

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
16. Juni 2011 (16.06.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2011/069933 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
**B01J 23/96** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/068911

(22) Internationales Anmeldedatum:  
6. Dezember 2010 (06.12.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
09178939.6 11. Dezember 2009 (11.12.2009) EP

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MIRK, Daniela** [DE/DE]; Lindenweg 18, 67346 Speyer (DE). **SCHAPPERT, Christoph** [DE/DE]; Adlerstr.1, 67373 Dudenhofen (DE). **STABEL, Uwe** [DE/DE]; Pappelstr. 31, 67166 Otterstadt (DE). **GAFFRON, Eberhardt** [DE/DE]; Erste Neugasse 38, 68623 Lampertheim (DE). **PROCHAZKA, Roman** [CZ/DE]; Meerwiesenstr. 54, 68163 Mannheim (DE).

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

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

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

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)



WO 2011/069933 A2

(54) Title: METHOD FOR REGENERATING A SUPPORTED HYDROGENATION CATALYST CONTAINING RUTHENIUM

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR REGENERIERUNG EINES RUTHENIUM-HALTIGEN GETRÄGERTEN HYDRIERKATALYSATORS

(57) Abstract: The invention relates to a method for regenerating a supported hydrogenation catalyst containing ruthenium, wherein the catalyst is treated with steam and subsequently dried. The invention further relates to an integrated method for hydrogenating benzene to form cyclohexane in the presence of a supported catalyst containing ruthenium, comprising the catalyst regeneration steps in addition to the hydrogenation step.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Regenerierung eines Ruthenium-haltigen geträgerten Hydrierkatalysators, wobei der Katalysator mit Wasserdampf behandelt und danach getrocknet wird. Integriertes Verfahren zur Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan in Gegenwart eines Ruthenium-haltigen geträgerten Katalysators, umfassend neben dem Hydrierschritt die Katalysator-Regenerierungsschritte.

Verfahren zur Regenerierung eines Ruthenium-haltigen geträgerten Hydrierkatalysators

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Regenerierung eines Ruthenium-haltigen geträgerten Hydrierkatalysators.

10 Der Erhalt der Katalysatoraktivität über einen möglichst langen Zeitraum ist für industrielle Prozesse von großer wirtschaftlicher Bedeutung.

15 Üblicherweise wird ein Nachlassen der katalytischen Aktivität durch verschiedene physikalische und chemische Effekte auf den Katalysator hervorgerufen, zum Beispiel durch Blockieren der katalytisch aktiven Zentren beziehungsweise durch Verlust katalytisch aktiver Zentren durch thermische, mechanische oder chemische Prozesse. Beispielsweise kann eine Katalysatordeaktivierung oder allgemein Alterung durch Sintern der katalytisch aktiven Zentren, durch Verlust von (Edel-)Metall, durch Ablagerungen oder durch Vergiftung der aktiven Zentren verursacht werden. Die Mechanismen der Alterung/Deaktivierung sind vielfältig.

20

Herkömmlicherweise muss der deaktivierte Katalysator zur Regenerierung aus dem Reaktor entfernt werden. Danach liegt der Reaktor still, oder der Betrieb wird nach Einbau eines anderen Katalysators oder Umschalten auf einen bereits installierten weiteren Katalysator wieder aufgenommen. Dies führt in jedem Fall zu signifikanten Kosten. 25 In den Patenten US 3,851,004 (Union Carbide Corp.) und US 2,757,128 (Esso Res. & Eng. Comp.) sind Verfahren zur Hydrierung von u. a. Olefinen in Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterialien, sowie die Regenerierung der Katalysatoren mittels Wasserstoff offenbart.

30 Die DE 196 34 880 A1 (Intevap S.A.) offenbart ein Verfahren zum gleichzeitigen selektiven Hydrieren von Diolefinen und Nitrilen aus einem Kohlenwasserstoff-Ausgangsmaterial. Bei diesem Verfahren wird der Katalysator, nachdem dessen Diolefin-Hydrierungsaktivität auf weniger als 50 % der anfänglichen Aktivität gesunken ist, mit einem Inertgas zum Entfernen von Spuren des Kohlenwasserstoffs aus dem Katalysator und zum Schaffen eines gespülten Katalysators durchspült und in einem anschließenden Regenerierungsschritt mit Wasserstoff durchspült. Hierbei wird ein regenerierter Katalysator erzeugt, dessen Diolefin-Hydrierungsaktivität wieder mindestens 80 % des anfänglichen Wertes aufweist.

40 JP 2008 238043 A betrifft die Regenerierung eines Reforming-Katalysators mittels Wasserdampf bei Temperaturen  $\geq 400$  °C.

WO 08/015103 A2 und WO 08/015170 A2 (beide BASF AG) beziehen sich auf Verfahren zur Regenerierung eines zur Hydrierung geeigneten Ru-Katalysators, umfassend das Spülen des Katalysators mit Inertgas in einem Regenerierungsschritt bis zum Erreichen der ursprünglichen Aktivität oder eines Teils der ursprünglichen Aktivität.

5

Bei der Hydrierung von Benzol unter Verwendung der beschriebenen Rutheniumkatalysatoren ist ebenfalls eine Deaktivierung zu beobachten.

Die zugrundeliegende Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Verfahren zum Regenerieren eines Ruthenium-haltigen Hydrierkatalysators, besonders eines bei Hydrierung von Benzol eingesetzten Rutheniumkatalysators, zur Verfügung zu stellen. Dieses soll apparativ einfach zu realisieren und in der Durchführung kostengünstig sein. Insbesondere soll sich damit eine mehrfache und vollständige Regenerierung des Katalysators erreichen lassen.

15

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Regenerierung eines Ruthenium-haltigen geträgerten Hydrierkatalysators gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass der Katalysator mit Wasserdampf behandelt und danach getrocknet wird.

Durch diese Reaktivierung werden einerseits höhere Umsätze bedingt durch eine erhöhte Katalysatoraktivität erzielt, andererseits werden durch das erfindungsgemäße Verfahren die Katalysatorstandzeiten im Produktionsbetrieb deutlich verlängert.

Die BET-Oberfläche (DIN ISO 9277) des Hydrierkatalysators (frisch, vor seinem Einsatz zur Hydrierung) beträgt bevorzugt im Bereich von 100 bis 250 m<sup>2</sup>/g, besonders im Bereich von 120 bis 230 m<sup>2</sup>/g.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zur Regenerierung von Ru-Katalysatoren, die in den Patentanmeldungen EP 814 098 A2, WO 00/63142 A1 (EP 1 169 285 A1), WO 06/136541 A2 (DE 102 005 029 200 A) und WO 02/100537 A2 (alle BASF AG) beschrieben sind und in den dort offenbarten Verfahren eingesetzt werden. Diese Katalysatoren und Verfahren sind nachstehend aufgeführt.

30

Im vorliegenden Dokument werden die Gruppen des Periodensystems in der CAS-Notation bezeichnet.

35

1.) EP 814 098 A2

Die nachfolgend beschriebenen Katalysatoren werden in der vorliegenden Anmeldung als "Katalysatorvariante I" bezeichnet werden.

40

Als Aktivmetall können prinzipiell alle Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems eingesetzt werden. Vorzugsweise werden als Aktivmetalle Platin, Rhodium, Palladium,

Kobalt, Nickel oder Ruthenium oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon eingesetzt, wobei insbesondere Ruthenium als Aktivmetall verwendet wird.

Die Begriffe "Makroporen" und "Mesoporen" werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung so verwendet, wie sie in Pure & Appl. Chem., Vol. 46, S. 79 (1976) definiert sind, nämlich als Poren, deren Durchmesser oberhalb von 50 nm (Makroporen) oder deren Durchmesser zwischen 2 nm und 50 nm liegt (Mesoporen). „Mikroporen“ sind ebenfalls entsprechend der obigen Literatur definiert und bezeichnen Poren mit einem Durchmesser von < 2 nm.

10

Der Gehalt des Aktivmetalls beträgt im Allgemeinen ungefähr 0,01 bis ungefähr 30 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 0,01 bis ungefähr 5 Gew.-% und insbesondere ungefähr 0,1 bis ungefähr 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des verwendeten Katalysators.

15

Die Metalloberfläche auf der Katalysatorvariante I beträgt dabei insgesamt vorzugsweise ungefähr 0,01 bis ungefähr 10 m<sup>2</sup>/g, weiter bevorzugt ungefähr 0,05 bis ungefähr 5 m<sup>2</sup>/g und insbesondere ungefähr 0,05 bis ungefähr 3 m<sup>2</sup>/g des Katalysators.

Die Metalloberfläche wird mittels der von J. Lemaitre et al. in "Characterization of Heterogeneous Catalysts", Hrsg. Francis Delannay, Marcel Dekker, New York 1984, S. 310 - 324, beschriebenen Chemisorptionsverfahren bestimmt.

20

In der Katalysatorvariante I beträgt das Verhältnis der Oberflächen des/der Aktivmetalls/-metalle und des Katalysatorträgers vorzugsweise weniger als ungefähr 0,05, wobei der untere Grenzwert bei ungefähr 0,0005 liegt.

25

Die Katalysatorvariante I umfasst ein Trägermaterial, das makroporös ist und einen mittleren Porendurchmesser von mindestens ungefähr 50 nm, vorzugsweise mindestens ungefähr 100 nm, insbesondere mindestens ungefähr 500 nm aufweist und dessen Oberfläche nach BET bei höchstens ungefähr 30 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise höchstens ungefähr 15 m<sup>2</sup>/g, weiter bevorzugt höchstens ungefähr 10 m<sup>2</sup>/g, insbesondere höchstens ungefähr 5 m<sup>2</sup>/g und weiter bevorzugt höchstens ungefähr 3 m<sup>2</sup>/g liegt. Der mittlere Porendurchmesser des Trägers beträgt vorzugsweise ungefähr 100 nm bis ungefähr 200 µm, weiter bevorzugt ungefähr 500 nm bis ungefähr 50 µm. Die Oberfläche nach BET des Trägers beträgt vorzugsweise ungefähr 0,2 bis ungefähr 15 m<sup>2</sup>/g, weiter bevorzugt ungefähr 0,5 bis ungefähr 10 m<sup>2</sup>/g, insbesondere ungefähr 0,5 bis ungefähr 5 m<sup>2</sup>/g und weiter bevorzugt ungefähr 0,5 bis ungefähr 3 m<sup>2</sup>/g.

30

35

Die Oberfläche des Trägers wird bestimmt nach dem BET-Verfahren durch N<sub>2</sub>-Adsorption, insbesondere nach DIN ISO 9277. Die Bestimmung des mittleren Porendurchmesser und der Porengrößenverteilung erfolgt durch Hg- porosimetrie, insbesondere nach DIN 66133.

40

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

- 5 Weiter bevorzugt ist ein Träger mit einer Oberfläche von 1,75 m<sup>2</sup>/g, der diese bimodale Verteilung des Porendurchmessers aufweist. Das Porenvolumen dieses bevorzugten Trägers beträgt vorzugsweise etwa 0,53 ml/g.

- 10 Als makroporöses Trägermaterial verwendbar sind beispielsweise Makroporen aufweisende Aktivkohle, Siliziumcarbid, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Titandioxid, Zirkonoxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid oder Gemische aus zwei oder mehr davon, wobei Aluminiumoxid und Zirkonoxid vorzugsweise verwendet werden.

- 15 Entsprechende Katalysatorträger bzw. Verfahren zu deren Herstellung sind z. B. offenbart in den folgenden Dokumenten:

- 20 Fundamentals of Industrial Catalytic Processes, R. J. Farrauto, C. H. Bartholomew, First Edition 1997, Seiten 16, 17, 57 bis 62, 88 bis 91, 110 bis 111; Oberlander, R. K., 1984 Aluminas for Catalysts, in Applied Industrial Catalysis, D. E. Leach, Academic Press, Vol. 3, Kapitel 4; US 3,245,919; WO 93/04774 A; EP 0 243 894 A; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed., Vol. A1, p. 588 bis 590; VCH 1985.

#### 2.) WO 00/63142 A1 (EP 1 169 285 A1)

- 25 Die nachfolgend beschriebenen Katalysatoren werden in der vorliegenden Anmeldung als "Katalysatorvariante II" bezeichnet werden. Von dieser Variante II existieren verschiedene Untervarianten.

#### Untervariante 1

- 30 Dieser Katalysator entspricht demjenigen, der vorstehend unter EP 0 814 098 A2 beschrieben wurde.

- 35 Es wird weiterhin beschrieben die erfindungsgemäß einsetzbare Untervariante 1a, die eine bevorzugte Ausführungsform der Untervariante 1 darstellt. Die verwendbaren Trägermaterialien sind solche, die makroporös sind und einen mittleren Porendurchmesser von mindestens 0,1 µm, vorzugsweise mindestens 0,5 µm, und eine Oberfläche von höchstens 15 m<sup>2</sup>/g aufweisen, vorzugsweise höchstens 10 m<sup>2</sup>/g, besonders bevorzugt höchstens 5 m<sup>2</sup>/g, insbesondere höchstens 3 m<sup>2</sup>/g aufweisen. Bevorzugt liegt der mittlere Porendurchmesser des dort verwendeten Trägers in einem Bereich von 0,1 bis 200 µm, insbesondere von 0,5 bis 50 µm. Bevorzugt beträgt die Oberfläche des Trägers 0,2 bis 15 m<sup>2</sup>/g, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 m<sup>2</sup>/g, insbesondere 0,5 bis 5 m<sup>2</sup>/g, speziell 0,5 bis 3 m<sup>2</sup>/g des Trägers. Auch dieser Katalysator weist bzgl. der Porendurchmesserverteilung

die bereits oben beschriebene Bimodalität mit den analogen Verteilungen und das entsprechend bevorzugte Porenvolumen auf.

#### Untervariante 2

- 5 Die Untervariante 2 enthält ein oder mehrere Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems als Aktivkomponente(n) auf einem Träger, wie hierin definiert. Bevorzugt wird Ruthenium als Aktivkomponente verwendet.

- 10 Die Metalloberfläche auf dem Katalysator beträgt insgesamt vorzugsweise 0,01 bis 10 m<sup>2</sup>/g, besonders bevorzugt 0,05 bis 5 m<sup>2</sup>/g und weiter bevorzugt 0,05 bis 3 m<sup>2</sup>/g des Katalysators. Die Metalloberfläche wurde durch das Chemisorptionsverfahren gemessen, wie es in J. Lemaitre et al., "Characterization of Heterogeneous Catalysts", Hrsg. Francis Delaney, Marcel Dekker, New York (1984), S. 310 - 324, beschrieben ist.

- 15 In der Untervariante 2 beträgt das Verhältnis der Oberflächen des mindestens einen Aktivmetalls und des Katalysatorträgers weniger als ungefähr 0,3, vorzugsweise weniger als ungefähr 0,1 und insbesondere ungefähr 0,05 oder weniger, wobei der untere Grenzwert bei ungefähr 0,0005 liegt.

- 20 Die bei der Untervariante 2 verwendbaren Trägermaterialien besitzen Makroporen und Mesoporen.

- 25 Dabei weisen die verwendbaren Träger eine Porenverteilung auf, dergemäß ungefähr 5 bis ungefähr 50 %, vorzugsweise ungefähr 10 bis ungefähr 45 %, weiter bevorzugt ungefähr 10 bis ungefähr 30 % und insbesondere ungefähr 15 bis ungefähr 25 % des Porenvolumens von Makroporen mit Porendurchmessern im Bereich von ungefähr 50 nm bis ungefähr 10.000 nm und ungefähr 50 bis ungefähr 95 %, vorzugsweise ungefähr 55 bis ungefähr 90 %, weiter bevorzugt ungefähr 70 bis ungefähr 90 % und insbesondere ungefähr 75 bis ungefähr 85 % des Porenvolumens von Mesoporen mit einem Porendurchmesser von ungefähr 2 bis ungefähr 50 nm gebildet werden, wobei sich jeweils die Summe der Anteile der Porenvolumina zu 100 % addiert.

- 30 Das Gesamtporenvolumen der verwendeten Träger beträgt ungefähr 0,05 bis 1,5 cm<sup>3</sup>/g, vorzugsweise 0,1 bis 1,2 cm<sup>3</sup>/g und insbesondere ungefähr 0,3 bis 1,0 cm<sup>3</sup>/g. Der mittlere Porendurchmesser der erfindungsgemäß verwendeten Träger beträgt ungefähr 5 bis 20 nm, vorzugsweise ungefähr 8 bis ungefähr 15 nm und insbesondere ungefähr 9 bis ungefähr 12 nm.

- 40 Vorzugsweise beträgt die Oberfläche des Trägers ungefähr 50 bis ungefähr 500 m<sup>2</sup>/g, weiter bevorzugt ungefähr 200 bis ungefähr 350 m<sup>2</sup>/g und insbesondere ungefähr 250 bis ungefähr 300 m<sup>2</sup>/g des Trägers.

Die Oberfläche des Trägers wird nach dem BET-Verfahren durch N<sub>2</sub>-Adsorption, insbesondere nach DIN ISO 9277, bestimmt. Die Bestimmung des mittleren Porendurchmessers und der Größenverteilung erfolgt durch Hg-Porosimetrie, insbesondere nach DIN 66133.

5

Obwohl prinzipiell alle bei der Katalysatorherstellung bekannten Trägermaterialien, d.h. die die oben definierte Porengrößenverteilung aufweisen, eingesetzt werden können, werden vorzugsweise Aktivkohle, Siliziumcarbid, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid oder deren Gemische, weiter bevorzugt Aluminiumoxid und Zirkoniumdioxid, eingesetzt.

10

3.) WO 06/136541 A2 (DE 102 005 029 200 A)

Die nachfolgend beschriebenen Katalysatoren werden in der vorliegenden Anmeldung als "Katalysatorvariante III" oder auch "Schalenkatalysator" bezeichnet werden.

15

Gegenstand ist ein Schalenkatalysator enthaltend als Aktivmetall Ruthenium alleine oder zusammen mit mindestens einem weiteren Metall der Nebengruppen IB, VIIB oder VIII des Periodensystems der Elemente (CAS-Notation), aufgebracht auf einen Träger enthaltend Siliziumdioxid als Trägermaterial.

20

Dieser Schalenkatalysator ist dann dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des Aktivmetalls < 1 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,25 bis 0,35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, beträgt und mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 80 Gew.-% des Aktivmetalls, bezogen auf die Gesamtmenge des Aktivmetalls, in der Schale des Katalysators bis zu einer Eindringtiefe von 200 µm vorliegen. Die vorstehend genannten Daten werden mittels SEM (scanning electron microscopy) EPMA (electron probe microanalysis) - EDXS (energy dispersive X-ray spectroscopy) ermittelt und stellen gemittelte Werte dar. Weitere Informationen bezüglich den vorstehend genannten Messverfahren und Techniken sind zum Beispiel „Spectroscopy in Catalysis“ von J.W. Niemantsverdriet, VCH, 1995 offen-

25

30

bart.

Der Schalenkatalysator zeichnet sich dadurch aus, dass die überwiegende Menge des Aktivmetalls in der Schale bis zu einer Eindringtiefe von 200 µm, also nahe der Oberfläche des Schalenkatalysators vorliegt. Dagegen liegt im Inneren (Kern) des Katalysators keine oder nur eine sehr geringe Menge des Aktivmetalls vor. Diese Katalysatorvariante III weist - trotz der geringen Menge an Aktivmetall - eine sehr hohe Aktivität bei der Hydrierung von organischen Verbindungen, die hydrierbare Gruppen enthalten, insbesondere bei der Hydrierung von carbocyclischen aromatischen Gruppen, bei sehr guten Selektivitäten, auf. Insbesondere nimmt die Aktivität der Katalysatorvariante III über einen langen Hydrierzeitraum nicht ab.

35

40

Ganz besonders bevorzugt ist ein Schalenkatalysator, in dem kein Aktivmetall im Inneren des Katalysators nachgewiesen werden kann, d.h. Aktivmetall liegt nur in der äußersten Schale, zum Beispiel in einer Zone bis zu einer Eindringtiefe von 100 bis 200  $\mu\text{m}$ , vor.

5

Der Schalenkatalysator zeichnet sich in einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform dadurch aus, dass im (FEG)-TEM (Field Emission Gun -Transmission Electron Microscopy) mit EDXS nur in den äußersten 200  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 100  $\mu\text{m}$ , ganz besonders bevorzugt 50  $\mu\text{m}$  (Eindringtiefe) Aktivmetallteilchen nachgewiesen werden können. Teilchen kleiner 1 nm können nicht nachgewiesen werden.

10

Als Aktivmetall kann Ruthenium alleine oder zusammen mit mindestens einem weiteren Metall der Nebengruppen IB, VIIB oder VIII des Periodensystems der Elemente (CAS-Notation) eingesetzt werden. Neben Ruthenium geeignete weitere Aktivmetalle sind z.B. Platin, Rhodium, Palladium, Iridium, Kobalt oder Nickel oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon. Unter den ebenfalls verwendbaren Metallen der Nebengruppen IB und/oder VIIB des Periodensystems der Elemente sind z.B. Kupfer und/oder Rhenium geeignet. Bevorzugt wird Ruthenium alleine als Aktivmetall oder zusammen mit Platin oder Iridium in dem Schalenkatalysator eingesetzt; ganz besonders bevorzugt wird Ruthenium alleine als Aktivmetall eingesetzt.

15

20

Der Schalenkatalysator zeigt die vorstehend erwähnte sehr hohe Aktivität bei einer geringen Beladung mit Aktivmetall, die  $< 1$  Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, beträgt. Bevorzugt beträgt die Menge des Aktivmetalls in dem Schalenkatalysator 0,1 bis 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,25 bis 0,35 Gew.-%. Die Eindringtiefe des Aktivmetalls in das Trägermaterial ist von der Beladung der Katalysatorvariante III mit Aktivmetall abhängig. Bereits bei einer Beladung der Katalysatorvariante III mit 1 Gew.-% oder mehr, z.B. bei einer Beladung mit 1,5 Gew.-%, ist im Inneren des Katalysators, d.h. in einer Eindringtiefe von 300 bis 1000  $\mu\text{m}$  eine wesentliche Menge Aktivmetall vorhanden, die die Aktivität des Hydrierkatalysators, insbesondere die Aktivität über einen langen Hydrierzeitraum, beeinträchtigt, insbesondere bei schnellen Reaktionen, wobei Wasserstoffmangel im Inneren des Katalysators (Kern) auftreten kann.

25

30

35

40

Es liegen in dem Schalenkatalysator mindestens 60 Gew.-% des Aktivmetalls, bezogen auf die Gesamtmenge des Aktivmetalls, in der Schale des Katalysators bis zu einer Eindringtiefe von 200  $\mu\text{m}$  vor. Bevorzugt liegen in dem Schalenkatalysator mindestens 80 Gew.-% des Aktivmetalls, bezogen auf die Gesamtmenge des Aktivmetalls, in der Schale des Katalysators bis zu einer Eindringtiefe von 200  $\mu\text{m}$  vor. Ganz besonders bevorzugt ist ein Schalenkatalysator, in dem kein Aktivmetall im Inneren des Katalysators nachgewiesen werden kann, d.h. Aktivmetall liegt nur in der äußersten Schale, zum Beispiel in einer Zone bis zu einer Eindringtiefe von 100 bis 200  $\mu\text{m}$ , vor. In einer



weiteren bevorzugten Ausführungsform liegen 60 Gew.-%, bevorzugt 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Aktivmetalls, in der Schale des Katalysators bis zu einer Eindringtiefe von 150  $\mu\text{m}$  vor. Die vorstehend genannten Daten werden mittels SEM (scanning electron microscopy) EPMA (electron probe microanalysis) - EDXS (energy dispersive X-ray spectroscopy) ermittelt und stellen gemittelte Werte dar. Zur Ermittlung der Eindringtiefe der Aktivmetallteilchen werden mehrere Katalysatorpartikel (z.B. 3, 4 oder 5) quer zur Strangachse (wenn der Katalysator in Form von Strängen vorliegt) angeschliffen. Mittels Linescans werden dann die Profile der Aktivmetall/Si Konzentrationsverhältnisse erfasst. Auf jeder Messlinie werden mehrere zum Beispiel 15 bis 20 Messpunkte in gleichen Abständen gemessen; die Messfleckengröße beträgt circa  $10\ \mu\text{m} \cdot 10\ \mu\text{m}$ . Nach Integration der Aktivmetallmenge über die Tiefe kann die Häufigkeit des Aktivmetalls in einer Zone bestimmt werden.

Ganz besonders bevorzugt beträgt die Menge des Aktivmetalls, bezogen auf das Konzentrationsverhältnis von Aktivmetall zu Si, an der Oberfläche des Schalenkatalysators, 2 bis 25 %, bevorzugt 4 bis 10 %, besonders bevorzugt 4 bis 6 %, ermittelt mittels SEM EPMA - EDXS. Die Oberflächenanalyse erfolgt mittels Bereichsanalysen von Bereichen von  $800\ \mu\text{m} \times 2000\ \mu\text{m}$  und mit einer Informationstiefe von circa  $2\ \mu\text{m}$ . Die Elementzusammensetzung wird in Gew. % (normiert auf 100 %) bestimmt. Das mittlere Konzentrationsverhältnis (Aktivmetall/Si) wird über 10 Messbereiche gemittelt.

Unter der Oberfläche des Schalenkatalysators ist die äußere Schale des Katalysators bis zu einer Eindringtiefe von circa  $2\ \mu\text{m}$  zu verstehen. Diese Eindringtiefe entspricht der Informationstiefe bei der vorstehend erwähnten Oberflächenanalyse.

Ganz besonders bevorzugt ist ein Schalenkatalysator, worin die Menge des Aktivmetalls, bezogen auf das Gewichtsverhältnis von Aktivmetall zu Si (Gew./Gew. in %), an der Oberfläche des Schalenkatalysators 4 bis 6 % beträgt, in einer Eindringtiefe von  $50\ \mu\text{m}$  1,5 bis 3 % und im Bereich von 50 bis  $150\ \mu\text{m}$  Eindringtiefe 0,5 bis 2 %, ermittelt mittels SEM EPMA (EDXS), beträgt. Die genannten Werte stellen gemittelte Werte dar.

Des Weiteren nimmt die Größe der Aktivmetallteilchen bevorzugt mit zunehmender Eindringtiefe ab, ermittelt mittels (FEG)-TEM-Analyse.

Das Aktivmetall liegt in dem Schalenkatalysator bevorzugt teilweise oder vollständig kristallin vor. In bevorzugten Fällen kann in der Schale des Schalenkatalysators mittels SAD (Selected Area Diffraction) oder XRD (X-Ray Diffraction) feinstkristallines Aktivmetall nachgewiesen werden.

Der Schalenkatalysator kann zusätzlich Erdalkalimetallionen ( $M^{2+}$ ), also  $M = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$  und/oder  $\text{Ba}$ , insbesondere  $\text{Mg}$  und/oder  $\text{Ca}$ , ganz besonders  $\text{Mg}$  enthalten. Der Gehalt an Erdalkalimetallion/en ( $M^{2+}$ ) im Katalysator beträgt bevorzugt 0,01 bis 1 Gew.-%

%, insbesondere 0,05 bis 0,5 Gew.-%, ganz besonders 0,1 bis 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Siliziumdioxid-Trägermaterials.

Ein wesentlicher Bestandteil der Katalysatorvariante III ist das Trägermaterial auf Basis von Siliziumdioxid, im Allgemeinen amorphem Siliziumdioxid. Unter dem Begriff "amorph" versteht man in diesem Zusammenhang, dass der Anteil kristalliner Siliziumdioxid-Phasen weniger als 10 Gew.-% des Trägermaterials ausmacht. Die zur Herstellung der Katalysatoren verwendeten Trägermaterialien können allerdings Überstrukturen aufweisen, die durch regelmäßige Anordnung von Poren im Trägermaterial gebildet werden.

Als Trägermaterialien kommen grundsätzlich amorphe Siliziumdioxid-Typen in Betracht, die wenigstens zu 90 Gew.-% aus Siliziumdioxid bestehen, wobei die verbleibenden 10 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 5 Gew.-%, des Trägermaterials auch ein anderes oxidisches Material sein können, z.B. MgO, CaO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und/oder Alkalimetalloxid.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Trägermaterial halogenfrei, insbesondere chlorfrei, d. h. der Gehalt an Halogen im Trägermaterial beträgt weniger als 500 Gew.-ppm, z.B. im Bereich von 0 bis 400 Gew.-ppm. Somit ist ein Schalenkatalysator bevorzugt, der weniger als 0,05 Gew.-% Halogenid (ionenchromatographisch bestimmt), bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, enthält.

Bevorzugt sind Trägermaterialien, die eine spezifische Oberfläche im Bereich von 30 bis 700 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise 30 bis 450 m<sup>2</sup>/g, (BET-Oberfläche nach DIN ISO 9277) aufweisen.

Geeignete amorphe Trägermaterialien auf Basis von Siliziumdioxid sind dem Fachmann geläufig und kommerziell erhältlich (siehe z.B. O.W. Flörke, "Silica" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 6th Edition on CD-ROM). Sie können sowohl natürlichen Ursprungs als auch künstlich hergestellt worden sein. Beispiele für geeignete amorphe Trägermaterialien auf Basis von Siliziumdioxid sind Kieselgele, Kieselgur, pyrogene Kieselsäuren und Fällungskieselsäuren. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weisen die Katalysatoren Kieselgele als Trägermaterialien auf.

Je nach Ausgestaltung kann das Trägermaterial unterschiedliche Gestalt aufweisen. Sofern das Verfahren, in dem die Schalenkatalysatoren eingesetzt werden, als Suspensionsverfahren ausgestaltet ist, wird man zur Herstellung der Katalysatoren üblicherweise das Trägermaterial in Form eines feinteiligen Pulvers einsetzen. Vorzugsweise weist das Pulver Teilchengrößen im Bereich von 1 bis 200 µm insbesondere 1 bis 100 µm auf. Bei Einsatz des Schalenkatalysators in Katalysatorfestbetten verwendet man üblicherweise Formkörper aus dem Trägermaterial, die z.B. durch Extrudieren,

Strangpressen oder Tablettieren erhältlich sind und die z.B. die Form von Kugeln, Tabletten, Zylindern, Strängen, Ringen bzw. Hohlzylindern, Sternen und dergleichen aufweisen können. Die Abmessungen dieser Formkörper bewegen sich üblicherweise im Bereich von 0,5 mm bis 25 mm. Häufig werden Katalysatorstränge mit Strangdurchmessern von 1,0 bis 5 mm und Stranglängen von 2 bis 25 mm eingesetzt. Mit kleineren Strängen können im Allgemeinen höhere Aktivitäten erzielt werden; jedoch zeigen diese oft keine ausreichende mechanische Stabilität im Hydrierverfahren. Daher werden ganz besonders bevorzugt Stränge mit Strangdurchmessern im Bereich von 1,5 bis 3 mm eingesetzt.

10

## 4.) WO 02/100537 A2

Die nachfolgend beschriebenen Katalysatoren werden in der vorliegenden Anmeldung als "Katalysatorvariante IV" bezeichnet werden.

- 15 Der Ruthenium-Katalysator gemäß dieser Katalysatorvariante IV ist erhältlich durch:
- i) ein oder mehrfaches Behandeln eines Trägermaterials auf Basis von amorphem Siliziumdioxid mit einer halogenfreien wässrigen Lösung einer niedermolekularen Rutheniumverbindung und anschliessendes Trocknen des behandelten Trägermaterials bei einer Temperatur unterhalb 200 °C, besonders  $\leq 150$  °C,
  - 20 ii) Reduktion des in i) erhaltenen Feststoffs mit Wasserstoff bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 350 °C, besonders im Bereich von 150 bis 320 °C, wobei man Schritt ii) unmittelbar im Anschluss an Schritt i) durchführt.

25 Bevorzugt weist der Träger auf Basis von amorphem Siliziumdioxid eine BET-Oberfläche (DIN ISO 9277) im Bereich von 50 bis 700 m<sup>2</sup>/g auf.

Insbesondere enthält der Ruthenium-Katalysator Ruthenium in einer Menge von 0,2 bis 10 Gew.-%, besonders 0,2 bis 7 Gew.-%, weiter besonders 0,4 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Trägers.

30 Bevorzugt ist eine Ausführungsform des Ruthenium-Katalysators, worin das Trägermaterial auf Basis von Siliziumdioxid zu wenigstens 90 Gew.-% aus Siliziumdioxid besteht und weniger als 1 Gew.-% Aluminiumoxid, gerechnet als Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, enthält.

Bevorzugt ist die in Schritt i) eingesetzte Rutheniumverbindung ausgewählt ist unter Ruthenium(III)nitrosylnitrat, Ruthenium(III)acetat, Natrium- und Kaliumruthenat(IV).

35 Bevorzugt weist der zur Reduktion in ii) eingesetzte, aus i) erhaltene Feststoff einen Wassergehalt von weniger 5 Gew.-%, besonders weniger als 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Feststoffs, auf.

Insbesondere erfolgt das Trocknen in Schritt i) unter Bewegen des behandelten Trägermaterials.

40

Besonders bevorzugt ist eine Ausführungsform des Ruthenium-Katalysators, enthaltend weniger als 0,05 Gew.-% Halogen, besonders weniger als 0,01 Gew.-% Halogen, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, und bestehend aus:

- 5 - einem Trägermaterial auf Basis von amorphem Siliziumdioxid und
  - 5 - elementarem Ruthenium, das auf dem Träger in atomar-disperser Form und/oder in Form von Ruthenium-Partikeln vorliegt, wobei der Katalysator im Wesentlichen keine Ruthenium-Partikel und/oder Agglomerate mit Durchmessern oberhalb 10 nm aufweist.
- 10 Der Hydrierkatalysator, besonders einer der vorstehend beschriebenen Katalysatoren (Katalysatorvarianten I, II, III und IV und genannte Untervarianten), des erfindungsgemäßen Verfahrens wird bevorzugt zur Kernhydrierung einer aromatischen organischen Verbindung eingesetzt.
- Er wird insbesondere zur Hydrierung einer carbocyclischen aromatischen Gruppe zu
- 15 der entsprechenden carbocyclischen aliphatischen Gruppe eingesetzt. Besonders bevorzugt erfolgt dabei eine vollständige Hydrierung der aromatischen Gruppe. Besonders wird der Hydrierkatalysator zur Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan eingesetzt.
- 20 Unter vollständiger Hydrierung ist ein Umsatz an Edukt (z. B. Benzol) von im Allgemeinen > 98 %, bevorzugt > 99 %, besonders bevorzugt > 99,5 %, ganz besonders bevorzugt > 99,9 %, insbesondere > 99,99 % und speziell > 99,995 % zu verstehen.
- Insbesondere bei einem Einsatz der oben beschriebenen Katalysatorvarianten I, II, III
- 25 und IV (inkl. genannte Untervarianten) zur Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan werden somit die typischen Cyclohexan-Spezifikationen, die einen Benzol-Restgehalt von < 100 Gew.-ppm fordern (das entspricht einem Benzol-Umsatz von > 99,99 %), eingehalten. Bevorzugt ist, wie erwähnt, der Benzol-Umsatz bei einer Hydrierung von Benzol, insbesondere mit dem o.g. Schalenkatalysator, von > 99,995 %.
- 30 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher ein integriertes Verfahren zur Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan in Gegenwart eines Ru-haltigen geträgerten Katalysators, das neben dem Hydrierschritt die erfindungsgemäßen Regenerierungsschritte umfasst.
- 35 Der Hydrierschritt kann in der Flüssigphase oder in der Gasphase durchgeführt werden. Bevorzugt wird der Hydrierschritt in der Flüssigphase durchgeführt.
- Der Hydrierschritt kann in Abwesenheit eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels oder in
- 40 Gegenwart eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels durchgeführt werden, d.h. es ist nicht erforderlich, die Hydrierung in Lösung durchzuführen.

Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel kann jedes geeignete Lösungsmittel- oder Verdünnungsmittel eingesetzt werden. Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel kommen grundsätzlich solche in Betracht, die die zu hydrierende organische Verbindung möglichst vollständig zu lösen vermögen oder sich mit dieser vollständig mischen und die unter den Hydrierungsbedingungen inert sind, d.h. nicht hydriert werden.

Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind cyclische und acyclische Ether, z.B. Tetrahydrofuran, Dioxan, Methyl-tert.-butylether, Dimethoxyethan, Dimethoxypropan, Dimethyldiethylenglykol, aliphatische Alkohole wie Methanol, Ethanol, n- oder Isopropanol, n-, 2-, iso- oder tert.-Butanol, Carbonsäureester wie Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, Essigsäurepropylester oder Essigsäurebutylester, sowie aliphatische Etheralkohole wie Methoxypropanol und cycloaliphatische Verbindungen wie Cyclohexan, Methylcyclohexan und Dimethylcyclohexan.

Die Menge des eingesetzten Lösungs- oder Verdünnungsmittels ist nicht in besonderer Weise beschränkt und kann je nach Bedarf frei gewählt werden, wobei jedoch solche Mengen bevorzugt sind, die zu einer 3 bis 70 Gew.-%igen Lösung der zur Hydrierung vorgesehenen organischen Verbindung führen. Der Einsatz eines Verdünnungsmittels ist vorteilhaft, um eine zu starke Wärmetönung im Hydrierverfahren zu vermeiden. Eine zu starke Wärmetönung kann zu einer Deaktivierung des Katalysators führen und ist daher unerwünscht. Daher ist in dem Hydrierschritt eine sorgfältige Temperaturkontrolle sinnvoll. Geeignete Hydriertemperaturen sind nachstehend genannt.

Bei Verwendung eines Lösungsmittels wird besonders bevorzugt das bei der Hydrierung gebildete Produkt, also Cyclohexan, als Lösungsmittel eingesetzt, gegebenenfalls neben anderen Lösungs- oder Verdünnungsmitteln. In jedem Fall kann ein Teil des im Verfahren gebildeten Cyclohexans dem noch zu hydrierenden Benzol beigemischt werden.

Bezogen auf das Gewicht der zur Hydrierung vorgesehenen Benzols wird vorzugsweise die 1 bis 30-fache, besonders bevorzugt die 5 bis 20-fache, insbesondere die 5 bis 10-fache Menge an dem Produkt Cyclohexan als Lösungs- oder Verdünnungsmittel zuge-mischt.

Die eigentliche Hydrierung erfolgt üblicherweise derart, dass die organische Verbindung als flüssige Phase oder Gasphase, bevorzugt als flüssige Phase, mit dem Katalysator in Gegenwart von Wasserstoff in Kontakt gebracht. Die flüssige Phase kann über eine Katalysator-Suspension (Suspensions-Fahrweise) oder ein Katalysator-Festbett (Festbettfahrweise) geleitet werden.

Die Hydrierung kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich ausgestaltet werden, wobei die kontinuierliche Verfahrensdurchführung bevorzugt ist. Vorzugsweise führt man das Verfahren in Rieselreaktoren oder in gefluteter Fahrweise nach der Festbett-

fahrweise durch. Der Wasserstoff kann dabei sowohl im Gleichstrom mit der Lösung des zu hydrierenden Edukts als auch im Gegenstrom über den Katalysator geleitet werden.

- 5 Geeignete Apparaturen zur Durchführung einer Hydrierung am Katalysatorfließbett und am Katalysatorfestbett sind aus dem Stand der Technik bekannt, z.B. aus Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Band 13, S. 135 ff., sowie aus P. N. Rylander, "Hydrogenation and Dehydrogenation" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. on CD-ROM.

10

Die Hydrierung kann sowohl bei Wasserstoffnormaldruck als auch bei erhöhtem Wasserstoffdruck, z.B. bei einem Wasserstoffabsolutdruck von wenigstens 1,1 bar, vorzugsweise wenigstens 2 bar durchgeführt werden. Im Allgemeinen wird der Wasserstoffabsolutdruck einen Wert von 325 bar und vorzugsweise 300 bar nicht überschreiten. Besonders bevorzugt liegt der Wasserstoffabsolutdruck im Bereich von 1,1 bis 300

15 bar, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 5 bis 40 bar. Die Hydrierung von Benzol erfolgt z.B. bei einem Wasserstoffdruck von im Allgemeinen  $\leq 50$  bar, bevorzugt 10 bar bis 45 bar, besonders bevorzugt 15 bis 40 bar.

- 20 Die Reaktionstemperaturen betragen im Hydrierschritt im Allgemeinen wenigstens 30 °C und werden häufig einen Wert von 250 °C nicht überschreiten. Bevorzugt führt man den Hydrierschritt bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 200 °C, besonders bevorzugt 70 bis 180 °C, und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 80 bis 160 °C durch. Meist bevorzugt wird die Hydrierung von Benzol bei Temperaturen im Bereich
- 25 von 75 bis 170 °C, insbesondere 80 bis 160 °C durchgeführt.

- Als Reaktionsgase kommen neben Wasserstoff auch wasserstoffhaltige Gase in Betracht, die keine Katalysatorgifte wie Kohlenmonoxid oder schwefelhaltige Gase wie H<sub>2</sub>S oder COS enthalten, z.B. Mischungen von Wasserstoff mit Inertgasen wie Stickstoff oder Reformers-Abgase, die üblicherweise noch flüchtige Kohlenwasserstoffe enthalten. Bevorzugt setzt man reinen Wasserstoff (Reinheit  $\geq 99,9$  Vol.-%, besonders  $\geq$
- 30 99,95 Vol.-%, insbesondere  $\geq 99,99$  Vol.-%) ein.

- Aufgrund der hohen Katalysatoraktivität benötigt man vergleichsweise geringe Mengen
- 35 an Katalysator bezogen auf das eingesetzte Edukt. So wird man bei der diskontinuierlichen Suspensionsfahrweise bevorzugt weniger als 5 mol-%, z.B. 0,2 Mol-% bis 2 Mol-% Aktivmetall, bezogen auf 1 Mol Edukt, einsetzen. Bei kontinuierlicher Ausgestaltung des Hydrierverfahrens wird man üblicherweise das zu hydrierende Edukt mit einer Belastung von 0,05 bis 3 kg/(l(Katalysator)•h), insbesondere 0,15 bis 2
- 40 kg/(l(Katalysator)•h), über den Katalysator führen.

Ganz besonders bevorzugte Merkmale des Hydrierschritts

Die Aromatenhydrierung umfassend die erfindungsgemäßen Regenerierungsschritte erfolgt im Allgemeinen bei einer Temperatur von 75 bis 170 °C, bevorzugt 80 bis 160 °C. Der Druck beträgt im Allgemeinen  $\leq 50$  bar, bevorzugt 10 bis 45 bar, besonders bevorzugt 15 bis 40 bar, ganz besonders bevorzugt 18 bis 38 bar.

5

Vorzugsweise wird Benzol bei einem Absolutdruck von etwa 20 bar zu Cyclohexan hydriert.

Das in dem Hydrierschritt eingesetzte Benzol weist in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens einen Schwefelgehalt von im Allgemeinen  $\leq 2$  mg/kg, bevorzugt  $\leq 1$  mg/kg, besonders bevorzugt  $\leq 0,5$  mg/kg, ganz besonders bevorzugt  $\leq 0,2$  mg/kg, und insbesondere  $\leq 0,1$  mg/kg auf. Ein Schwefelgehalt von  $\leq 0,1$  mg/kg bedeutet, dass mit der nachstehend angegebenen Messmethode kein Schwefel im Benzol detektiert wird.

15 Messmethode: Bestimmung nach Wickbold (DIN EN 41), anschließend Ionen-Chromatographie.

Die Hydrierung kann im Allgemeinen in der Suspensions- oder Festbettfahrweise durchgeführt werden, wobei eine Durchführung in der Festbettfahrweise bevorzugt ist. Besonders bevorzugt wird das Hydrierverfahren mit Flüssigkeitsumlauf durchgeführt, wobei die Hydrierwärme über einen Wärmetauscher abgeführt und genutzt werden kann. Das Zulauf/Kreislauf-Verhältnis beträgt bei einer Durchführung des Hydrierverfahrens mit Flüssigkeitsumlauf von im Allgemeinen 1:5 bis 1:40, bevorzugt von 1:10 bis 1:30.

25

Um einen vollständigen Umsatz zu erzielen, kann eine Nachreaktion des Hydrieraustrags erfolgen. Dazu kann der Hydrieraustrag im Anschluss an das Hydrierverfahren in der Gasphase oder in der Flüssigphase im geraden Durchgang, durch einen nachgeschalteten Reaktor geleitet werden. Der Reaktor kann bei Flüssigphasenhydrierung in Rieselfahrweise betrieben oder geflutet betrieben werden. Der Reaktor ist mit dem erfindungsgemäßen oder mit einem anderen, dem Fachmann bekannten, Katalysator befüllt.

30

Der im Hydrierschritt eingesetzte Wasserstoff enthält vorzugsweise keine schädlichen Katalysatorgifte, wie beispielsweise CO. Beispielsweise können Reformergase verwendet werden. Vorzugsweise wird reiner Wasserstoff als Hydriergas verwendet.

35

Die erfindungsgemäßen Regenerierungsschritte

Bei Hydrierverfahren, in denen z. B. die oben dargestellten Ru-Katalysatoren eingesetzt werden, ist nach einer gewissen Katalysatorstandzeit eine Deaktivierung zu beobachten. Ein solcher deaktivierter Rutheniumkatalysator kann erfindungsgemäß durch Behandlung mit Wasserdampf und anschließender Trocknung in den Zustand der ursprünglichen Aktivität zurückgeführt werden. Die Aktivität lässt sich besonders bis auf

40

> 90 %, vorzugsweise > 95 %, mehr bevorzugt > 98 %, insbesondere > 99 %, meist bevorzugt > 99,5 % des Ursprungswertes (also der Aktivität des frischen Katalysators vor dem Hydrierschritt, also vor seinem Einsatz in der Hydrierung) wieder herstellen.

- 5 Die Behandlung mit Wasserdampf wird bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 200 °C, besonders 105 bis 150 °C, ganz besonders 110 bis 130 °C, durchgeführt.
- Die Behandlung mit Wasserdampf wird bevorzugt bei einem Absolutdruck im Bereich von 0,5 bis 10 bar, besonders 0,8 bis 8 bar, ganz besonders 0,9 bis 4 bar, durchgeführt.
- 10 Die Behandlung mit Wasserdampf wird bevorzugt über einen Zeitraum im Bereich von 10 bis 200 Stunden, besonders 20 bis 150 Stunden, ganz besonders 50 bis 100 Stunden, durchgeführt.
- 15 Die Behandlung mit Wasserdampf wird bevorzugt kontinuierlich mit einem Strom von 100 bis 400 kg (Wasserdampf), besonders 150 bis 350 kg, ganz besonders 200 bis 300 kg, pro Quadratmeter (Katalysatorquerschnittsfläche der Katalysatorschüttung) und pro Stunde [kg/(m<sup>2</sup>·h)] durchgeführt.
- 20 Die Trocknung wird bevorzugt direkt anschließend an die Behandlung mit Wasserdampf durchgeführt.
- 25 Die Trocknung wird bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 350 °C, besonders 50 bis 250 °C, ganz besonders 70 bis 180 °C, weiter besonders 80 bis 130 °C, durchgeführt.
- Die Trocknung wird bevorzugt bei einem Absolutdruck im Bereich von 0,5 bis 5 bar, besonders 0,8 bis 2 bar, ganz besonders 0,9 bis 1,5 bar, durchgeführt.
- 30 Die Trocknung wird bevorzugt über einen Zeitraum im Bereich von 10 bis 50 Stunden, besonders 10 bis 20 Stunden, durchgeführt.
- 35 Die Trocknung erfolgt bevorzugt durch Spülen mit einem Gas oder Gasgemisch. Beispielsweise beträgt die errechnete Trockenzeit des Katalysatorbettes einer großtechnischen Cyclohexan-Produktionsanlage mit einer angenommenen Feuchte von 2 beziehungsweise 5 Gew.-% näherungsweise 18 beziehungsweise 30 Stunden. Das Spülen kann in dem erfindungsgemäßen Verfahren sowohl in abwärts gerichteter Richtung (down-flow) als auch in aufwärts gerichteter Richtung (up-flow) durchgeführt werden.
- 40



"Spülen" bedeutet, dass der Katalysator mit dem Gas bzw. Gasgemisch in Kontakt gebracht wird. Normalerweise wird dazu durch geeignete, dem Fachmann bekannte konstruktive Maßnahmen das Gas bzw. Gasgemisch über den Katalysator geleitet.

- 5 Vorzugsweise ist das Gas ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxid, Helium, Argon, Neon und Mischungen daraus. Am meisten bevorzugt ist Luft.

10 Gemäß einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird das erfindungsgemäße Verfahren des Regenerierens ohne Ausbau des Katalysators in demselben Reaktor durchgeführt, in dem die Hydrierung stattgefunden hat. In besonders vorteilhafter Weise wird das Trocknen des Katalysators, insbesondere durch Spülen mit einem Gas oder Gasgemisch, bei Temperaturen und Drücken im Reaktor durchgeführt, die entsprechend oder ähnlich der Hydrierungsreaktion sind, wodurch eine nur sehr kurze Unterbrechung des Reaktionsprozesses resultiert.

15

Bevorzugt wird das Spülen mit Gas bzw. Gasgemisch kontinuierlich mit einem Volumenstrom im Bereich von von 20 bis 200 Normliter pro Stunde und pro Liter Katalysator (Schüttvolumen)  $[NI/(IKat \cdot h)]$ , bevorzugt 50 bis 200  $NI/(IKat \cdot h)$ , durchgeführt.

- 20 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein integriertes Verfahren zum Hydrieren von Benzol in Gegenwart eines Rutheniumkatalysators aufweisend die erfindungsgemäßen Katalysator-Regenerierungsschritte mit folgenden Schritten:

- (a) Bereitstellen von Benzol sowie eines Rutheniumkatalysators;  
25 (b) Hydrieren des Benzols durch Kontakt mit Wasserstoff in Gegenwart des Rutheniumhaltigen Katalysators, bis der Katalysator eine reduzierte Hydrierungsaktivität aufweist,  
(c) die Katalysator-Regenerierungsschritte,  
(d) gegebenenfalls Wiederholung der Schritte (a) bis (c).

30

Alle Druckangaben beziehen sich auf den Absolutdruck.  
BET-Oberflächen stets nach DIN ISO 9277:1995.

Beispiele

35

Beispiel 1

Herstellung eines  $Ru/Al_2O_3$ -Katalysators

Ein  $Ru/Al_2O_3$ -Katalysator enthaltend 0,5 Gew.-% Ruthenium wurde wie in EP 814 098 A2 (BASF AG), Seite 14, Zeilen 20 bis 29, beschrieben analog hergestellt.

40

Beispiel 2

Herstellung eines  $Ru/SiO_2$ -Katalysators

Ein Ru/SiO<sub>2</sub>-Katalysator enthaltend 0,32 Gew.-% Ruthenium wurde wie in WO 2006/136541 A2 (BASF AG), Seite 30, Zeile 31, bis Seite 33, Zeile 18, beschrieben (dort „Katalysator G“) hergestellt.

5 Beispiel 3

Ausbau des gebrauchten Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators gemäß Beispiel 1, Regenerierung durch Wasserdampfbehandlung und Trocknung

Nach dessen vollständiger Deaktivierung in der Hydrierung von Benzol wurde der nach Beispiel 1 hergestellte Katalysator ausgebaut. Dazu wurde zunächst der Reaktor  
10 entleert und das noch ca. 110 °C warme Katalysatorbett mit 2,5 t/h Wasserdampf gespült. Nachdem der Dampf frei von organischem Kohlenstoff war, wurde das, zunächst ca. 110 °C warme, Bett erst mit Stickstoff und dann mit Luft gespült, wodurch das Bett abgekühlt wurde.

15 Beispiel 4

Ausbau des gebrauchten Ru/SiO<sub>2</sub>-Katalysators gemäß Beispiel 2, Regenerierung durch Wasserdampfbehandlung und Trocknung

Der Ausbau des Ru/SiO<sub>2</sub>-Katalysators, der nach Beispiel 2 hergestellt wurde, erfolgte nach dessen vollständiger Deaktivierung in der Hydrierung von Benzol analog zur unter  
20 Beispiel 3 beschriebenen Prozedur.

Beispiel 5

Aktivitätstest des ausgebauten Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysators

Mit dem nach der in Beispiel 3 beschriebenen Prozedur behandelten Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-  
25 Katalysator wurde ein Aktivitätstest durchgeführt:

Eine kontinuierlich betriebene Anlage mit einem 90 ml Rohrreaktor wurde mit 2 Proben des gebrauchten Katalysators (je 90 ml; 75 g einer Probe aus dem unteren Viertel des Hydrierreaktors einer Cyclohexananlage, 72 g einer Probe aus dem oberen Viertel des Hydrierreaktors einer Cyclohexananlage) befüllt. Der Reaktor wurde in Rieselfahrweise  
30 mit Umlauf betrieben. Es wurden 60,6 ml/h Benzol und 58 NI/h Wasserstoff bei 75 °C Ein- und 125 °C Ausgangstemperatur, einem Druck von 30 bar und 1,5 kg/h Umlauf durch den Reaktor gefahren. (NI = Normliter = auf Normalbedingungen (20 °C, 1 bar absolut) umgerechnetes Volumen). Die gaschromatographische Analyse des Reaktionsaustrages zeigte, dass das Benzol zu > 99,5 % umgesetzt worden war. Im  
35 Vergleich zu der ungebrauchten Originalkatalysatorprobe (siehe Beispiel 6) war der Umsatz bei 50 h Laufzeit deutlich besser.

Beispiel 6

Vergleichsbeispiel mit ungebrauchtem (frischem) Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator

40 Analog zum Beispiel 5 wurde ein Test mit frischem Katalysator (hergestellt nach Beispiel 1) durchgeführt:

Eine kontinuierlich betriebene Anlage mit einem 90 ml Rohrreaktor wurde mit einer

Proben des zurückgestellten Katalysators (90 ml; 62 g einer Rückstellprobe) befüllt. Der Reaktor wurde in Rieselfahrweise mit Umlauf betrieben. Es wurden 60,6 ml/h Benzol und 58 NI/h Wasserstoff bei 75 °C Ein- und 125 °C Ausgangstemperatur, einem Druck von 30 bar und 1,5 kg/h Umlauf durch den Reaktor gefahren. Die gaschromatographische Analyse des Reaktionsaustrages zeigte, dass das Benzol zu > 99,5 % umgesetzt worden war.

#### Beispiel 7

##### Aktivitätstest des ausgebauten Ru/SiO<sub>2</sub>-Katalysators

- 10 Mit dem nach der in Beispiel 4 beschriebenen Prozedur behandelten Ru/SiO<sub>2</sub>-Katalysator wurde ein Aktivitätstest durchgeführt:
- In einem 300 ml Druckreaktor wurden 2,5 g des gebrauchten Katalysators in einem Katalysator-Einsatzkorb vorgelegt und mit 100 g Benzol 5 Gew.-%ig in Cyclohexan versetzt. Die Hydrierung wurde mit reinem Wasserstoff bei einem konstanten Druck
- 15 von 32 bar und einer Temperatur von 100 °C durchgeführt. Es wurde 4 h hydriert. Der Reaktor wurde anschließend entspannt. Die gaschromatographische Analyse des Reaktionsaustrages zeigte, dass das Benzol zu > 99,5 % umgesetzt worden war.

#### Beispiel 8

- 20 Vergleichsbeispiel mit ungebrauchtem (frischem) Ru/SiO<sub>2</sub>-Katalysator

Analog zum Beispiel 7 wurde ein Test mit frischem Katalysator (hergestellt nach Beispiel 2) durchgeführt:

- In einem 300 ml Druckreaktor wurden 2,5 g des ungebrauchten (frischen) Katalysators in einem Katalysator-Einsatzkorb vorgelegt und mit 100 g Benzol 5 Gew.-%ig in
- 25 Cyclohexan versetzt. Die Hydrierung wurde mit reinem Wasserstoff bei einem konstanten Druck von 32 bar und einer Temperatur von 100 °C durchgeführt. Es wurde 4 h hydriert. Der Reaktor wurde anschließend entspannt. Die gaschromatographische Analyse des Reaktionsaustrages zeigte, dass das Benzol zu > 99,5 % umgesetzt worden war.

## Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Regenerierung eines Ruthenium-haltigen geträgerten Hydrierkatalysators, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator mit Wasserdampf behandelt und danach getrocknet wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung mit Wasserdampf bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 200 °C durchgeführt wird.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung mit Wasserdampf bei einem Absolutdruck im Bereich von 1 bis 10 bar durchgeführt wird.
- 20 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung mit Wasserdampf über einen Zeitraum im Bereich von 10 bis 100 Stunden durchgeführt wird.
- 25 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung mit Wasserdampf kontinuierlich mit einem Strom von 100 bis 400 kg pro Quadratmeter und pro Stunde [ $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ] durchgeführt wird.
- 30 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Trocknung bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 350 °C durchgeführt wird.
- 35 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Trocknung bei einem Absolutdruck im Bereich von 0,5 bis 5 bar durchgeführt wird.
- 40 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Trocknung über einen Zeitraum im Bereich von 10 bis 50 Stunden durchgeführt wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Trocknung durch Spülen mit einem Gas oder Gasgemisch erfolgt.
10. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das Gas ausgewählt ist aus Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxid, Helium, Argon, Neon und Mischungen daraus.

11. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Gasgemisch um Luft handelt.
12. Verfahren nach einem der drei vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Spülen mit Gas bzw. Gasgemisch kontinuierlich mit einem Volumenstrom im Bereich von 20 bis 200 Normliter pro Stunde und pro Liter Katalysator  $[NI/(IKat \cdot h)]$  durchgeführt wird.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Ruthenium-haltigen Katalysator um einen Aluminiumoxid- und/oder Siliziumdioxid-geträgerten Katalysator handelt.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Ruthenium-haltigen Katalysator um einen der folgenden Katalysatoren handelt:
- a) Katalysator enthaltend als Aktivmetall Ruthenium alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems (CAS-Notation) in einer Menge von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, aufgebracht auf einem Träger, und wobei 10 bis 50 % des Porenvolumens des Trägers von Makroporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 50 nm bis 10.000 nm und 50 bis 90 % des Porenvolumens des Trägers von Mesoporen mit einem Porendurchmesser im Bereich von 2 bis 50 nm gebildet werden, wobei sich die Summe der Porenvolumina zu 100 % addiert.
- b) Schalenkatalysator enthaltend als Aktivmetall Ruthenium alleine oder zusammen mit mindestens einem weiteren Metall der Nebengruppen IB, VIIB oder VIII des Periodensystems der Elemente (CAS-Notation), aufgebracht auf einen Träger enthaltend Siliziumdioxid als Trägermaterial, wobei die Menge des Aktivmetalls  $\leq 1$  Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, und mindestens 60 Gew.-% des Aktivmetalls in der Schale des Katalysators bis zu einer Eindringtiefe von 200  $\mu\text{m}$  vorliegen, ermittelt mittels SEM-EPMA (EDXS).
15. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass im Katalysator a) mindestens ein Metall der I., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems Platin, Kupfer, Rhenium, Kobalt, Nickel oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist.
16. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Katalysator a) der Träger Aktivkohle, Siliziumcarbid, Alumini-

umoxid, Siliziumdioxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ist.

- 5 17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die BET-Oberfläche des Katalysators (DIN ISO 9277) im Bereich von 100 bis 250 m<sup>2</sup>/g beträgt.
- 10 18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Hydrierkatalysator zur Kernhydrierung einer aromatischen organischen Verbindung eingesetzt wird.
- 15 19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Hydrierkatalysator zur Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan eingesetzt wird.
- 20 20. Integriertes Verfahren zur Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan in Gegenwart eines Ruthenium-haltigen geträgerten Katalysators, umfassend neben dem Hydrierschritt die Katalysator-Regenerierungsschritte wie in einem der Ansprüche 1 bis 17 beschrieben.
- 25 21. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, umfassend die folgenden Schritte:  
a) Bereitstellen von Benzol und eines Ruthenium-haltigen Katalysators,  
b) Hydrieren des Benzols durch Kontakt mit Wasserstoff in Gegenwart des Ruthenium-haltigen Katalysators, bis der Katalysator eine reduzierte Hydrieraktivität aufweist,  
c) die Katalysator-Regenerierungsschritte,  
d) gegebenenfalls Wiederholung der Schritte a) bis c).
- 30 22. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass durch die Regenerierungsschritte eine Katalysator-Aktivität von > 90 % der Aktivität vor dem Hydrierschritt eingestellt wird.