moldeados se mueven usualmente en el intervalo de 0,5 mm a 25 mm.

45 Procedimiento preferido usando los catalizadores

Los catalizadores descritos previamente (variantes I, II y III de catalizador y subvariantes mencionadas) son usados preferiblemente como catalizadores de hidrogenación. Son adecuados en particular para la hidrogenación de compuestos orgánicos que contienen grupos hidrogenables. Los grupos hidrogenables pueden ser grupos que exhiben las siguientes unidades estructurales: enlaces C-C dobles, enlaces C-C triples, grupos aromáticos, enlaces C-N dobles, enlaces C-N triples, enlaces C-O dobles, enlaces N-O dobles, grupos NO_2 , en los que los grupos pueden estar presentes también en polímeros o estructuras cíclicas, por ejemplo en heterociclos insaturados. Los grupos hidrogenables pueden ocurrir en cada caso individualmente o varias veces en los compuestos orgánicos. Es posible también que los compuestos orgánicos exhiban dos o más grupos hidrogenables diferentes de los mencionados. Dependiendo de las condiciones de hidrogenación, es posible en el último caso que sea hidrogenado

sólo uno o varios de los grupos hidrogenables. Es posible también que esté presente un grupo funcional que permanece intacto. Este es por ejemplo el caso para funciones -OH o -NH, que se encuentran en un radical aromático, el cual es hidrogenado hasta el correspondiente grupo carbocíclico preservando el grupo funcional descrito.

5 Preferiblemente los catalizadores descritos son usados para la hidrogenación de un grupo aromático carbocíclico hasta el correspondiente grupo carbocíclico alifático. De modo particular preferiblemente ocurre al respecto una hidrogenación completa de los grupos aromáticos, en la que se entiende por hidrogenación completa una transformación del compuesto que va a ser hidrogenado, de general > 98 %, preferiblemente > 99 %, de modo particular preferiblemente > 99,5 %, de modo muy particular preferiblemente > 99,9 %, en particular >99,99 % y en especial >99,995 %.

10 Para un uso de las variantes I, II y III de catalizador descritas anteriormente, para la hidrogenación de benceno hasta ciclohexano, se cumplen con ello las especificaciones típicas de ciclohexano, que suministran un contenido residual de benceno de < 100 ppm (que corresponde a un rendimiento en benceno de >99,99%). Preferiblemente para una hidrogenación de benceno con el catalizador de concha de acuerdo con la invención, la transformación de benceno es > 99,995%.

15 Para un uso de las variantes I, II y/o III descritas para la hidrogenación de ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos, en particular ésteres de ácido ftálico, hasta los correspondientes dialquilociclohexanodicarboxilatos, se cumplen con ello así mismo las especificaciones típicas, que suministran un contenido residual del éster de ácido dicarboxílico aromático, en particular contenido residual de éster de ácido ftálico, de < 100 ppm (que corresponde a un rendimiento de > 99,99%). Preferiblemente el rendimiento para una hidrogenación de ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos, en particular ésteres de ácido ftálico, con el catalizador de concha de acuerdo con la invención, es de > 99,995%.

20 Por ello, otro objetivo de la presente memoria es un procedimiento para la hidrogenación de un compuesto orgánico que contiene grupos hidrogenables, preferiblemente para la hidrogenación de un grupo carbocíclico aromático hasta el correspondiente grupo carbocíclico alifático, en el que en la hidrogenación permanecen intactos los grupos funcionales eventualmente presentes, por ejemplo grupos -OH o -NH, y que además de la etapa de hidrogenación exhiben una etapa de regeneración.

25 El grupo aromático carbocíclico es preferiblemente parte de un hidrocarburo aromático, que exhibe la siguiente fórmula general:

30 $(A)-(B)_n$

en la que los símbolos tienen el siguiente significado:

A es independientemente arilo o heteroarilo, preferiblemente A es elegido de entre fenilo, difenilo, bencilo, dibencilo, naftilo, antraceno, piridilo y quinolina, de modo particular preferiblemente A es fenilo o naftilo,

35 n es un número de 0 a 5, preferiblemente 0 a 4, de modo particular preferiblemente 0 a 3, en particular en el caso cuando A es un anillo arilo o heteroarilo de seis miembros; para el caso en que A es un anillo arilo o heteroarilo de cinco miembros, preferiblemente n es 0 a 4; independientemente del tamaño del anillo, n es de modo particular preferiblemente 0 a 3, de modo muy particular preferiblemente 0 a 2 y en particular 0 a 1; al respecto los otros hidrocarburos que no portan sustituyentes B o heteroátomos de A, portan hidrógeno o dado el caso no portan sustituyentes;

40 B es elegido independientemente uno de otro de entre el grupo consistente en alquilo, alquenilo, alquinilo, alquilo sustituido, alquenilo sustituido, alquinilo sustituido, heteroalquilo, heteroalquilo sustituido, heteroalquenilo, heteroalquenilo sustituido, heteroalquinilo, heteroalquinilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquenilo, cicloalquilo sustituido, cicloalquenilo sustituido, COOR, en los que R significa H, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, arilo o arilo sustituido, halógeno, hidroxilo, alcoxi, ariloxi, carbonilo, amino, amido y fosfino; preferiblemente B es elegido, independientemente uno de otro, de entre alquilo C₁₋₆, alquenilo C₁₋₆, alquinilo C₁₋₆, cicloalquilo C₃₋₈, cicloalquenilo C₃₋₈, COOR, en los que R significa H o alquilo C₁₋₁₂, hidroxilo, alcoxi, ariloxi, amino y amido, de modo particular preferiblemente B es independientemente uno de otro, alquilo C₁₋₆, COOR, en los que R significa H o alquilo C₁₋₁₂, amino, hidroxilo o alcoxi.

45 La expresión independientemente uno de otro significa que cuando n es 2 o más, los sustituyentes B pueden ser radicales iguales o diferentes de los grupos mencionados.

50 Se entiende por alquilo de acuerdo con la presente memoria, radicales hidrocarburo acíclicos ramificados o lineales, saturados, por ejemplo radicales alquilo con 1 a 50 átomos de carbono, preferiblemente con 1 a 20 átomos de

carbono.

En los grupos COOR mencionados anteriormente, R significa H o alquilo lineal o ramificado, preferiblemente H o alquilo C₁₋₁₂. Preferiblemente los grupos alquilo son grupos alquilo C₄₋₁₀, de modo particular preferiblemente grupos alquilo C₈₋₁₀. Estos pueden ser ramificados o no ramificados y preferiblemente son ramificados. Los grupos alquilo con más de tres átomos de carbono, pueden ser mezclas de isómeros de diferentes grupos alquilo con el mismo número de carbonos.

Un ejemplo es un grupo alquilo C₉, en el que puede ser un grupo isonilo, por consiguiente una mezcla de isómeros de diferentes grupos alquilo C₉. Lo mismo es válido por ejemplo para un grupo alquilo C₈. Tales mezclas de isómeros son obtenidas partiendo de los alcoholes correspondientes a los grupos alquilo, que surgen como mezclas de isómeros, debido a su procedimiento de preparación, conocido por los expertos.

De acuerdo con la presente memoria, se entienden por alqueno radicales hidrocarburo ramificados o no ramificados acíclicos, que exhiben por lo menos un enlace doble carbono-carbono. Por ejemplo, son radicales alqueno adecuados 2-propenilo, vinilo, etc. Preferiblemente los radicales alqueno exhiben 2 a 50 átomos de carbono, de modo particular preferiblemente 2 a 20 átomos de carbono, de modo muy particular preferiblemente 2 a 6 átomos de carbono y en particular 2 a 3 átomos de carbono. Además, bajo el concepto de alqueno se entienden aquellos radicales que exhiben una orientación cis o una orientación trans (de modo alternativo, orientación E o Z).

De acuerdo con la presente memoria, se entiende por alquino radicales hidrocarburo ramificados o no ramificados acíclicos, que exhiben por lo menos un enlace triple carbono-carbono. Preferiblemente los radicales alquino exhiben 2 a 50 átomos de carbono, de modo particular preferiblemente 2 a 20 átomos de carbono, de modo muy particular preferiblemente 1 a 6 átomos de carbono y en particular 2 a 3 átomos de carbono.

Bajo alquilo sustituido, alqueno sustituido y alquino sustituido se entienden radicales alquilo, alqueno y alquino en los que uno o varios átomos de hidrógeno, que están unidos a un átomo de carbono de estos radicales, son reemplazados por otro grupo. Ejemplos de tales otros grupos son heteroátomos, halógeno, arilo, arilo sustituido, cicloalquilo, cicloalqueno, cicloalquilo sustituido, cicloalqueno sustituido y combinaciones de ellos. Son ejemplos de radicales alquilo sustituidos adecuados bencilo, trifluorometilo, entre otros.

Bajo los conceptos de heteroalquilo, heteroalqueno y heteroalquino se entienden radicales alquilo, alqueno y alquino, en los que uno o varios de los átomos de carbono en la cadena de carbono son reemplazados por un heteroátomo elegido de N y O. El enlace entre el heteroátomo y otro átomo de carbono puede ser al respecto saturado o dado el caso insaturado.

De acuerdo con la presente memoria, se entienden por cicloalquilo los radicales hidrocarburo cíclicos no aromáticos, que están constituidos por un anillo único o varios anillos condensados. Los radicales cicloalquilo adecuados son por ejemplo ciclopentilo, ciclohexilo, ciclooctanilo, biciclooctilo etc. Preferiblemente, los radicales cicloalquilo exhiben entre 3 y 50 átomos de carbono, de modo particular preferiblemente entre 3 y 20 átomos de carbono, de modo muy particular preferiblemente entre 3 y 8 átomos de carbono y en particular entre 3 y 6 átomos de carbono.

De acuerdo con la presente memoria se entienden por cicloalqueno radicales hidrocarburo parcialmente insaturados, cíclicos no aromáticos, que exhiben un único anillo o varios anillos condensados. Son radicales cicloalqueno adecuados por ejemplo ciclopentenilo, ciclohexenilo, ciclooctenilo etc. Preferiblemente los radicales cicloalqueno exhiben de 3 a 50 átomos de carbono, de modo particular preferiblemente 3 a 20 átomos de carbono, de modo muy particular preferiblemente 3 a 8 átomos de carbono y en particular 3 a 6 átomos de carbono.

Los radicales cicloalquilo sustituidos y cicloalqueno sustituidos son radicales cicloalquilo y cicloalqueno, en los que uno o varios átomos de hidrógeno de un átomo cualquiera de carbono del anillo de carbono, son reemplazados por otro grupo. Tales otros grupos son por ejemplo halógeno, alquilo, alqueno, alquino, alquilo sustituido, alqueno sustituido, alquino sustituido, arilo, arilo sustituido, cicloalquilo, cicloalqueno, cicloalquilo sustituido, cicloalqueno sustituido, un radical heterocíclico alifático, un radical heterocíclico alifático sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, alcoxi, ariloxi, borilo, fosfino, amino, sililo, y combinaciones de ellos. Son ejemplos de radicales cicloalquilo y cicloalqueno sustituidos, 4-dimetilaminociclohexilo, 4,5-dibromociclohept-4-enilo.

En el sentido de la presente memoria, se entienden por arilo los radicales aromáticos que exhiben un anillo aromático individual o varios anillos aromáticos que están condensados, que están unidos mediante un enlace covalente o están unidos mediante una unidad adecuada, por ejemplo una unidad metileno o etileno. Tales unidades adecuadas pueden ser también unidades carbonilo, como en benzofenol, o unidades de oxígeno, como en difeniléter, o unidades de nitrógeno, como en difenilamina. El anillo aromático o los anillos aromáticos son por ejemplo fenilo, naftilo, difenilo, difeniléter, difenilamina y benzofenona. Preferiblemente los radicales arilo exhiben 6 a 50 átomos de carbono, de modo particular preferiblemente 6 a 20 átomos de carbono, de modo muy particular preferiblemente 6 a 8 átomos de carbono.

ciclohexil)dimetilmetano. En una variante de esta forma preferida de realización, la función hidroxilo del fenol es transformada en éter, preferiblemente hasta alcoxfenoles. Preferiblemente se usa un etoxifenol, que puede ser no sustituido o portar sustituyentes.

5 En otra forma preferida de realización del procedimiento de hidrogenación de acuerdo con la invención, el hidrocarburo aromático es elegido de entre el grupo consistente en anilina, anilina sustituida con alquilo, N,N-dialquilanilina, diamino benceno, bis(p-aminofenil)metano y bis(p-aminotolil)metano. Con ello, en el procedimiento de acuerdo con la invención se hidrogenan preferiblemente anilina hasta ciclohexilamina, anilina sustituida con alquilo hasta ciclohexilamina sustituida con alquilo, N,N-dialquilanilina hasta N,N-dialquilociclohexilamina, 2,6-dimetilanilina hasta 2,6-diciclohexilamina, diamino benceno hasta diaminociclohexano, bis(p-aminofenil)metano hasta bis(p-aminociclohexil)metano, (2-aminofenil)-(4-aminofenil)metano hasta (2-aminociclohexil)-(4-aminociclohexil)metan y bis(p-aminotolil)metan hasta bis(p-aminometilciclohexil)metano.

15 En otra forma preferida de realización del procedimiento de hidrogenación de acuerdo con la invención, el hidrocarburo aromático es elegido de entre el grupo consistente en ácidos carboxílicos aromáticos como ácido ftálico y ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos como ésteres de alquilo C₁₋₁₂ del ácido ftálico, en los que los radicales alquilo C₁₋₁₂ pueden ser lineales o ramificados, por ejemplo dimetilftalato, di-2-propilheptilftalato, di-2-etilhexilftalato, dioctilftalato, diisonilftalato. Con ello, en el procedimiento de acuerdo con la invención se hidrogenan preferiblemente ácidos carboxílicos aromáticos como ácido ftálico hasta ácidos carboxílicos ciclo alifáticos como ácido tetrahidroftálico y ésteres de ácidos carboxílicos aromáticos como ésteres de alquilo C₁₋₁₂ del ácido ftálico, hasta ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos como ésteres de alquilo C₁₋₁₂ del ácido tetrahidroftálico por ejemplo 20 dimetilftalato hasta dimetilciclohexanodicarboxilato, di-2-propilheptilftalato hasta di-2-propilheptilciclohexanodicarboxilato, di-2-etilhexilftalato hasta di-2-etilhexilciclohexanodicarboxilato, dioctilftalato hasta dioctilciclohexanodicarboxilato y diisonilftalato hasta diisonilciclohexano-dicarboxilato.

25 En otra forma de realización dado el caso posible, la presente memoria se refiere a un procedimiento para la hidrogenación de aldehídos hasta los correspondientes alcoholes. Los aldehídos preferidos son mono- y disacáridos como glucosa, lactosa y xilosa. Los mono- y polisacáridos son hidrogenados hasta los correspondientes alcoholes de azúcar, por ejemplo se hidrogenan glucosa hasta sorbitol, lactosa hasta lactitol y xilosa hasta xilitol.

Por ejemplo en el documento DE-A 101 28 205 se divulgan mono- y disacáridos y condiciones adecuadas de hidrogenación, en las que en lugar del catalizador divulgado en el documento DE-A 101 28 205, se usa el catalizador de concha de acuerdo con la presente invención.

30 El procedimiento de hidrogenación puede ser ejecutado en fase líquida o en fase gaseosa. Preferiblemente el procedimiento de hidrogenación de acuerdo con la invención es ejecutado en fase líquida.

El procedimiento de hidrogenación puede ser ejecutado en ausencia de un solvente o agente diluyente o en presencia de un solvente o agente diluyente, es decir no es necesario ejecutar la hidrogenación en solución.

35 Como solvente o agente diluyente puede usarse todo solvente o agente diluyente. Como solventes o agentes diluyentes entran en consideración básicamente aquellos que logran disolver tan completamente como sea posible el compuesto orgánico que va a ser hidrogenado o se mezclan completamente con éste y que, bajo las condiciones de hidrogenación son inertes, es decir no son hidrogenados.

40 Son ejemplos de solventes adecuados los éteres cíclicos y acíclicos, por ejemplo tetrahidrofurano, dioxano, metilo tert.-butiléter, dimetoxietano, dimetoxipropano, dimetildietilenglicol, alcoholes alifáticos como metanol, etanol, n- o isopropanol, n-, 2-, iso- o tert.-butanol, ésteres de ácidos carboxílicos como metiléster de ácido acético, etiléster de ácido acético, propiléster de ácido acético o butiléster de ácido acético, así como eteralcoholes alifáticos como metoxipropanol y compuestos cicloalifáticos como ciclohexano, metilciclohexano y dimetilciclohexano.

45 La cantidad de solvente o agente diluyente usado no está limitada de manera particular y puede ser elegida libremente según se requiera, en la que sin embargo se prefieren aquellas cantidades que conducen a una solución al 3 a 70 % en peso del compuesto orgánico previsto para la hidrogenación. El uso de un agente diluyente es ventajoso, para evitar una generación de calor muy fuerte en el procedimiento de hidrogenación. Una generación muy fuerte de calor puede conducir a una desactivación del catalizador, y por ello es indeseada. Por ello, en el procedimiento de hidrogenación de acuerdo con la invención es sensato un meticuloso control de temperatura. A continuación se mencionan las temperaturas adecuadas de hidrogenación.

50 En el marco del presente procedimiento, para uso de un solvente se prefiere de modo particular el producto formado en la hidrogenación, por consiguiente preferiblemente se usa(n) como solvente el o los respectivo(s) compuesto(s) cicloalifático(s), dado el caso aparte de otros solventes o agentes diluyentes. En cada caso puede mezclarse una parte del producto formado en el procedimiento, con el compuesto aromático que va a ser hidrogenado. Con ello, en una forma de realización preferida de modo particular, en la hidrogenación de benceno se usa como solvente

ciclohexano. Para la hidrogenación de ftalatos, como solvente se usan preferiblemente los correspondientes ésteres de ácido dialquilociclohexanodicarboxílico.

5 Respecto al peso del compuesto orgánico previsto para la hidrogenación, se mezcla preferiblemente la cantidad de 1 a 30 veces, de modo particular preferiblemente la de 5 a 20 veces, en particular la de 5 a 10 veces de producto, como solvente o agente diluyente. En particular, la presente invención se refiere a una hidrogenación del tipo que está en discusión en esta memoria, en el que se hidrogena benceno en presencia del catalizador de acuerdo con la invención, hasta ciclohexano.

10 La verdadera hidrogenación ocurre usualmente de manera análoga a los procedimientos conocidos de hidrogenación, para la hidrogenación de compuestos orgánicos que exhiben grupos hidrogenables, preferiblemente para la hidrogenación de un grupo aromático carbocíclico hasta el correspondiente grupo alifático carbocíclico, como se describe en el estado de la técnica mencionado al principio. Para ello se pone en contacto el compuesto orgánico como fase líquida o fase gaseosa, preferiblemente como fase líquida, con el catalizador en presencia de hidrógeno. La fase líquida puede ser conducida a través de una suspensión de catalizador (modo de operación suspensión) o un lecho sólido de catalizador (modo de operación de lecho sólido).

15 La hidrogenación puede estar diseñada tanto de modo continuo como también discontinuo, en la que se prefiere la ejecución continua del procedimiento. Preferiblemente el procedimiento de acuerdo con la invención es ejecutado en reactores de escurrimiento o en modo de operación de inundación de acuerdo con el modo de operación de lecho sólido. Al respecto, el hidrógeno puede ser conducido sobre el catalizador, tanto en cocorriente con la solución del reactivo que va a ser hidrogenado, como también en contracorriente.

20 Los equipos adecuados para la ejecución de una hidrogenación de acuerdo con la hidrogenación en el lecho fluido del catalizador y en el lecho sólido de catalizador, son conocidos a partir del estado de la técnica, por ejemplo de Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, 4ª edición, volumen 13, pp. 135 y siguientes, así como de P. N. Rylander, "Hydrogenation and Dehydrogenation" en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5a edición en CD-ROM.

25 La hidrogenación puede ser ejecutada tanto a presión normal de hidrógeno, como también a elevada presión de hidrógeno, por ejemplo a una presión absoluta de hidrógeno de al menos 1,1 bar, preferiblemente al menos 2 bar. En general, la presión absoluta de hidrógeno no supera un valor de 325 bar y preferiblemente 300 bar. De modo particular preferiblemente la presión absoluta de hidrógeno está en el intervalo de 1,1 a 300 bar. La hidrogenación de benceno ocurre por ejemplo a una presión de hidrógeno de en general ≤ 50 bar, preferiblemente 10 bar a 45 bar, de modo particular preferiblemente 15 a 40 bar, con máxima preferencia 18 a 38 bar.

30 En el procedimiento, las temperaturas de reacción están en general en al menos 30°C y frecuentemente no se supera un valor de 250 °C. Preferiblemente el procedimiento de hidrogenación es ejecutado a temperaturas en el intervalo de 50 a 200 °C, de modo particular preferiblemente 70 a 180°C, y de modo muy particular preferiblemente en el intervalo de 80 a 160°C. La hidrogenación de benceno ocurre por ejemplo a temperaturas en el intervalo de en general 75°C a 170°C, preferiblemente 80°C a 160°C.

35 Como gases de reacción entran en consideración, aparte de hidrógeno, también gases que tienen hidrógeno, que no contienen venenos para el catalizador como monóxido de carbono o gases que tienen azufre como H₂S o COS, por ejemplo mezclas de hidrógeno con gases inertes como nitrógeno o gas de escape de reformador, que contienen usualmente todavía hidrocarburos volátiles. Preferiblemente se usa hidrógeno puro (pureza $\geq 99,9$ % en volumen, de modo particular $\geq 99,95$ % en volumen, en particular $\geq 99,99$ % en volumen).

40 Debido a la elevada actividad del catalizador, se requieren comparativamente pequeñas cantidades de catalizador, respecto al reactivo utilizado. De este modo, en el modo de operación en suspensión discontinua, preferiblemente se usa menos de 5 % molar, por ejemplo 0,2 % molar a 2 % molar metal activo, referido a 1 mol de reactivo. En la modificación en continuo del procedimiento de hidrogenación, usualmente se conduce sobre el catalizador el reactivo que va a ser hidrogenado con una carga de 0,05 a 3 kg/(l(catalizador)•h), en particular 0,15 a 2 kg/(l(catalizador)•h).

Procedimientos de operación preferidos de modo particular

45 En la hidrogenación de compuestos aromáticos, que comprende un contenido de regeneración, ocurre en general a una temperatura de 75°C a 170°C, preferiblemente 80°C a 160°C. La presión es en general ≤ 50 bar, preferiblemente 10 a 45 bar, de modo particular preferiblemente 15 a 40 bar, de modo muy particular preferiblemente 18 a 38 bar.

A modo de ejemplo, en el marco del presente procedimiento se hidrogena benceno a una presión de aproximadamente 20 bar hasta ciclohexano. Los ftalatos son hidrogenados a una presión de ≥ 10 bar hasta los

correspondientes derivados de ácido ciclohexanodicarboxílico. En particular se hidrogena diisonilftalato a una presión en el intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 250 bar, hasta diisonilciclohexanodicarboxilato.

5 La hidrogenación puede ser ejecutada en general en el modo de operación de suspensión o de lecho sólido, en la cual se prefiere una ejecución en el modo de operar de lecho sólido. De modo particular preferiblemente el procedimiento de hidrogenación es ejecutado con circulación de líquido, en el que el calor de hidrogenación es descargado mediante un intercambiador de calor, y puede ser usado. En una ejecución del procedimiento de hidrogenación, con circulación de líquido, la relación de admisión/circulación es de en general 1:5 a 1:40, preferiblemente de 1:10 a 1:30.

10 Para alcanzar un rendimiento completo, puede ocurrir una reacción posterior de la descarga de hidrogenación. Para ello puede conducirse la descarga de hidrogenación a continuación en el procedimiento de hidrogenación en fase gaseosa o en fase líquida, en paso directo, mediante un reactor corriente abajo. El reactor puede ser operado en modo de escurrimiento o inundado, en hidrogenaciones en fase líquida. El reactor desempacado con el catalizador de acuerdo con la invención o con otro conocido por los expertos.

15 Etapa de regeneración

En procedimientos de hidrogenación, en los cuales se usan los catalizadores presentados anteriormente, se observa una desactivación después de un cierto tiempo de servicio del catalizador. Un catalizador de rutenio así desactivado puede ser devuelto mediante purga al estado de la actividad original. La actividad es restaurada nuevamente hasta > 90 %, preferiblemente > 95 %, más preferiblemente > 98 %, en particular > 99 %, más preferiblemente > 99,5 % del valor original. La desactivación es atribuida a trazas o restos de agua adsorbida sobre el catalizador. De manera sorprendente esto es anulado mediante la purga con gas inerte. Con ello, el procedimiento de regeneración de acuerdo con la invención es denominado también como secado del catalizador o eliminación del agua de éste.

"Purgar" significa que el catalizador es puesto en contacto con gas inerte. Normalmente, con ello se conduce, mediante medidas de construcción conocidas por el experto, el gas inerte sobre el catalizador.

25 La purga con gas inerte es ejecutada a una temperatura de aproximadamente 10 a 350 °C, preferiblemente de aproximadamente 50 a 250 °C, de modo particular preferiblemente de aproximadamente 70 a 180 °C, con máxima preferencia de aproximadamente 80 a 130 °C.

La presión aplicada en la purga es de 0,5 a 5 bar, preferiblemente 0,8 a 2 bar, en particular 0,9 a 1,5 bar.

30 De acuerdo con la invención, el tratamiento del catalizador es ejecutado con gas inerte. Los gases inertes preferidos comprenden nitrógeno, dióxido de carbono, helio, argón, neón, kriptón, radón, xenón y mezclas de ellos. La máxima preferencia es por nitrógeno.

35 Según la invención, el procedimiento de acuerdo con la invención de regeneración es ejecutado en el mismo reactor en el que ha tenido lugar la hidrogenación, sin remoción del catalizador. De manera particularmente ventajosa, la purga del catalizador es ejecutada en el reactor, de acuerdo con la presente invención a temperaturas y presiones que son correspondientes o similares a la reacción de hidrogenación, mediante lo cual se tiene como resultado una sólo muy corta interrupción del proceso de reacción.

De acuerdo con la presente invención, la purga es ejecutada con gas inerte con una corriente volumétrica de 20 a 200 NI/h, preferiblemente con una corriente volumétrica de 50 a 200 NI/h por litro de catalizador.

40 La purga con gas inerte es ejecutada preferiblemente por un período de tiempo de 10 a 50 horas, de modo particular preferiblemente de 10 a 20 horas. A modo de ejemplo, el tiempo calculado de secado del lecho de catalizador de una instalación de producción de ciclohexano a escala técnica con una humedad asumida de 2 o 5 % en peso, es de aproximadamente 18 o 30 horas. La purga puede ser ejecutada en el procedimiento de acuerdo con la invención, tanto en dirección hacia abajo (*down-flow*) como también en dirección hacia arriba (*up-flow*).

45 Es objetivo de la presente invención un procedimiento integrado para la hidrogenación de un hidrocarburo aromático, en presencia de un catalizador de rutenio de acuerdo con la reivindicación 1.

Preferiblemente, el hidrógeno usado de acuerdo con la invención no contiene venenos que deterioran el catalizador, como por ejemplo CO. A modo de ejemplo, pueden usarse gases de reformador. Preferiblemente, como gas de hidrogenación se usa hidrógeno puro.

50 El procedimiento es adecuado además para el secado de catalizadores que han absorbido agua durante diferentes procedimientos, como espera o almacenamiento.

La invención debería ser ilustrada en más detalle, mediante los siguientes ejemplos:

Ejemplos

Ejemplo de preparación del catalizador de rutenio

5 Se empapó con una solución acuosa de nitrato de rutenio (III), un soporte meso-/macroporoso de óxido de aluminio en forma de esferas de 3 a 5 mm con un volumen total de 0,44 cm³/g, en el que 0,09 cm³/g (20% del volumen total de poros) está formado por poros con un diámetro en el intervalo de 50 nm a 10.000 nm y 0,35 cm³/g (80% del volumen total de poros) está formado por poros con un diámetro en el intervalo de 2 nm a 50 nm, un promedio de diámetro de poro en el intervalo de 11 nm y una superficie de 286 m²/g. El volumen de solución absorbido durante el empapamiento correspondió al respecto a aproximadamente el volumen de poro del soporte usado. A continuación se secó a 120 °C el vehículo empapado con la solución de nitrato de rutenio (III) y se activó (redujo) a 200°C en la corriente de hidrógeno. El catalizador ácido preparado contenía 0,5 % en peso de rutenio, referido al peso del catalizador. La superficie de rutenio fue de 0,72 m²/g, la relación de rutenio a superficie de vehículo estuvo en 0,0027.

Ejemplo 1 Investigaciones de sorción

15 Mediante mediciones de sorción de vapor de agua sobre el catalizador preparado como se describió anteriormente (0,5 % Ru/ γ -Al₂O₃), se determinó la afinidad del catalizador por el agua.

Se mostró que el catalizador ya a bajas presiones relativas de vapor de 30%, sorbía una cantidad de agua de 5%. En caso que en el reactor o en los materiales de carga esté presente agua también sólo en trazas, esta agua puede ser sorbida en el catalizador.

20 Ejemplo 2 Ensayo de tiempo de vida en la hidrogenación de benceno

En una instalación para la fabricación de ciclohexano usando un catalizador de rutenio/aluminio con 0,5 % de Ru sobre un soporte de γ -Al₂O₃ se observa en la corriente de producto una declinación constante de la actividad del catalizador y un creciente contenido de benceno. Otro seguimiento de la reacción muestra que durante una prueba de vida útil del catalizador en la hidrogenación de benceno, el contenido residual de benceno después del reactor principal en un periodo de aproximadamente 3.400 h subió de unos pocos cientos de ppm a algunos miles de ppm. Un cálculo da como resultado que por alimentación de 16.620 kg/h benceno con un contenido de agua de 30 a 50 ppm, se incorporaron 0,8 kg de agua por hora en la instalación. Allí ingresan aun otros 3,5 kg/h de agua, que provienen del hidrógeno gaseoso.

30 Por desconexión de la instalación en 3.394 horas de operación, la instalación operó con un contenido residual de benceno de 0,2 % para una carga de 0,6 g _{benceno} /ml _{cat}·h. Durante la desconexión, se comprimió la instalación a una temperatura de 70 a 100°C con nitrógeno y entonces se redujo la presión. Después de la detención, la instalación entregó un contenido residual de benceno de 0,01 % a 0,04 % para una carga de 0,6 g _{benceno} /ml _{cat}·h.

Este efecto observado del secado del catalizador fue verificado nuevamente después 7.288 horas de operación. Para una carga de 0,9 g _{benceno} /ml _{cat}·h el contenido residual de benceno al final de la instalación estuvo en 0,2% y aumentó incluso a 0,56%. Después de parar la instalación, se secó el catalizador en un periodo de 34 h a 110°C con 100 NI/h de nitrógeno. Después de iniciar la instalación con una carga de 0,6 g _{benceno} /ml _{cat}·h el contenido residual de benceno estuvo en 0,03 % a 0,07 %, lo cual puede ser atribuido a una clara elevación de la actividad del catalizador por el secado.

40 En ambos casos, el secado del catalizador condujo a una actividad significativamente más alta del catalizador, que está cerca o es igual a la actividad original del catalizador.

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

Para simular la influencia del agua en la hidrogenación de benceno con un catalizador de rutenio, se ejecutaron series de ensayos en ensayos de autoclaves, antes y después de la saturación con agua del catalizador, así como después del secado del catalizador. En el recipiente a presión se colocó una solución al 5 % de benceno en ciclohexano con el catalizador de rutenio, se calentó a la temperatura de reacción de 100 °C y se hizo seguimiento al curso de la reacción a 32 bar de presión de hidrógeno, mediante toma regular de muestras. Las muestras fueron analizadas a continuación mediante cromatografía de gases.

50 Se ejecutaron 23 ensayos de hidrogenación, a continuación se colocó el catalizador en el agua. Después se ejecutaron otros 13 ensayos de hidrogenación. El catalizador mostró una actividad claramente menor, aunque casi constante. Después del secado del catalizador en la corriente de nitrógeno a 100°C, en un tubo de reacción se ejecutaron otros 5 ensayos; el catalizador mostró una actividad de hidrogenación similar a la de antes de las

saturación con agua.

Los ensayos prueban que después del contacto con agua, se reduce significativamente la actividad del catalizador usado de rutenio /óxido de aluminio, pero el catalizador puede ser reactivado nuevamente mediante secado en la corriente de nitrógeno y pueden reconstruirse la actividad inicial casi completamente.

5

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento integrado para la hidrogenación de sustancias que contienen grupos hidrogenables, que comprende las siguientes etapas:
 - a) suministro de una sustancia que va a ser hidrogenada y un catalizador de rutenio,
 - 5 b) hidrogenación de la sustancia en fase líquida o fase gaseosa, en ausencia o presencia de un solvente o agente diluyente, mediante contacto con hidrógeno, en presencia del catalizador de rutenio, hasta que el catalizador exhibe una reducida actividad de hidrogenación,
 - c) regeneración del catalizador, que consiste en la purga con gas inerte, en la que el agua es retirada del catalizador, hasta alcanzar la actividad original o una parte de la actividad original, y
 - 10 d) dado el caso repetición de las etapas a) a c), en las que c) es ejecutada sin remoción del catalizador.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la purga es ejecutada con un gas inerte a una temperatura de 10 a 350 ° C.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la purga es ejecutada a una presión de 0,5 a 5 bar.
- 15 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el gas inerte es elegido de entre nitrógeno, dióxido de carbono, helio, argón, neón y mezclas de ellos.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la purga es ejecutada con gas inerte con una corriente volumétrica de 20 a 200 NI/h, por litro de catalizador.
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la purga con gas inerte es ejecutada en un intervalo de tiempo de 10 a 50 horas.
- 20 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la etapa de regeneración es ejecutada hasta que se alcanza una actividad de > 90 % del valor original.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el catalizador de rutenio es adecuado para la hidrogenación de compuestos aromáticos.
- 25 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el catalizador de rutenio es elegido de entre los siguientes grupos:
 - a) catalizador que como metal activo contiene rutenio solo o junto con por lo menos un metal de los grupos I, VII u VIII secundarios del Sistema Periódico en una cantidad de 0,01 a 30 % en peso, referida a la totalidad del peso del catalizador, aplicado sobre un vehículo, y en el que 10 a 50 % del volumen de poro del soporte está formado por macroporos con un diámetro de poro en el intervalo de 50 nm a 10.000 nm y 50 a 90 % del volumen de poro de soporte está formado por mesoporos con un diámetro de poro en el intervalo de 2 a 50 nm, en el que la suma de los volúmenes de poros totaliza 100 %, y
 - 30 b) catalizador de concha que como metal activo contiene rutenio solo o junto con por lo menos otro metal de los grupos IB, VIIB o VIII secundarios del Sistema Periódico de Elementos (versión CAS), aplicado sobre un soporte que contiene dióxido de silicio como material de soporte, caracterizado porque la cantidad del metal activo es < 1 % en peso, referida a la totalidad del peso del catalizador, y por lo menos 60 % en peso del metal activo está presente en la concha del catalizador hasta una profundidad de penetración de 200 µm, determinado mediante SEM-EPMA (EDXS).
10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque el catalizador es catalizador a) y el por lo menos un metal de los grupos I, VII, u VIII secundarios del Sistema Periódico es platino, cobre, renio, cobalto, níquel o una mezcla de dos o más de ellos.
- 40 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque el catalizador es catalizador b) y el por lo menos un metal de los grupos I, VII, u VIII secundarios del Sistema Periódico es platino, rodio, paladio, iridio, cobalto, níquel o una mezcla de dos o más de ellos o es cobre y/o renio.
- 45 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque el catalizador es catalizador a) y el soporte es carbón activado, carburo de silicio, óxido de aluminio, óxido de titanio, óxido de circonio, óxido de magnesio, óxido de zinc o una mezcla de dos o más de ellos.

13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque el catalizador es catalizador b) y el material de soporte consiste en al menos 90 % en peso de dióxido amorfo de silicio, en el que el restante 10 % en peso del material de soporte puede ser también otro material de óxido.

5 14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque reacciona benceno hasta ciclohexano o diisonilftalato hasta diisonilciclohexano-dicarboxilato.

15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque la sustancia que va a ser hidrogenada es un compuesto aromático.