



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2003113963/04, 09.10.2001

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
09.10.2001(30) Конвенционный приоритет:
13.10.2000 DE 10050711.5

(43) Дата публикации заявки: 10.11.2004

(45) Опубликовано: 27.05.2006 Бюл. № 15

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 9627580 A, 12.09.1996.
US 5599997 A, 04.02.1997.
RU 2120931 C1, 27.10.1998.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 13.05.2003(86) Заявка РСТ:
EP 01/11650 (09.10.2001)(87) Публикация РСТ:
WO 02/30855 (18.04.2002)

Адрес для переписки:
103064, Москва, ул. Казакова, 16, НИИР
Канцелярия "Патентные поверенные Квашнин,
Сапельников и партнеры", Квашнину В.П.

(72) Автор(ы):

БЕТЧЕР Арнд (DE),
ООСТ Карстен (DE),
ХААКЕ Матиас (DE)

(73) Патентообладатель(и):

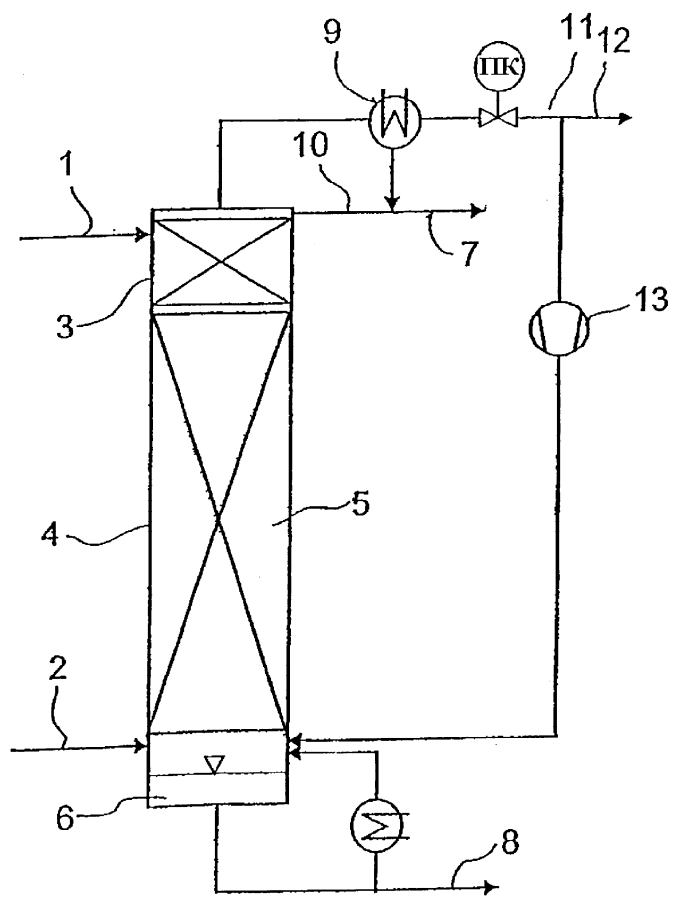
БАСФ АКЦИЕНГЕЗЕЛЬШАФТ (DE)

(54) СПОСОБ ГИДРИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ ПОСРЕДСТВОМ
РЕАКЦИОННОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

(57) Реферат:

Использование: химия ароматических соединений. Сущность: проводят контактирование незамещенного одноядерного ароматического соединения с газообразным водородом в присутствии по меньшей мере одного катализатора в реакционной колонне при пропускании компонентов реакции через фиксированный (фиксированные) в реакционной колонне

катализатор (катализаторы), причем гидрирование осуществляют таким образом, что циклоалифатические соединения выводят из бокового отвода или нижней части колонны или из бокового отвода и нижней части колонны. Технический результат: увеличение селективности гидрирования и выхода получаемых продуктов. 10 з.п. ф-лы, 1 табл., 2 ил.



ФИГ. 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2003113963/04, 09.10.2001**

(24) Effective date for property rights: **09.10.2001**

(30) Priority:
13.10.2000 DE 10050711.5

(43) Application published: **10.11.2004**

(45) Date of publication: **27.05.2006 Bull. 15**

(85) Commencement of national phase: **13.05.2003**

(86) PCT application:
EP 01/11650 (09.10.2001)

(87) PCT publication:
WO 02/30855 (18.04.2002)

Mail address:
**103064, Moskva, ul. Kazakova, 16, NIIR
Kantsel'jarija "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery", Kvashninu V.P.**

(72) Inventor(s):
**BETChER Arnd (DE),
OOST Karsten (DE),
KhAAKE Matias (DE)**

(73) Proprietor(s):
BASF AKTsiENGEZEL'ShAFT (DE)

(54) **METHOD OF HYDROGENATION OF AROMATIC COMPOUNDS BY REACTION DISTILLATION**

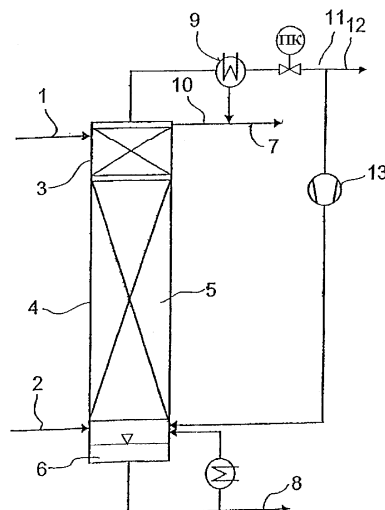
(57) Abstract:

FIELD: chemistry of aromatic compounds.

SUBSTANCE: proposed method includes bringing the non-substituted mononuclear aromatic compound in contact with gaseous hydrogen in presence of at least one catalyst in reaction column at passing the reaction components through catalyst (catalysts) fixed in reaction column; hydrogenation is performed in such way that cycloaliphatic compounds escape through side outlet or lower part of column or from side outlet and lower parts of column.

EFFECT: enhanced selectivity of hydrogenation and increased yield of products.

11 cl, 2 dwg, 1 tbl, 1 ex



ФИГ. 1

Настоящее изобретение относится к способу гидрирования незамещенных или замещенных по меньшей мере одной алкильной группой, аминогруппой или гидроксильной группой или комбинацией из двух или более таких групп одно- или многоядерных ароматических соединений до соответствующих циклоалифатических соединений.

5 Настоящее изобретение в особенности относится к способу гидрирования бензола до циклогексана посредством реактивной дистилляции в реакционной колонне при пропуски компонентов реакции противотоком через фиксированный (фиксированные) в реакционной колонне катализатор (катализаторы).

10 Существуют многочисленные способы гидрирования, например, бензола до циклогексана. Эти способы гидрирования в подавляющем большинстве осуществляют в газовой или жидкой фазе при использовании частицеобразных никелевых и платиновых катализаторов (см., среди прочих, патент США 3597489, соответственно, патент Великобритании 1444499, соответственно, патент Великобритании 992104). При этом обычно сначала в основном реакторе максимальную часть бензола гидрируют до
15 циклогексана и затем в одном или нескольких дополнительных реакторах доводят до полного превращения в циклогексан.

В случае сильно экзотермической реакции гидрирования необходим тщательный контроль давления, температуры и времени пребывания для достижения полного превращения при высокой селективности. В особенности нужно подавлять значительное
20 образование метилциклопентана, которое предпочтительно происходит при более высоких температурах. Согласно типичным характеристикам циклогексана остаточное содержание бензола должно быть ниже 100 ч/млн, а содержание метилциклопентана ниже 200 ч/млн. Также содержание н-парафинов (как н-гексан, н-пентан и другие) является критическим. Эти нежелательные соединения также предпочтительно образуются при более высоких
25 температурах гидрирования и точно так же, как метилциклопентан, их можно отделять от полученного циклогексана только путем дорогостоящих операций разделения. Разделение можно осуществлять, например, путем экстракции, ректификации или за счет применения молекулярных сит, как описывается в патенте Великобритании 1341057. Используемый для гидрирования катализатор также оказывает сильное влияние на количество образующегося
30 нежелательного метилциклопентана.

По этой причине желательно осуществлять гидрирование по возможности при низких температурах. Это, однако, ограничено тем, что в зависимости от типа используемого катализатора гидрирования, лишь начиная с более высоких температур, достигают
35 достаточно высокой для достижения рентабельного выхода в единицу времени на единицу объема активности катализатора гидрирования.

Используемые для гидрирования бензола никелевые и платиновые катализаторы обладают рядом недостатков. Никелевые катализаторы очень чувствительны по отношению к серосодержащим примесям в бензоле, так что либо нужно использовать для гидрирования бензол очень высокой степени чистоты, либо, как описывается в патенте
40 Великобритании 1104275, в основном реакторе используют платиновый катализатор, который устойчив к повышенному содержанию серы и таким образом защищает дополнительный реактор, заполненный никелевым катализатором. Другая возможность заключается в легировании катализатора с помощью рения (патент Великобритании 1155539) или в приготовлении катализатора при использовании ионообменников (патент
45 Великобритании 1144499). Приготовление такого рода катализаторов, однако, является дорогостоящим. Гидрирование также можно осуществлять при использовании никеля Реня (патент США 3202723), однако, недостатком является легкая воспламеняемость этого катализатора. Для гидрирования можно использовать также гомогенные никелевые катализаторы (заявка на Европейский патент А-0668257). Эти катализаторы, однако,
50 очень чувствительны по отношению к воде, так что используемый бензол перед гидрированием сначала нужно осушать в сушильной колонне до остаточной влажности ниже 1 ч/млн. Другим недостатком гомогенного катализатора является невозможность его регенерации при приемлемых затратах.

Платиновые катализаторы обладают меньшим количеством недостатков, чем никелевые катализаторы, однако их приготовление намного более дорогостоящее. Как при применении платиновых, так и также никелевых катализаторов необходимы очень высокие температуры гидрирования, что может приводить к значительному образованию
5 нежелательных побочных продуктов.

При использовании рутениевых катализаторов гидрирование бензола до циклогексана технически невыполнимо, однако в патентной литературе имеются указания на применение содержащих рутений катализаторов для этого применения.

Согласно патенту СССР 319582 для получения циклогексана из бензола используют
10 рутениевые суспензионные катализаторы, легированные с помощью палладия, платины или родия. Катализаторы, однако, за счет применения палладия, платины или родия, являются очень дорогостоящими. Далее, в случае суспензионных катализаторов приготовление и регенерация катализатора являются дорогостоящими.

Согласно патенту СССР 403658 для получения циклогексана используют легированный
15 с помощью хрома рутениевый катализатор. Гидрирование осуществляют при температуре 180°C; при этом образуется значительное количество нежелательных побочных продуктов.

В патенте США 3917540 описываются нанесенные на оксид алюминия в качестве материала носителя катализаторы для получения циклогексана. В качестве активного металла они содержат благородный металл из VIII побочной подгруппы периодической
20 системы элементов, далее щелочной металл, а также технеций или рений. Носители из оксида алюминия находятся в форме шариков, гранулятов или тому подобного. Недостатком такого рода катализаторов является то, что достигают лишь селективности 99,5%.

Наконец, в патенте США 3244644 описываются нанесенные на $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в качестве
25 материала носителя рутениевые катализаторы гидрирования, которые также должны быть пригодны для гидрирования бензола. Катализаторы формованы в виде частиц размером максимально 0,635 см (1/4 дюйма), и они содержат по меньшей мере 5% активного металла; приготовление $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ является дорогостоящим.

В уровне техники, наряду с вышеописанными частицеобразными катализаторами или
30 суспензионными катализаторами, известны монолитные катализаторы на носителе в форме имеющих упорядоченную структуру насадок с каталитически активными слоями, которые можно использовать для реакций гидрирования.

В Европейском патенте В-0564830 описывается, например, монолитный катализатор на носителе, который в качестве активных компонентов может включать элементы VIII группы
35 периодической системы элементов.

В заявке на Европейский патент А-0803488 раскрывается способ превращения, например, гидрирования, ароматического соединения, которое в качестве заместителя ароматического кольца содержит по меньшей мере одну гидроксильную группу или
40 аминогруппу. Превращение осуществляют в присутствии катализатора, включающего гомогенное соединение рутения, которое осаждено *in situ* на носителе, например на монолите. Гидрирование осуществляют при давлениях выше 50 бар и температурах предпочтительно 150-220°C.

В Международной заявке WO-96/27580 описывается способ гидрирования
45 ненасыщенных циклических и полициклических соединений посредством каталитической дистилляции, в случае которого реактор функционирует при давлении, при котором реакционная смесь кипит при низком парциальном давлении водорода.

В Международной заявке WO-98/09930 раскрывается способ селективного гидрирования ароматических соединений в смешанном углеводородном потоке посредством
каталитической дистилляции в присутствии катализатора.

50 В способах, согласно обеим, указанным последними, заявкам на патенты необходимы давления 13,8-17,2 бар и температуры 135-190°C для достижения достаточного выхода в единицу времени на единицу объема. Согласно обеим заявкам желательный продукт всегда выводят, соответственно, получают из головной части колонны.

В случае всех описанных в литературе способов гидрирования ароматических соединений общим является то, что для сильно экзотермической реакции гидрирования необходим тщательный контроль температуры и времени пребывания для достижения полного превращения при высокой селективности. В особенности нужно подавлять
5 значительное образование метилциклопентана, который образуется предпочтительно при высоких температурах. Образующиеся при гидрировании побочные продукты, как, например, метилциклопентан, в случае вышеуказанных способов уровня техники приводят к загрязнению продукта. Для получения, например, циклогексана высокой степени чистоты поэтому, в случае необходимости, требуется последующая дистилляция, которая связана с
10 инвестиционными расходами.

В основу настоящего изобретения поэтому положена задача разработки рентабельного способа получения циклоалифатических соединений путем гидрирования соответствующих ароматических соединений, в особенности гидрирования бензола с получением циклогексана, позволяющего получать циклоалифатические соединения высокой степени
15 чистоты с высокой селективностью, высоким выходом и в мягких условиях реакции.

Эта задача решается благодаря предлагаемому в изобретении способу гидрирования незамещенных или замещенных по меньшей мере одной алкильной группой, аминогруппой или гидроксильной группой или комбинацией из двух или более таких групп одно- или
20 многоядерных ароматических соединений до соответствующих циклоалифатических соединений с помощью газообразного водорода в присутствии по меньшей мере одного катализатора в реакционной колонне при пропускании компонентов реакции через фиксированный (фиксированные) в реакционной колонне катализатор (катализаторы), причем гидрирование осуществляют таким образом, что циклоалифатические соединения выводят через боковой отвод или нижнюю часть колонны или через боковой отвод и
25 нижнюю часть колонны.

Компоненты реакции предпочтительно пропускают противотоком через фиксированный (фиксированные) в реакционной колонне катализатор (катализаторы).

Если желательные в качестве продукта циклоалифатические соединения выводят через боковой отвод, более легко кипящие (низкокипящие) компоненты выводят из головной
30 части колонны. Соответственно, кипящие выше, чем циклоалифатические соединения, компоненты (высококипящие компоненты) получают из нижней части колонны. Согласно этому режим работы приспособливают к соответствующим побочным продуктам, которые содержатся в ароматических соединениях или образуются во время реакции. Например, низкокипящие компоненты выводят через головную часть колонны и, соответственно,
35 высококипящие компоненты выводят из нижней части колонны, в то время как циклоалифатическое соединение выводят через боковой отвод.

В случае, если не образуются никакие высококипящие побочные продукты или побочные компоненты, ценный продукт выводят из нижней части колонны.

Само собой разумеется, согласно изобретению также возможен режим работы, при
40 котором циклоалифатические соединения в качестве ценных продуктов выводят через боковой отвод и из нижней части колонны.

При этом согласно изобретению регулирование осуществляют через флегмовое число в колонне и/или расход энергии в колонне, выводят циклоалифатические соединения через боковой отвод или из нижней части колонны. Через боковой отвод продукт
45 предпочтительно извлекают в жидкой форме.

При этом неожиданно найдено, что ароматические соединения, из которых в качестве не исчерпывающего перечня можно назвать бензол, толуол, ксилолы и анилин, можно гидрировать до соответствующих циклоалифатических соединений по предлагаемому в изобретении способу при отчетливо более низких по сравнению со способами уровня
50 техники давлениях и температурах селективно и с высоким выходом в единицу времени на единицу объема и получать их с высокой степенью чистоты в установке.

В рамках предлагаемого согласно изобретению способа гидрирование осуществляют предпочтительно при давлении ниже 20 бар и при температуре ниже 200°C.

Согласно особенно предпочтительному варианту осуществления гидрирование осуществляют при давлении ниже 13 бар и при температуре ниже 150°C.

Еще более предпочтительно гидрирование осуществляют при давлении в области 1-20 бар, предпочтительно 5-13 бар, и/или при температуре в области 50-200°C, предпочтительно 80-150°C.

Так как система находится в состоянии кипения, в случае предлагаемого согласно изобретению способа температуру реакционной смеси можно регулировать простым образом через давление.

Согласно предлагаемому в изобретении способу давление устанавливают таким образом, что при гидрировании парциальное давление водорода составляет величину в области 0,1-20 бар и предпочтительно в области 5-13 бар.

В случае предлагаемого согласно изобретению способа каталитическое гидрирование осуществляют в реакционной колонне в присутствии гетерогенного катализатора, причем, в принципе, можно использовать все, пригодные для этого применения, катализаторы.

В частности, при этом следует, например, назвать: формованные изделия из каталитически активных ионообменников, как описанные в Chem. Eng. Technol., 16, 279-289 (1993), которые выполнены в виде колец Рашига, седловидных тел и других, известных из техники дистилляции форм. Другим примером каталитически активных формованных изделий, которые подобны по своей форме разделительным встроенным элементам, известным из техники дистилляции, являются выпускаемые фирмой Зульцер катализаторы КАТАПАК и носители катализаторов, а также выпускаемые фирмой Монтц катализаторы MULTIPAK. По своей структуре они соответствуют распространенным в технике дистилляции структурам с перекрестными каналами, как, например, конструкции фирмы Зульцер ВХ, СУ, ДХ, МЕЛАПАК или фирмы Монтц АЗ, ВSH. Подобные структуры, однако, в форме металлических тканей, которым дополнительно придана шероховатость, описываются в заявке на патент ФРГ А-19624130.8.

Далее, катализаторы, как, например, ионообменники, которые введены в ячейки проволочных сеток, можно сматывать в рулоны диаметром примерно 0,2-0,6 м, причем высота такого рулона составляет примерно 0,3 м. Эти рулоны по одному или по несколько загружают в дистилляционные колонны. Дальнейшие сведения относительно такого рода катализаторов можно получить из патента США 4215011, а также из публикации в Ind. Eng. Chem. Res., 36, 3821-3832 (1997), относящееся к этому содержание которых полностью включено в контекст настоящей заявки путем ссылки.

Далее, можно применять гетерогенные катализаторы с активными металлами. В качестве активных металлов, в принципе, можно использовать все металлы VIII побочной подгруппы периодической системы элементов. В качестве активных металлов предпочтительно используют платину, родий, палладий, кобальт, никель или рутений или смесь из двух или более этих металлов, причем в качестве активного металла в особенности применяют рутений.

Из также применимых металлов I и VII побочной подгруппы периодической системы элементов, которые также, в принципе, все применимы, предпочтительно используют медь и/или рений.

Особенно предпочтительно используют один рутений. Преимущество применения рутения в качестве металла для гидрирования заключается в том, что таким образом по сравнению с отчетливо более дорогостоящими металлами для гидрирования платиной, палладием или родием можно снижать значительные расходы при приготовлении катализатора.

Предпочтительно используемый в предлагаемом согласно изобретению способе рутениевый катализатор помещают в колонну либо в форме сыпучей массы, либо в виде каталитически активной дистилляционной насадки, либо в виде комбинации обеих форм. Форма такого рода сыпучего материала или дистилляционной насадки известна специалисту из уровня техники.

Примерами металлических материалов в качестве материалов носителей являются

металлы технической чистоты, как железо, медь, никель, серебро, алюминий, цирконий, тантал и титан, или сплавы, как стали или высококачественные стали, как, например, никелевая, хромовая и/или молибденовая сталь. Далее, можно использовать латунь, фосфористую бронзу, монель и/или нейзильбер или комбинации из двух или более вышеуказанных материалов.

Примерами керамических материалов являются оксид алюминия (Al_2O_3), диоксид кремния (SiO_2), диоксид циркония (ZrO_2), кордиерит и/или стеатит.

Примерами синтетических материалов носителей являются, например, полимеры, как полиамиды, сложные полиэфиры, простые полиэфиры, поливинилы, полиолефины, как полиэтилен, полипропилен, политетрафторэтилен, поликетоны, простые полиэфиры-кетоны, простые полиэфировсульфоны, эпоксидные смолы, альдегидные смолы, карбамидо-и/или меламино-альдегидные смолы. Далее, в качестве носителя можно использовать углерод.

Предпочтительно используют структурированные носители в виде металлических тканей, металлических трикотажных полотен, металлических трикотажных изделий, металлических листов или металлических войлоков, тканей или войлоков из углеродного волокна или тканей или трикотажных полотен из полимеров. В качестве металлических тканей используют ткани из пригодных для выработки ткани металлических проволок, получаемых из железа, пружинной стали, латуни, фосфористой бронзы, никеля технической чистоты, монеля, алюминия, серебра, нейзильбера, никеля, хромоникелевого сплава, хромовой стали, нержавеющей, кислотоустойчивых и высокожаропрочных хромоникелевых сталей, а также титана.

Также можно использовать ткани из неорганических материалов, как, например, ткани из керамических материалов, как оксид алюминия и/или диоксид кремния.

Согласно одному варианту осуществления изобретения также можно использовать синтетические проволоки и ткани из полимеров.

Особенно предпочтительны монолиты из тканевых насадок, так как они выдерживают высокие поперечные нагрузки газа и жидкости и при этом претерпевают только незначительный износ.

Согласно дальнейшему особенно предпочтительному варианту осуществления, применяют металлические структурированные носители или монолиты, состоящие из высококачественной стали, которая предпочтительно при отжиге на воздухе и последующем охлаждении приобретает шероховатость поверхности. Эти свойства проявляют в особенности высококачественные стали, в случае которых выше специфической температуры расслоения один компонент сплава концентрируется на поверхности и в присутствии кислорода за счет окисления образует прочносцепленный шероховатый оксидный поверхностный слой. Таким компонентом сплава может быть, например, алюминий или хром, из которых образуется поверхностный слой, соответственно, из Al_2O_3 или Cr_2O_3 . Примерами высококачественных сталей являются таковые с номерами материала 1.4767, 1.4401, 1.4301, 2.4610, 1.4765, 1.4847 и 1.4571. Этим сталям можно придавать шероховатость термически, предпочтительно путем отжига на воздухе при температуре 400-1100°C в течение промежутка времени от 1 часа до 20 часов и последующего охлаждения до комнатной температуры.

Согласно предпочтительному варианту осуществления гетерогенный катализатор представляет собой покрытую рутением ткань, которая одновременно служит в качестве дистилляционной насадки.

Согласно еще одному дальнейшему предпочтительному варианту осуществления предлагаемого в изобретении способа дистилляционная насадка состоит из покрытых рутением металлических нитей, причем особенно предпочтительно используют высококачественные стали с номером 1.4301 или 1.4767.

Как известно специалисту из уровня техники, можно применять промотор или также несколько промоторов катализатора. Промоторами могут быть, например, щелочные и/или щелочноземельные металлы, как литий, натрий, калий, рубидий, цезий, магний, кальций,

стронций и барий; металлы для монетных сплавов, как медь, серебро и/или золото; цинк, олово, висмут, сурьма, молибден, вольфрам, и/или другие промоторы, как сера и/или селен.

5 Перед нанесением активных металлов и, в случае необходимости, промоторов структурированные или монокристаллические носители, в случае необходимости, покрывают одним, двумя или несколькими оксидами. Это можно осуществлять физически, например путем напыления. При этом в окисляющей атмосфере в условиях высокого вакуума элементы и/или соединения элементов напыляют на материал носителя. В качестве элемента можно назвать, например, титан, кремний, цирконий, алюминий и цинк. Дальнейшие сведения
10 можно получить из Европейского патента В-0564830, относящегося к этому содержанию которого полностью включено в контекст настоящей заявки путем ссылки.

В некоторых случаях можно также применять также описанное в Европейском патенте В-0564830 высоковакуумное напыление (например, электронно-лучевое напыление).

15 Структурированные носители либо до, либо после нанесения активных металлов, соответственно, промоторов, можно деформировать, соответственно, совместно прокатывать, например, посредством прокатки зубчатых колес, для получения монокристаллического элемента.

20 Применяемые согласно изобретению катализаторы можно готовить технически путем нанесения по меньшей мере одного металла VIII побочной подгруппы периодической системы элементов и, в случае необходимости, по меньшей мере одного промотора на один из вышеуказанных носителей.

Нанесение активных металлов и, в случае необходимости, промоторов на вышеуказанные носители можно осуществлять тем, что активные металлы испаряют в вакууме и непрерывно конденсируют на носителе. Другая возможность состоит в
25 нанесении на носители активных металлов путем пропитки растворами, которые содержат активные металлы и, в случае необходимости, промоторы. Следующая возможность заключается в нанесении на носители активных металлов и, в случае необходимости, промоторов химическими способами, как химическое осаждение из паровой фазы.

30 Таким образом, приготовленные катализаторы можно использовать непосредственно или перед их применением подвергать отжигу и/или прокаливанию и можно использовать как в предварительно восстановленном, так и также в невосстановленном состоянии.

35 Перед нанесением активных металлов и, в случае необходимости, промоторов носитель можно подвергать предварительной обработке. Предварительная обработка предпочтительна, например, тогда, когда нужно повышать сцепление активных компонентов с носителем. Примерами предварительной обработки являются покрытие носителя повышающими адгезию средствами или шероховатость механическими (например, шлифование, пескоструйная обработка) или термическими способами, как нагревание, как правило, на воздухе, плазменное травление или обработка с помощью тлеющего разряда.

40 Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящее изобретение относится к такого рода способу, причем в качестве активного металла катализатор содержит по меньшей мере один металл VIII побочной подгруппы периодической системы элементов индивидуально или вместе по меньшей мере с одним металлом I или VII побочной подгруппы периодической системы элементов, нанесенный на носитель, причем носитель имеет средний диаметр пор по меньшей мере 50 нм и удельную поверхность,
45 определенную по методу БЭТ, самое большее 30 м²/г, и количество активного металла составляет 0,01-30 мас.%, в расчете на общую массу катализатора (катализатор 1). Далее, средний диаметр пор носителя этого катализатора составляет по меньшей мере 0,1 мкм и удельная поверхность, определенная по методу БЭТ, составляет самое большее 15 м²/г (катализатор 1а).

50 Далее, изобретение относится к такого рода способу, причем в качестве активного металла катализатор содержит по меньшей мере один металл VIII побочной подгруппы периодической системы элементов индивидуально или вместе по меньшей мере с одним металлом I или VII побочной подгруппы периодической системы элементов в количестве

0,01-30 мас.%, в расчете на общую массу катализатора, нанесенный на носитель, причем 10-50% объема пор носителя образуют макропоры с диаметром пор в области 50-10000 нм и 50-90% объема пор носителя образуют мезопоры с диаметром пор в области 2-50 нм, причем сумма долей объемов пор составляет 100% (катализатор 2).

5 В качестве носителей, в принципе, можно использовать все носители, которые обладают макропорами, то есть носители, которые обладают исключительно макропорами, а также такие, которые наряду с макропорами содержат также мезопоры и/или микропоры.

Понятия "макропоры" и "мезопоры" в рамках настоящего изобретения используют в том смысле, в котором они определены в Pure Appl. Chem., 45, 79 (1976), а именно в
10 качестве пор, диаметр которых составляет выше 50 нм (макропоры) или диаметр которых составляет от 2 нм до 50 нм (мезопоры). "Микропоры" определены также в соответствии с вышеуказанной литературой и означают поры с диаметром ниже 2 нм.

Содержание активного металла составляет, в общем, от примерно 0,01 мас.% до примерно 30 мас.%, предпочтительно от примерно 0,01 мас.% до примерно 5 мас.% и в
15 особенности от примерно 0,1 мас.% до примерно 5 мас.% соответственно в расчете на общую массу используемого катализатора, причем содержания активных металлов, предпочтительно используемые в нижеописанных, предпочтительно применяемых катализаторах 1 и 2, еще раз указаны при обсуждении этих катализаторов по отдельности.

Теперь ниже будут подробно описаны предпочтительно применяемые катализаторы 1 и
20 2. При этом описание осуществляют, например, ссылаясь на использование рутения в качестве активного металла. Нижеприведенные указания также можно распространять на другие используемые активные металлы, как указано в настоящем контексте.

Катализатор 1

Применяемые согласно изобретению катализаторы 1 технически можно готовить
25 путем нанесения по меньшей мере одного металла VIII побочной подгруппы периодической системы элементов и, в случае необходимости, по меньшей мере одного металла I или VII побочной подгруппы периодической системы элементов на пригодный носитель.

Нанесения можно достигать путем пропитки носителя водными растворами солей металлов, как, например, водными растворами солей рутения, путем опрыскивания
30 носителя соответствующими растворами солей металлов или другими пригодными способами. В качестве солей металлов I, VII или VIII побочной подгруппы периодической системы элементов пригодны нитраты, нитрозилнитраты, галогениды, карбонаты, карбоксилаты, ацетилацетонаты, хлорсодержащие комплексы, нитритные комплексы или комплексы с аминами соответствующих металлов, причем предпочтительны нитраты и
35 нитрозилнитраты.

В случае катализаторов, которые наряду с металлом VIII побочной подгруппы периодической системы элементов содержат еще другие металлы в качестве активного металла на носителе, соли металлов, соответственно, растворы солей металлов, можно наносить одновременно или последовательно.

40 Покрытые, соответственно, пропитанные раствором соли металла носители затем высушивают предпочтительно при температурах 100-150°C и возможно прокаливают при температурах 200-600°C, предпочтительно 350-450°C. В случае отдельной пропитки катализатор после каждой стадии пропитки высушивают и возможно прокаливают, как указано выше. При этом последовательность, в которой осуществляют пропитку активными
45 компонентами, выбирают любым образом.

С нанесенным покрытием и высушенные, а также возможно прокаленные носители затем активируют путем обработки в газовом потоке, содержащем свободный водород, при температурах от примерно 30°C до примерно 600°C, предпочтительно от примерно 150°C до примерно 450°C. Газовый поток предпочтительно состоит из 50-100 об.% водорода и 0-
50 об.% азота.

Раствор соли металла или растворы солей металлов наносят на носитель или носители в таком количестве, что общее содержание активного металла, соответственно, в расчете на общую массу катализатора составляет от примерно 0,01 мас.% до примерно 30 мас.%,

предпочтительно от примерно 0,01 мас.% до примерно 5 мас.%, более предпочтительно от примерно 0,01 мас.% до примерно 1 мас.% и в особенности от примерно 0,05 мас.% до примерно 1 мас.%.

Удельная поверхность металла в катализаторе 1 составляет при этом в целом
5 предпочтительно от примерно 0,01 м²/г до примерно 10 м²/г, более предпочтительно от примерно 0,05 м²/г до примерно 5 м²/г и в особенности от примерно 0,05 м²/г до примерно 3 м²/г катализатора. Удельную поверхность металла определяют по способу хемосорбции, описанному J. Lemaitre и др. в книге "Characterization of Heterogeneous Catalysts", под редакцией Francis Delanney, изд. Marcel Dekker, Нью-Йорк, с.310-324, 1984 г.

10 В применяемом согласно изобретению катализаторе 1 соотношение удельных поверхностей активного металла (активных металлов) и носителя катализатора составляет предпочтительно меньше примерно 0,05, причем нижнее предельное значение составляет примерно 0,0005.

Используемые для приготовления применяемых согласно изобретению катализаторов
15 материалы носителей представляют собой такие, которые являются макропористыми и имеют средний диаметр пор по меньшей мере примерно 50 нм, предпочтительно по меньшей мере примерно 100 нм, в особенности по меньшей мере примерно 500 нм, и их удельная поверхность, определенная по методу БЭТ, составляет самое большее примерно
20 30 м²/г, предпочтительно самое большее примерно 15 м²/г, более предпочтительно самое большее примерно 10 м²/г, в особенности самое большее примерно 5 м²/г и еще более предпочтительно самое большее примерно 3 м²/г. Средний диаметр пор носителя составляет предпочтительно от примерно 100 нм до примерно 200 мкм, более предпочтительно от примерно 500 нм до примерно 50 мкм. Удельная поверхность
25 носителя, определенная по методу БЭТ, составляет предпочтительно от примерно 0,2 м²/г до примерно 15 м²/г, более предпочтительно от примерно 0,5 м²/г до примерно 10 м²/г, в особенности от примерно 0,5 м²/г до примерно 5 м²/г и еще более предпочтительно от примерно 0,5 м²/г до примерно 3 м²/г.

Удельную поверхность носителя определяют по методу БЭТ путем адсорбции азота, в
30 особенности согласно ДИН 66131. Определение среднего диаметра пор и распределение пор по величине осуществляют путем порометрии, в особенности согласно ДИН 66133.

Распределение пор носителя по величине предпочтительно может быть приблизительно бимодальным, причем распределение пор по диаметру с максимумами при примерно 600
35 нм и примерно 20 мкм при бимодальном распределении представляет собой особый вариант осуществления изобретения.

Далее, предпочтительным является носитель с удельной поверхностью 1,75 м²/г, который обладает этим бимодальным распределением пор по диаметру. Объем пор этого предпочтительного носителя составляет предпочтительно примерно 0,53 мл/г.

В качестве макропористого материала носителя применимы, например, обладающий
40 макропорами активированный уголь, карбид кремния, оксид алюминия, диоксид кремния, диоксид титана, диоксид циркония, оксид магния, оксид цинка или смеси из двух или более этих оксидов, причем предпочтительно используют оксид алюминия и диоксид циркония.

Дальнейшие подробные сведения относительно катализатора 1, соответственно, его
45 приготовления можно получить из заявки на патент ФРГ А-19624484.6, относящееся к этому содержанию которой полностью включено в контекст настоящей заявки путем ссылки.

Используемые для приготовления применяемого согласно изобретению катализатора 1а, который представляет собой предпочтительную форму выполнения катализатора 1, материалы носителей представляют собой такие, которые являются макропористыми и
50 имеют средний диаметр пор по меньшей мере 0,1 мкм, предпочтительно по меньшей мере 0,5 мкм, и обладают удельной поверхностью самое большее 15 м²/г, предпочтительно самое большее 10 м²/г, особенно предпочтительно самое большее 5 м²/г, в особенности самое большее 3 м²/г. Средний диаметр пор используемого в этом случае носителя

находится в области 0,1-200 мкм, в особенности 0,5-50 мкм. Удельная поверхность носителя составляет предпочтительно 0,2-15 м²/г, особенно предпочтительно 0,5-10 м²/г, в особенности 0,5-5 м²/г, в частности 0,5-3 м²/г. Также этот катализатор обладает, относительно распределения пор по диаметру, уже указанной выше бимодальностью с аналогичными распределениями и соответствующим предпочтительным объемом пор. Дальнейшие подробные сведения относительно катализатора 1а можно получить из заявки на патент ФРГ А-19604791.9, относящееся к этому содержанию которой полностью включено в контекст настоящей заявки путем ссылки.

Катализатор 2

Применяемые согласно изобретению катализаторы 2 содержат один или несколько металлов VIII побочной подгруппы периодической системы элементов в качестве активного компонента (активных компонентов) на носителе, как указанном в настоящем контексте. В качестве активного компонента (активных компонентов) предпочтительно используют рутений, палладий и/или родий.

Применяемые согласно изобретению катализаторы 2 технически можно готовить путем нанесения по меньшей мере одного активного металла VIII побочной подгруппы периодической системы элементов и, в случае необходимости, по меньшей мере одного металла I или VII побочной подгруппы периодической системы элементов на пригодный носитель. Нанесения можно достигать путем пропитки носителя водными растворами солей металлов, как, например, водные растворы солей рутения, путем опрыскивания носителя соответствующими растворами солей металлов или другими пригодными способами. В качестве солей металлов для приготовления растворов солей металлов пригодны нитраты, нитрозилнитраты, галогениды, карбонаты, карбоксилаты, ацетилацетонаты, хлорсодержащие комплексы, нитритные комплексы или комплексы с аминами соответствующих металлов, причем предпочтительны нитраты и нитрозилнитраты.

В случае катализаторов, которые содержат нанесенными на носитель несколько активных металлов, соли металлов, соответственно, растворы солей металлов можно наносить одновременно или последовательно.

Покрытые, соответственно, пропитанные раствором соли металла носители затем высушивают, причем предпочтительны температуры 100-150°C. Эти носители можно прокалывать при температурах 200-600°C, предпочтительно 350-450°C. Затем носители с нанесенным покрытием активируют путем обработки в газовом потоке, содержащем свободный водород, при температурах 30-600°C, предпочтительно 100-450°C и в особенности 100-300°C. Газовый поток предпочтительно состоит из 50-100 об.% водорода и 0-50 об.% азота.

Если на носители наносят несколько активных металлов и нанесение осуществляют последовательно, то носитель после каждого нанесения, соответственно, пропитки можно высушивать при температурах 100-150°C и можно осуществлять прокалывание при температурах 200-600°C. При этом последовательность, в которой осуществляют нанесение или пропитку раствором соли металла, выбирают любым образом.

Раствор соли металла наносят на носитель, соответственно, носители, в таком количестве, что содержание активного металла составляет 0,01-30 мас.%, предпочтительно 0,01-10 мас.%, более предпочтительно 0,01-5 мас.% и в особенности 0,3-1 мас.%, в расчете на общую массу катализатора.

Удельная поверхность металла в катализаторе составляет в целом предпочтительно 0,01-10 м²/г, особенно предпочтительно 0,05-5 м²/г и более предпочтительно 0,05-3 м²/г катализатора. Удельную поверхность металла определяют по способу хемосорбции, описанному J.Lemaitre и др. в книге "Characterization of Heterogeneous Catalysts", под редакцией Francis Delanney, изд. Marcel Dekker, Нью-Йорк, с.310-324, 1984 г.

В применяемом согласно изобретению катализаторе 2 соотношение удельных поверхностей по меньшей мере одного активного металла и носителя катализатора

составляет меньше примерно 0,3, предпочтительно меньше примерно 0,1 и в особенности примерно 0,05 или меньше, причем нижнее предельное значение составляет примерно 0,0005.

Используемые для приготовления применяемых согласно изобретению катализаторов 2 материалы носителей обладают макропорами и мезопорами.

При этом применяемые согласно изобретению носители имеют распределение пор, согласно которому от примерно 5% до примерно 50%, предпочтительно от примерно 10% до примерно 45%, более предпочтительно от примерно 10% до примерно 30% и в особенности от примерно 15% до примерно 25% объема пор образуют макропоры с диаметрами пор в области от примерно 50 нм до примерно 10000 нм, и от примерно 50% до примерно 95%, предпочтительно от примерно 55% до примерно 90%, более предпочтительно от примерно 70% до примерно 90% и в особенности от примерно 75% до примерно 85% объема пор образуют мезопоры с диаметром пор от примерно 2 нм до примерно 50 нм, причем, соответственно, сумма долей объемов пор составляет 100%.

Общий объем пор используемых согласно изобретению носителей составляет примерно 0,05-1,5 см³/г, предпочтительно 0,1-1,2 см³/г и в особенности примерно 0,3-1,0 см³/г. Средний диаметр пор используемых согласно изобретению носителей составляет от примерно 5 нм до 20 нм, предпочтительно от примерно 8 нм до примерно 15 нм и в особенности от примерно 9 нм до примерно 12 нм.

Удельная поверхность носителя составляет предпочтительно от примерно 50 м²/г до примерно 500 м²/г, более предпочтительно от примерно 200 м²/г до примерно 350 м²/г и в особенности от примерно 250 м²/г до примерно 300 м²/г.

Удельную поверхность носителя определяют по методу БЭТ путем адсорбции азота, в особенности согласно ДИН 66131. Определение среднего диаметра пор и распределение по величине осуществляют путем ртутной порометрии, в особенности согласно ДИН 66133.

Хотя, в принципе, можно использовать все известные для приготовления катализатора материалы носителей, которые обладают вышеуказанным распределением пор по величине, предпочтительно применяют активированный уголь, карбид кремния, оксид алюминия, диоксид кремния, диоксид титана, диоксид циркония, оксид магния, оксид цинка или их смеси, более предпочтительно оксид алюминия и диоксид циркония.

Дальнейшие подробные сведения в отношении катализатора 2 можно получить из заявки на патент ФРГ А-19624485.4, относящееся к этому содержанию которой полностью включено в контекст настоящей заявки путем ссылки.

Дальнейшие подробные сведения в отношении применяемых в способе согласно изобретению катализаторов, их структуры и приготовления можно получить из заявки на патент ФРГ 19917051.7, относящееся к этому содержанию которой полностью включено в контекст настоящей заявки путем ссылки.

Образующиеся при реакции низкокипящие побочные продукты во время реактивной дистилляции, в случае необходимости, в виде азеотропа с выделенными веществами отгоняют через головную часть колонны и выводят из реакционной системы.

Аналогично этому образующиеся высококипящие побочные продукты отделяют через нижнюю часть колонны.

Высвобождающуюся при сильно экзотермической реакции энергию используют для дистилляции.

В случае предлагаемого согласно изобретению способа наряду с бензолом может также происходить превращение его замещенных производных, как, например, толуол или ксилол, до соответствующих насыщенных углеводородов.

В рамках предлагаемого согласно изобретению способа, в принципе, можно использовать любые одно- или многоядерные ароматические соединения, которые либо незамещены, либо замещены по меньшей мере одной алкильной группой, аминогруппой или гидроксильной группой или комбинацией из двух или более этих групп, индивидуально или в виде смесей из двух или более этих соединений, предпочтительно индивидуально. Длина алкильной группы при этом также не подпадает ни под какие особые ограничения, в

общем, речь идет, однако, об алкильных группах с 1-30 атомами углерода, предпочтительно с 1-18 атомами углерода и в особенности с 1-4 атомами углерода.

Далее, согласно изобретению можно гидрировать ароматические соединения, в которых по меньшей мере одна гидроксильная группа и предпочтительно, далее, по меньшей мере одна незамещенная или замещенная алкильная группа и/или алкоксигруппа с 1-10 атомами углерода связана с ароматическим ядром, до соответствующих циклоалифатических соединений, причем можно использовать также смеси из двух или более этих соединений.

Ароматические соединения при этом могут быть одноядерными или многоядерными ароматическими соединениями. Ароматические соединения могут содержать по меньшей мере одну гидроксильную группу, которая связана с ароматическим ядром, причем самым простым соединением с этой группой является фенол. Ароматические соединения предпочтительно содержат одну гидроксильную группу на ароматическое ядро. Ароматические соединения могут быть замещены в ароматическом ядре или в ароматических ядрах одной или несколькими алкильными группами и/или алкоксигруппами, предпочтительно алкильными группами и/или алкоксигруппами с 1-10 атомами углерода, особенно предпочтительно алкильными группами с 1-10 атомами углерода, в особенности метальными, этильными, пропильными, изопропильными, бутильными, изобутильными, трет-бутильными группами; из алкоксигрупп предпочтительны алкоксигруппы с 1-8 атомами углерода, как, например, метокси-, этокси-, пропокси-, изопропокси-, бутокси-, изобутокси-, трет-бутоксигруппы. Ароматическое ядро или ароматические ядра, а также алкильные группы и алкоксигруппы могут быть незамещены или замещены атомами галогенов, в особенности атомами фтора, или могут содержать другие пригодные инертные заместители.

Гидрируемые согласно изобретению соединения предпочтительно содержат по меньшей мере одну, предпочтительно от одной до четырех, в особенности одну алкильную группу с 1-10 атомами углерода, которая предпочтительно находится в том же ароматическом ядре, как и по меньшей мере одна гидроксильная группа. Предпочтительными соединениями являются (моно)алкилфенолы, причем алкильная группа может находиться в о-, м- или п-положении к гидроксильной группе. В особенности предпочтительны транс-алкилфенолы, называемые также как 4-алкил-фенолы, причем алкильная группа предпочтительно содержит 1-10 атомов углерода и представляет собой в особенности трет-бутильную группу. Предпочтительным является 4-трет-бутилфенол. Используемыми согласно изобретению многоядерными ароматическими соединениями являются, например, β -нафтол и α -нафтол.

Ароматические соединения, в которых по меньшей мере одна гидроксильная группа и предпочтительно, далее, по меньшей мере одна незамещенная или замещенная алкильная группа и/или алкоксигруппа с 1-10 атомами углерода связана с ароматическим ядром, могут включать также несколько ароматических ядер, связанных через алкиленовую группу, предпочтительно метиленовую группу. Связывающая алкиленовая группа, предпочтительно метиленовая группа, может содержать один или несколько алкильных заместителей, которыми могут быть алкильные группы с 1-20 атомами углерода и предпочтительно алкильные группы с 1-10 атомами углерода, причем особенно предпочтительны метальные, этильные, пропильные, изопропильные, бутильные или трет-бутильные группы.

При этом каждое из ароматических ядер может содержать связанной по меньшей мере одну гидроксильную группу. Примерами таких соединений являются бисфенолы, которые в положении 4 связаны через алкиленовую группу, предпочтительно метиленовую группу.

В рамках способа согласно изобретению в особенности предпочтительно гидрируют замещенный алкильной группой с 1-10 атомами углерода, предпочтительно алкильной группой с 1-6 атомами углерода, фенол, причем алкильная группа незамещена или замещена ароматическим остатком, или смеси из двух или нескольких таких соединений.

Согласно следующему предпочтительному варианту осуществления этого способа, гидрируют п-трет-бутилфенол, бис(п-гидроксифенил)диметилметан или их смесь.

С помощью предлагаемого согласно изобретению способа, далее, можно гидрировать ароматические соединения, в которых по меньшей мере одна аминогруппа связана с ароматическим ядром, до соответствующих циклоалифатических соединений, причем можно использовать также смеси из двух или более таких соединений. При этом ароматические соединения могут быть одноядерными или многоядерными ароматическими соединениями. Ароматические соединения содержат по меньшей мере одну аминогруппу, связанную с ароматическим ядром. Ароматическими соединениями предпочтительно являются ароматические амины или диамины. Ароматические соединения могут быть замещены в ароматическом ядре или ароматических ядрах или в аминогруппе с помощью одной или нескольких алкильных групп и/или алкоксигрупп, предпочтительно алкильных групп с 1-20 атомами углерода, в особенности предпочтительно метильных групп, этильных групп, метокси-, этокси-, пропокси-, изопропокси-, бутокси-, изобутокси-, трет-бутоксигрупп. Ароматическое ядро или ароматические ядра, а также алкильные группы и алкоксигруппы могут быть незамещены или замещены атомами галогенов, в особенности атомами фтора, и могут содержать другие пригодные инертные заместители.

Ароматическое соединение, в котором по меньшей мере одна аминогруппа связана с ароматическим ядром, может включать также несколько ароматических ядер, связанных через алкиленовую группу, предпочтительно метиленовую группу. Связывающая алкиленовая группа, предпочтительно метиленовая группа, может содержать один или несколько алкильных заместителей, которые могут представлять собой алкильные группы с 1-20 атомами углерода и предпочтительно алкильные группы с 1-10 атомами углерода, причем особенно предпочтительными являются метильные, этильные, пропильные, изопропильные, бутильные, втор-бутильные или трет-бутильные группы.

Связанная с ароматическим ядром аминогруппа также может быть замещена одной или двумя из вышеуказанных алкильных групп.

Особенно предпочтительными соединениями являются анилин, нафтиламин, диаминобензолы, диаминотолуолы и бис-п-аминофенилметан или их смеси.

В частности, в рамках настоящего способа в особенности гидрируют следующие ароматические соединения: бензол, толуол, ксилолы, кумол, дифенилметан, три-, тетра-, пента- и гексабензолы, трифенилметан, алкилзамещенные нафталины, нафталин, алкилзамещенные антрацены, антрацен, алкилзамещенные тетралины и тетралин, а также анилин. В рамках настоящего способа предпочтительно гидрируют бензол до циклогексана.

Хотя гидрирование ароматических соединений можно осуществлять таким образом, что содержащий водород газ и жидкое ароматическое соединение, соответственно, жидкие ароматические соединения, вводят противотоком в колонну, предлагаемое согласно изобретению гидрирование предпочтительно осуществляют таким образом, что содержащий водород газ вводят противотоком к жидкому ароматическому соединению, соответственно, жидким ароматическим соединениям, в колонну, которая содержит один из вышеуказанных катализаторов. При этом жидкую фазу можно пропускать через колонну сверху вниз, а газообразную фазу - снизу вверх. Предпочтительно гидрирование осуществляют одностадийно или многостадийно. Описанный в настоящей заявке катализатор при этом используют по меньшей мере на одной стадии.

В качестве газов гидрирования можно применять любые газы, которые содержат свободный водород и не включают никаких вредных количеств катализаторных ядов, как, например, монооксид углерода. Можно применять, например, отходящие газы риформинга. В качестве газа гидрирования предпочтительно используют чистый водород.

Гидрирование согласно изобретению можно осуществлять в отсутствие или в присутствии растворителя или разбавителя, то есть нет необходимости осуществлять гидрирование в растворе.

В качестве растворителей или разбавителей можно использовать любые пригодные растворители или разбавители. При этом выбор не является критическим, пока используемый растворитель или разбавитель способен образовывать с гидрируемым ароматическим соединением гомогенный раствор.

Количество используемого растворителя или разбавителя особым образом не ограничено, и его можно выбирать в зависимости от потребности любым образом, причем, однако, предпочтительны такие количества, которые приводят к образованию 10-70 мас.-%-ного раствора предусмотренного для гидрирования ароматического соединения.

5 При применении растворителя в рамках предлагаемого согласно изобретению способа в качестве предпочтительного растворителя, соответственно, предпочтительных растворителей используют образовавшийся при гидрировании продукт, следовательно, соответствующее циклоалифатическое соединение или соответствующие циклоалифатические соединения, в случае необходимости, наряду с другими
10 растворителями или разбавителями. В этом случае часть образовавшегося при осуществлении способа продукта можно примешивать к еще гидрируемому ароматическому соединению.

Предлагаемый согласно изобретению способ обладает многочисленными преимуществами по сравнению со способами уровня техники. Реактивная дистилляция
15 сочетает осуществление химических реакций и дистилляционное разделение выделенных веществ и продуктов в одной установке. Это дает технологические преимущества в отношении проведения реакции и снижает расход энергии. К тому же, по сравнению с осуществлением реакции и дистилляции в отдельных установках достигают экономии в случае капиталовложений.

20 Сверх того, посредством предлагаемого согласно изобретению способа ароматические соединения при отчетливо более низких давлениях и температурах, чем описывается в уровне техники, селективно и с высоким выходом в единицу времени на единицу объема гидрируют до соответствующих циклоалифатических соединений. Даже при более низких давлениях и температурах катализаторы обладают высокой активностью.

25 Циклоалифатические соединения получают в форме высокой степени чистоты. Даже при незначительных давлениях циклоалифатические соединения получают с высоким выходом в единицу времени на единицу объема. Гидрирование далее можно осуществлять с превосходной селективностью без добавки вспомогательных химикалий.

На фигуре 1 представлена упрощенная схема дистилляционной установки для
30 осуществления способа согласно изобретению, в которой циклоалифатическое соединение выводят из нижней части колонны.

На фигуре 2 представлена такого типа упрощенная схема дистилляционной установки для осуществления способа согласно изобретению, в которой циклоалифатическое соединение выводят через боковой отвод.

35 Фигуры теперь будут пояснены подробнее, например, для случая получения циклогексана из бензола.

В случае предлагаемого в изобретении способа, согласно фигуре 1, реакцию осуществляют в реакционной колонне 4 на гетерогенном катализаторе 5, как указанный выше, посредством реактивной дистилляции. Место подвода 1 бензола находится в
40 верхней части 3 реакционной колонны 4, и место подвода 2 водорода расположено в нижней части реакционной колонны 4. Таким образом, осуществляют противоток реагентов внутри реакционной колонны 4. Бензол реагирует на гетерогенном катализаторе 5 при одновременной дистилляции с образованием циклогексана. Циклогексан является высококипящим компонентом системы веществ, дистиллируется в нижнюю часть колонны 6
45 и выводится по линии 8.

Так как бензол и циклогексан образуют низкокипящий азеотроп, концентрационный профиль в случае способа согласно изобретению устанавливают таким образом, что в нижней части колонны 6 нет никакого бензола, а область высокой концентрации бензола, соответственно, бензола/циклогексана находится на участке гетерогенного катализатора 5.

50 Образующиеся во время реакции побочные продукты представляют собой низкокипящие компоненты и конденсируются, в случае необходимости, в виде азеотропа с бензолом или циклогексаном в конденсаторе 9. Преобладающую часть содержащего бензол головного потока в виде флегмы 10 направляют в реакционную колонну 4 и незначительную часть 7

головного потока, содержащего побочные продукты, выводят. Сверх того, находящиеся в бензоле низкокипящие примеси также можно простым образом отделять до реакционной зоны с гетерогенным катализатором 5 и выводить с частью 7 головного потока.

5 Вместе с низкокипящими компонентами из реакционной колонны выходит непрореагировавший, поступающий в головную часть реакционной колонны 4 водород 11, который, в случае необходимости, после вывода парциального потока 12 с помощью компрессора 13 возвращают в нижнюю часть 6 реакционной колонны 4.

10 При осуществлении предлагаемого согласно изобретению способа с помощью установки, представленной на фигуре 2, циклоалифатическое соединение в качестве ценного продукта, в данном случае циклогексан, выводят через боковой отвод 14, находящийся в нижней части колонны 3б. В случае этого варианта осуществления по линии 8 из нижней части колонны 6 получают высококипящие компоненты. В отличие от фигуры 1 на фигуре 2 верхняя часть колонны обозначена как 3а; в остальном обозначения на фигуре 2 соответствуют таковым на фигуре 1.

15 Изобретение теперь поясняется подробнее с помощью следующих примеров.

Пример

Катализатор А

20 В случае этого катализатора речь идет об имеющемся в продаже катализаторе с 0,5% рутения на шариках оксида алюминия с мезо- и макропорами соответственно катализатору 2 настоящего изобретения.

Катализатор Б

25 Каталитическая насадка этого катализатора изготовлена из металлической ткани, которая предварительно была покрыта рутением. Способ приготовления описан в заявке на Европейский патент А-0564830, относящееся к этому содержанию которой полностью включено в контекст настоящей заявки путем ссылки.

Осуществление способа

30 Опытная установка состояла из обогреваемой, снабженной мешалкой реакционной колбы из высококачественной стали емкостью 2 л с насаженной на нее двухсекционной дистилляционной колонной (длина 1 м; диаметр 50 мм). Дистилляционная колонна в нижней части (0,5 м) была заполнена в одном опыте вышеуказанным катализатором А и в другом опыте катализатором Б, в то время как верхняя часть дистилляционной колонны была загружена дистилляционной насадкой типа Монтц АЗ-750. Бензол с помощью насоса дозировали в самую верхнюю секцию дистилляционной колонны. Водород дозировали в перегонный куб. Таким образом, реализовали противоток реагентов через катализатор.

35 Водород и образующиеся побочные продукты выводили из реакционной колонны и конденсировали в парциальном конденсаторе (ПК). Конденсат через распределитель флегмы поступал в сборник. Остающийся поток отходящего газа пропускали через вымораживающую ловушку и затем для измерения объема - через газовый счетчик.

40 Установка была снабжена регулятором давления и рассчитана на давление в системе 20 бар.

Все входящие и выходящие массопотоки во время продолжительности опыта непрерывно учитывали и регистрировали, чтобы можно было составить баланс по массе в зависимости от времени.

45 Альтернативно этому с помощью той же самой опытной установки осуществляли сравнительный опыт в оросительном режиме.

Условия и результаты опытов представлены в таблице 1.

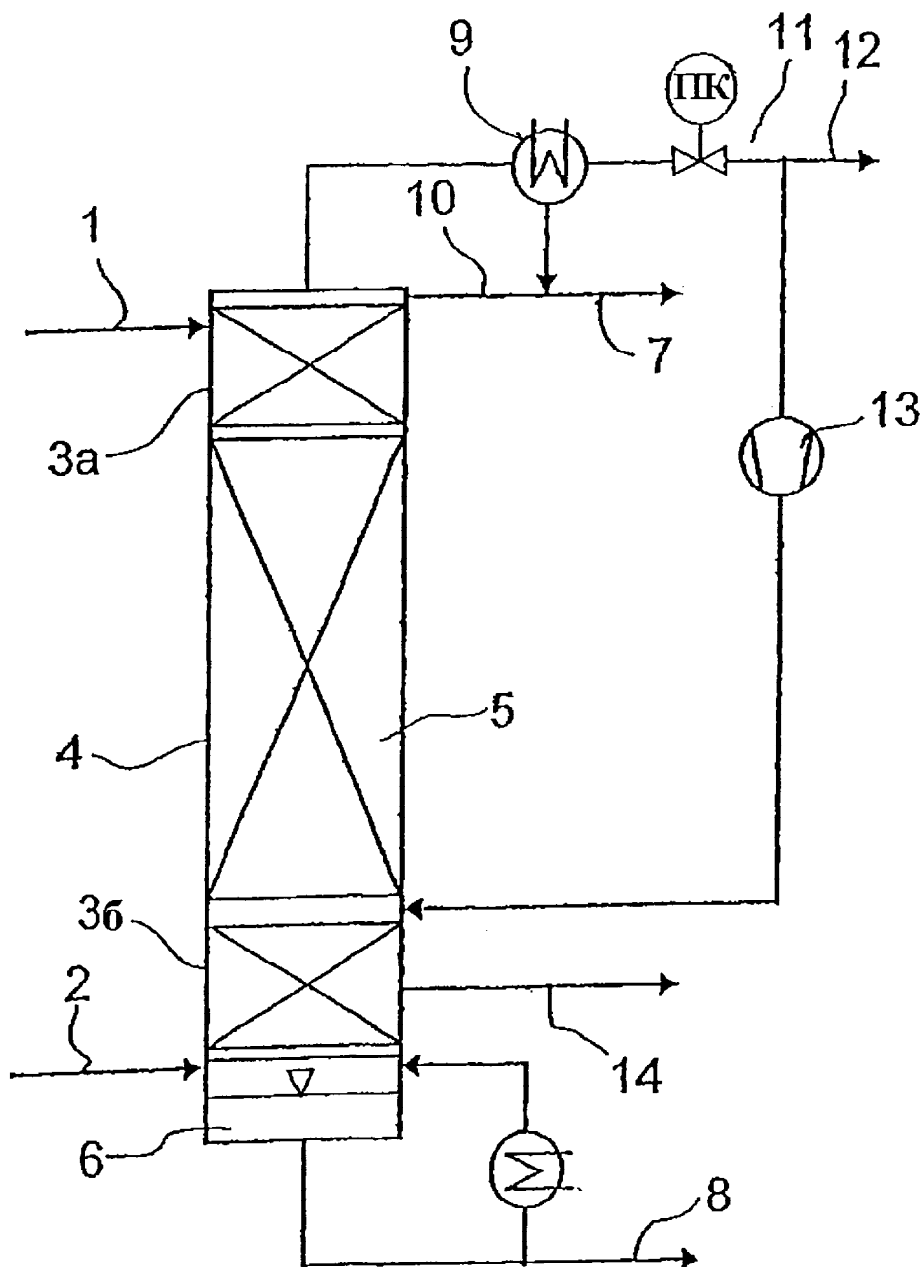
Таблица 1 Гидрирование бензола до циклогексана													
Опыт	Колонна	Подвод бензола [г/час]	Вывод из низа колонны [г/час]	Вывод дистиллята [г/час]	Абс. давление [бар]	Т низа колонны [°C]	Т верха колонны [°C]	Дистиллят бензол [%]	Дистиллят ЦГ [%]	Дистиллят ПП [%]	Низ колонны бензол [%]	Низ колонны ЦГ [%]	Низ колонны ПП [%]
1 (бензол)	Вариант 1 РД	92	85	7	6	157	118	75,3	41,4	1,3	<100 ч/млн	100,0	<100 ч/млн
2 (бензол)	Вариант 2 РО	100	100	0	6	157	25	-	-	-	18,8	80,5	0,71

3 (бензол)	Вариант 1 РД	100	100	5	6	151	118	56,2	40,2	1,1	<100 ч/млн	100,0	<100 ч/млн
4 (бензол)	Вариант 2 РО	100	100	0	6	151	25	-	-	-	12,0	88,0	<100 ч/млн

5
Вариант 1: катализатор секции 1: сыпучий материал с катализатором А;
секция 2: тканевая насадка Монтц В1-750;
Вариант 2: секция 1: тканевая насадка с катализатором Б;
секция 2: тканевая насадка Монтц В1-750. РД: реактивная дистилляция; РО: оросительный режим; Т: температура; ЦГ: циклогексан; ПП: побочные продукты.

Формула изобретения

- 10
15
20
25
30
35
40
45
50
1. Способ гидрирования незамещенного одноядерного ароматического соединения до соответствующего циклоалифатического соединения с помощью газообразного водорода в присутствии по меньшей мере одного катализатора гидрирования в реакционной колонне при пропускании компонентов реакции через фиксированный (фиксированные) в реакционной колонне катализатор (катализаторы) гидрирования, причем гидрирование осуществляют таким образом, что циклоалифатические соединения выводят из бокового отвода, или нижней части колонны, или из бокового отвода и нижней части колонны.
 2. Способ по п.1, в котором компоненты реакции пропускают противотоком через фиксированный (фиксированные) в реакционной колонне катализатор (катализаторы) гидрирования.
 3. Способ по п.1 или 2, в котором гидрирование осуществляют при давлении ниже 20 бар и при температуре ниже 200°C.
 4. Способ по одному из пп.1-3, в котором гидрирование осуществляют при давлении ниже 13 бар и при температуре ниже 150°C.
 5. Способ по одному из пп.1-4, в котором в качестве катализатора применяют гетерогенный катализатор.
 6. Способ по п.5, в котором в качестве катализатора применяют рутениевый катализатор.
 7. Способ по п.5 или 6, в котором в качестве катализатора применяют рутениевый катализатор в виде сыпучего материала в реакционной колонне и/или в виде дистилляционной насадки в колонне, предпочтительно в виде состоящей из неорганических или органических нитей, покрытой рутением дистилляционной насадки.
 8. Способ по одному из пп.1-7, в котором гидрирование осуществляют при давлении в области 1-20 бар, предпочтительно 5-13 бар, и/или при температуре в области 50-200°C, предпочтительно 80-150°C.
 9. Способ по одному из пп.1-8, в котором при гидрировании парциальное давление водорода составляет величину в области 0,1-20 бар, предпочтительно 5-13 бар.
 10. Способ по одному из пп.1-9, в котором нежелательные побочные продукты во время реакционной дистилляции удаляют через головную часть колонны.
 11. Способ по одному из пп.1-10, в котором получают циклогексан из бензола.



ФИГ. 2