



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 280 424**

51 Int. Cl.:
C07C 209/72 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01992614 .6**

86 Fecha de presentación : **10.10.2001**

87 Número de publicación de la solicitud: **1337331**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **27.08.2003**

54 Título: **Procedimiento para la hidrogenación catalítica de aminas aromáticas o heteroaromáticas.**

30 Prioridad: **02.11.2000 DE 100 54 347**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.09.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.09.2007

73 Titular/es: **Degussa GmbH**
Bennigsenplatz 1
40474 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es: **Haas, Thomas;**
Jaeger, Bernd;
Sauer, Jörg y
Vanheertum, Rudolf

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la hidrogenación catalítica de aminas aromáticas o heteroaromáticas.

5 El invento se refiere a un procedimiento para la hidrogenación catalítica de compuestos orgánicos, en particular de compuestos orgánicos inestables, tomados de la serie de las aminas aromáticas y heteroaromáticas, en presencia de un catalizador con soporte, con un revestimiento que contiene rutenio como metal activo. Como compuestos inestables han de entenderse en este contexto aquellos que tienen más de una agrupación hidrogenable o, junto a una agrupación hidrogenable, por lo menos otro grupo funcional.

10 Es conocido hidrogenar compuestos orgánicos con uno o varios compuestos insaturados y eventualmente con grupos funcionales adicionales, mediando utilización de un catalizador con soporte que contiene metales nobles. El resultado de la hidrogenación, en particular la selectividad y la estereoselectividad, dependen, aparte de con respecto del metal noble eficaz catalíticamente, también de la estructura del material de soporte.

15 De acuerdo con el documento de patente de los EE.UU. US 4.343.955, se pueden hidrogenar alquil-fenoles, en presencia de un catalizador con soporte sobre la base de rutenio sobre un soporte de óxido de aluminio, para dar alquil-ciclohexanoles con una alta proporción de cis. El óxido de aluminio empleado en la preparación del catalizador con soporte debe tener una superficie específica suficientemente alta, en particular de 100 a 300 m²/g. Como producto secundario, por deshidratación se forma en una cierta extensión también el correspondiente alquil-benceno.

20 Se desea sin embargo en muchos casos una estereoselectividad aumentada adicionalmente con respecto a este documento, al mismo tiempo que, adicionalmente, un alto período de tiempo de servicio del catalizador.

25 El documento de patente europea EP 0.814.098 enseña un procedimiento para la reacción de diferentes compuestos orgánicos, entre ellos compuestos aromáticos, en los que por lo menos un grupo hidroxilo o un grupo amino está unido al núcleo aromático, y además compuestos carbonílicos, nitrilos y polímeros insaturados múltiples veces, en presencia de un catalizador de rutenio provisto de un soporte. Se consiguen unos altos grados de conversión y rendimientos así como unas altas cargas con catalizador y unos largos períodos de tiempo de servicio, cuando un 10 - 50% del volumen de poros del soporte está formado por macroporos con un diámetro de poros de 50 nm a 10.000 nm y un 50 - 90% del volumen de poros del soporte está formado por mesoporos con un diámetro de poros situado en el intervalo de 2 - 50 nm. El soporte, en cuyo caso se trata de materiales del tipo de óxidos o de carburos, tiene preferiblemente una superficie según BET de 50 - 500 m²/g. Tales catalizadores tienen ciertamente una alta actividad de hidrogenación, pero la estereoselectividad de un procedimiento realizado con ellos, tal como se pone de manifiesto a partir del Ejemplo 3 de este documento, es pequeña - en el caso de la hidrogenación del p-terc.-butil-fenol se forman el trans-4-terc.-butil-ciclohexanol y su isómero cis en la relación de 2 a 1.

30 Para la hidrogenación de polímeros insaturados es apropiado, de acuerdo con el documento de patente de los EE.UU. US 5.110.779, un catalizador con soporte sobre la base de un material de soporte macroporoso, tal como tierra de diatomeas, óxido de aluminio o carbón activo con un revestimiento de un metal del grupo VIII, tal como paladio, platino y rutenio. Una característica esencial del catalizador con soporte y que resulta esencial para una buena hidrogenación de olefinas, es la distribución de los poros, según la cual un 90% del volumen de poros se compone de poros con un diámetro de > 1.000 Angström, y estando situada la relación de la superficie del metal a la superficie del soporte en el intervalo de 0,07 a 0,75 por 1. Los materiales de soporte, utilizados a modo de ejemplo, tenían en este caso las siguientes superficies según BET: tierra de diatomeas 2,5 - 3,5 m²/g; Al₂O₃ 10 - 15 m²/g; carbón activo 6 - 10 m²/g. El óxido de aluminio y el ácido silícico, con una superficie según BET situada en el intervalo de 30 - aproximadamente 300 m²/g, se manifestaron, en contraposición con esto, como poco activos catalíticamente en la hidrogenación de polímeros olefínicos.

35 El documento de solicitud de patente europea EP-A-0.813.906 divulga un procedimiento para la reacción de compuestos orgánicos en presencia de catalizadores, que comprenden rutenio como metal activo sobre un soporte, teniendo el soporte un diámetro medio de poros de por lo menos 50 nm y una superficie según BET de a lo sumo 30 m²/g, y siendo la proporción del metal activo de 0,01 - 30% en peso del peso total del catalizador y siendo menor que 0,05 la relación de las superficies del metal activo y del soporte de catalizador. Como conversión química de compuestos orgánicos se menciona también la hidrogenación de aminas aromáticas, pero el documento no contiene sin embargo ninguna enseñanza acerca de la estereoselectividad de esta reacción. En los Ejemplos 5, 6 y 7 se describe la hidrogenación de anilina y toluilen-diamina con un catalizador, que contiene 0,5% en peso de rutenio sobre un soporte macroporoso de óxido de aluminio con una superficie según BET de 10 m²/g. El Ejemplo 7 no contiene ningún dato acerca de la distribución de estereoisómeros de la mezcla de isómeros de diaminas cicloalifáticas, que se ha obtenido al realizar la hidrogenación de toluilen-diamina.

40 Por consiguiente, es misión del presente invento poner a disposición un procedimiento adicional para la hidrogenación de compuestos orgánicos, en particular de compuestos orgánicos inestables, tomados entre la serie de las aminas aromáticas y heteroaromáticas en presencia de un catalizador de rutenio y un soporte, que esté mejorado por lo menos en una característica en comparación con los procedimientos conocidos con anterioridad.

45 De acuerdo con una misión adicional del invento, la hidrogenación de compuestos, que pueden conducir a estereoisómeros, se debería poder llevar a cabo con una estereoselectividad más alta. De acuerdo con una misión adicional, la

actividad del catalizador, en el caso de la hidrogenación de compuestos inestables, debería ser aumentada en comparación con los procedimientos conocidos con anterioridad, y adicionalmente no debería crecer el contenido de productos secundarios con el período de tiempo de servicio del catalizador.

- 5 Los procedimientos planteados por las misiones mencionadas, así como otras, como se establecen a partir de la siguiente memoria descriptiva, se resuelven mediante el procedimiento conforme al invento así como mediante el catalizador utilizado para su realización.

10 Se encontró un procedimiento para la hidrogenación catalítica de un compuesto orgánico, tomado entre la serie de las aminas aromáticas y heteroaromáticas, en presencia de un catalizador con soporte que tiene un material de soporte de tipo de óxido, carburo, nitruro o silicato, y un revestimiento que contiene rutenio como metal activo, teniendo el material de soporte, antes de la carga con por lo menos un metal activo, una superficie según BET(N₂) de menos que 10 m²/g y estando excluida una tierra de diatomeas con una superficie según BET(N₂) mayor que 2 m²/g, el cual está caracterizado porque se utiliza un catalizador con soporte, cuyo contenido de rutenio es de 1,6 a 3% en peso, y cuyo
15 contenido de rutenio constituye por lo menos un 50% en peso de los metales activos.

Las reivindicaciones subordinadas del procedimiento reivindicado se dirigen a formas preferidas de realización, en particular a la utilización de un catalizador, que como metales activos contiene por lo menos 90% en peso, de manera preferida por lo menos 99% en peso, de rutenio. El catalizador con soporte, puede contener como metales activos,
20 aparte de por lo menos 50% en peso de rutenio, uno o varios otros metales activos catalíticamente, en particular metales de los grupos secundarios 1°, 7° y 8° del sistema periódico. En los casos de estos otros metales, se trata en particular de paladio, platino, cobre, cobalto y níquel.

En el caso de los materiales de soporte que se han de emplear para la preparación de los catalizadores con soporte
25 que se han de utilizar conforme al invento, se trata de un material del tipo de óxido, nitruro, carburo o silicato; están excluidas, sin embargo, unas tierras de diatomeas con una superficie específica según BET(N₂) de > 2 m²/g. Apropriados materiales del tipo de óxidos son en particular óxidos de aluminio, silicio, titanio, zirconio, magnesio y zinc, presentes en la naturaleza y preparados por síntesis, y mezclas de ellos, o cristales mixtos, tales como perowskita, p.ej. Mg Al₂O₄. Materiales del tipo de óxidos, especialmente apropiados, son óxido de aluminio, dióxido de titanio,
30 dióxido de silicio y dióxido de zirconio. Dentro de los materiales de soporte del tipo de silicatos se han de mencionar en particular silicatos de aluminio, así como silicatos de zirconio, sintéticos. Dentro de los materiales de soporte del tipo de nitruros entran en consideración en particular los nitruros de aluminio, silicio, titanio, zirconio, niobio y tántalo, así como los nitruros, que contienen por lo menos uno de estos metales, y adicionalmente otro metal. Se pueden emplear también carburos tales como carburo de silicio. Como los materiales de soporte del tipo de óxidos y respectivamente
35 de silicatos, se han de entender también fritas (materiales sinterizados) de vidrio que se componen de una manera diversa.

Los materiales de soporte de los catalizadores con soporte que se han de utilizar conforme al invento, tienen conforme al invento una superficie específica, medida mediante el procedimiento de BET por adsorción de N₂, por
40 ejemplo según la norma DIN 66131, de < 10 m²/g, en particular igual o menor que 5 m²/g y de manera especialmente preferida de 0,1 a 2 m²/g. Para la hidrogenación, la deshidrogenación, la hidrogenólisis y la hidrogenación aminante se utilizaron en el estado de la técnica usualmente unos catalizadores con soporte, cuyo material de soporte tiene una superficie específica situada en el intervalo de 50 - 500 m²/g - véase por ejemplo el documento EP 0.814.098. El estado de la técnica conoce solamente unos pocos documentos dirigidos a la hidrogenación, pasando a utilizarse unos
45 catalizadores con soporte del tipo de óxidos, que contienen rutenio, cuyo material de soporte tiene 10 y respectivamente 20 m²/g - véase el documento de patente de los EE.UU 5.110.779 -. Este documento se refiere a la hidrogenación de compuestos muy especiales, pero no sugiere, con excepción de las tierras de diatomeas, utilizar para catalizadores con soporte que contienen rutenio, un material de soporte con una superficie según BET de < 10 m²/g, en particular menor que 5 m²/g, y de manera especialmente preferida de 0,1 a 2 m²/g.

50 Materiales de soporte con la superficie según BET conforme al invento, se pueden obtener por ejemplo mediante conocidos procedimientos de precipitación o procedimientos pirolíticos a la llama (= de pirólisis ígnea), siguiendo a la preparación una etapa de calcinación - en dependencia de la temperatura de calcinación y de la duración de esta calcinación, se pueden ajustar las deseadas superficies según BET. En el caso de algunos de los materiales de soporte
55 que se han de utilizar conforme al invento, se trata de productos presentes en la naturaleza, tales como, por ejemplo, cuarzo, rutilo y zircón.

El revestimiento de los materiales de soporte antes mencionados, con rutenio y, eventualmente de manera adicional, con otros metales, se efectúa de una manera de por sí conocida. Es especialmente apropiado el denominado "método de humedecimiento incipiente" [en inglés incipient wetness method] (publicado en la obra de Preparation of Catalysts [Preparación de catalizadores], Delmond, B. Jakobs, P.A., Poncalt, G., Amsterdam Elsevier, 1976, página 13). En este caso se determina en primer lugar la capacidad de adsorción de agua que presenta el material de soporte. De un modo correspondiente a esta capacidad de adsorción, se prepara una solución acuosa de cloruro de rutenio o una solución
60 que, aparte de cloruro de rutenio, contiene también compuestos de otros metales activos para hidrogenación, en la concentración que es necesaria para el revestimiento.

A continuación, el soporte es tratado con esta solución, siendo adsorbida la cantidad total de la solución. El soporte cargado es secado bajo una presión normal o bajo una presión reducida, en una atmósfera gaseosa inerte a una

temperatura de preferiblemente 20 - 100°C. Finalmente, el soporte impregnado es hidrogenado para la formación de los metales activos en hidrogenación, preferiblemente mediando utilización de hidrógeno a una temperatura de 100 - 500°C durante un período de tiempo de 20 minutos a 24 horas. Siempre y cuando que se desee, el catalizador con soporte hidrogenado es lavado. El mencionado método de preparación conduce a una fina distribución del rutenio sobre el soporte de catalizador, estando situado el tamaño de los cristallitos por lo general en el intervalo de 1 - 5 nm. El catalizador con soporte utilizado contiene de 1,6 a 3% en peso de rutenio, constituyendo el rutenio por lo menos un 50% en peso, preferiblemente más de un 90% en peso, en particular más de un 99% en peso de los metales activos.

Mediando empleo de los catalizadores con soporte que contienen rutenio, conformes al invento, se pueden hidrogenar aminas aromáticas o heteroaromáticas. La estructura especial del catalizador con soporte que contiene rutenio, que se ha de utilizar, hace que éste sea especialmente apropiado para la hidrogenación de compuestos inestables. Como compuestos inestables se entienden en este contexto aquellos que, aparte de la agrupación insaturada que se ha de hidrogenar, tienen adicionalmente uno o varios grupos funcionales y por consiguiente, por medio de reacciones secuenciales o secundarias, pueden disminuir la selectividad de la hidrogenación, de manera tal que, aparte del producto diana hidrogenado, resulten también uno o varios otros productos distintos. Los compuestos orgánicos que se han de hidrogenar son inestables, en particular, cuando el grupo funcional está situado en posición α , β o γ con relación a la agrupación insaturada. Compuestos orgánicos, accesibles a la hidrogenación conforme al invento, son aminas aromáticas y heteroaromáticas, tales como 4,4'-, 2,2'- y 2,4'-diamino-difenilmetano y mezclas de isómeros de éstos.

La realización de la hidrogenación se efectúa de una manera de por sí conocida, en la que el compuesto orgánico que se ha de hidrogenar es hecho reaccionar en presencia o ausencia de un disolvente a la temperatura ambiente, o a temperatura elevada, bajo una correspondiente presión de hidrógeno, en presencia del catalizador con soporte conforme al invento. El catalizador puede pasar a utilizarse en este caso en forma de un catalizador en suspensión o de un catalizador de lecho sólido.

La hidrogenación en lecho sólido puede llevarse a cabo en un denominado modo de funcionamiento con burbujas (lecho sólido anegado) o en un modo de funcionamiento de lecho en corrimiento. El modo de funcionamiento de lecho en corrimiento, en el cual un medio líquido, que contiene el compuesto orgánico, corre por encima del lecho de catalizador, y el hidrógeno circula en isocorriente o contracorriente con relación a éste, es preferido en particular en el caso de la hidrogenación de compuestos orgánicos inestables.

Se encontró que los catalizadores con soporte, que se han de utilizar conforme al invento, conducen de manera sorprendente a una estereoselectividad de la reacción más alta que la de los catalizadores de rutenio y un soporte sobre la base de un material de soporte con una superficie según BET de $> 10 \text{ m}^2/\text{g}$. Al mismo tiempo, se comprobó que la actividad catalítica de los catalizadores con soporte que se han de utilizar conforme al invento, permanece constante incluso después de una larga duración en servicio, de manera tal que también permanece esencialmente constante la composición de productos del producto hidrogenado. Mediando empleo de catalizadores de Ru y un soporte, conocidos con anterioridad, aumenta, con una duración en servicio creciente, la proporción de productos secundarios y disminuye el período de tiempo de servicio del catalizador. Se supone que las mencionadas ventajas han de ser atribuidas al hecho de que, como consecuencia de la estructura del catalizador, el compuesto orgánico que se ha de hidrogenar está en contacto solamente durante un breve período de tiempo con la superficie eficaz catalíticamente, puesto que él no es retenido en los mesoporos.

Las ventajas del invento consten en que:

- * los nuevos catalizadores de Ru y un soporte son especialmente apropiados para la hidrogenación de compuestos inestables;
- * los catalizadores se distinguen por un alto período de tiempo de servicio;
- * la composición de productos del producto hidrogenado permanece en lo esencial constante, incluso después de una prolongada duración en servicio;
- * en presencia del catalizador de Ru y un soporte conforme al invento, se pueden obtener compuestos orgánicos más funcionales en una estereoselectividad más alta.

Los siguientes Ejemplos y Ejemplos comparativos ilustran el procedimiento conforme al invento y las ventajas que se pueden conseguir con éste.

Preparación del catalizador

Se determinó la absorción de agua del soporte en g de H_2O por 100 g de soporte.

Para la carga de 250 ml de un soporte se disolvió RuCl_3 en agua destilada. Se dispusieron previamente 250 ml en un recipiente para gragear y, estando girando el recipiente, se regaron con la solución de RuCl_3 .

ES 2 280 424 T3

El soporte revestido se secó en presencia de aire durante 16 horas y a continuación se calentó a 200° en un horno tubular. A continuación, el soporte revestido se redujo con hidrógeno a 200°C durante 8 horas. El catalizador de Ru y soporte, reducido, se despejó por lavado tres veces, en cada caso con 40 ml de cloruro y agua destilada. La siguiente Tabla muestra características esenciales de dos catalizadores de Ru y un soporte, conformes al invento (Ejemplos 1 y 2), así como las características de dos catalizadores de Ru y un soporte, que no son conformes al invento (Ejemplos comparativos 1 y 2).

	Soporte	BET (N ₂) g/m ² de soporte	Soporte d (mm)	Carga con Ru (% en peso)
B 1	α Al ₂ O ₃	aprox. 0,2	1,5	2,0
B 2	Rutilo	1	1,5	1,6
VB 1	γ Al ₂ O ₃	230	1,2	5,0
VB 2	Rutilo / anatasa	52	1	1,2

B = Ejemplo; VB = Ejemplo comparativo

d = diámetro

Ejemplo 3

Se hidrogenó la 4,4'-metilen-dianilina (= 4,4'-MDA) para dar el 4,4'-diamino-diciclohexilmetano (4,4'-HMDA) con una baja proporción de isómeros trans-trans.

La hidrogenación se llevó a cabo en régimen continuo en una instalación de lecho en corrimiento con 45 ml de volumen del reactor. La instalación se componía de un colector previo de líquido, del reactor y de un aparato separador de líquido. La temperatura de la reacción se ajustó a través de un circuito de un portador de calor y un aceite. La presión y el caudal de la corriente de hidrógeno se regularon por medios electrónicos. La solución que contenía la 4,4'-MDA, con metanol como disolvente, se añadió dosificadamente a la corriente de hidrógeno con una bomba, y la mezcla se alimentó por la parte superior del reactor (modo de funcionamiento de lecho en corrimiento). Después de que la solución hubo corrido a través del reactor, el producto se retiró a intervalos regulares desde el aparato separador. La concentración de la solución de MDA en bruto fue en todos los casos de 20% en peso. La MDA en bruto contenía 85% en peso de 4,4'-MDA. En la HMDA en bruto está contenido todavía de un 10 a un 20% en peso de oligómeros. La presión en el reactor fue en todos los casos de 80 bar, la carga con líquido LHSV fue de 0,5 h⁻¹. Se empleó un catalizador de Ru y un soporte de acuerdo con el Ejemplo 1. La temperatura de reacción fue de 100°C.

El grado de conversión de la 4,4'-MDA fue de 94% y el rendimiento del 4,4'-HMDA fue de 67%. La proporción de trans-trans era de 14%.

Ejemplo comparativo 3

De una manera análoga a la del Ejemplo 1, se hidrogenó la 4,4'-MDA mediando empleo del catalizador de Ru y un soporte de Al₂O₃, que no es conforme al invento, a 100°C para dar el 4,4'-HMDA. El grado de conversión de la 4,4'-MDA era de 84% y el rendimiento del 4,4'-HMDA era de 59%. Se ajustó una proporción de trans/trans de 21%.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la hidrogenación catalítica de un compuesto orgánico tomado de la serie de las aminas aromáticas y heteroaromáticas en presencia de un catalizador con soporte, con un material de soporte del tipo de óxido, carburo, nitruro o silicato, y con un revestimiento que contiene rutenio como metal activo, teniendo el material de soporte, antes de la carga con por lo menos un metal activo, una superficie según BET(N₂) de menos que 10 m²/g y estando excluida una tierra de diatomeas con una superficie según BET(N₂) de más que 2 m²/g,
10 **caracterizado** porque
se utiliza un catalizador con soporte, cuyo contenido de rutenio es de 1,6 a 3% en peso, y cuyo contenido de rutenio constituye por lo menos un 50% en peso de los metales activos.
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,
caracterizado porque
el rutenio constituye por lo menos un 90% en peso de los metales activos fijados al soporte.
- 20 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1,
caracterizado porque
el rutenio constituye por lo menos un 99% en peso de los metales activos fijados al soporte.
- 25 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3,
caracterizado porque
30 el catalizador con soporte contiene como metales activos, aparte de rutenio, uno o varios metales tomados entre la serie de los grupos secundarios 1º, 7º y 8º del sistema periódico.
- 35 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4,
caracterizado porque
el material de soporte del catalizador con soporte tiene una superficie según BET(N₂) de desde 0,1 hasta menos que 5 m²/g.
- 40 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5,
caracterizado porque
45 el material de soporte del catalizador con soporte tiene una superficie según BET(N₂) situada en el intervalo de 0,1 a 2 m²/g.
- 50 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6,
caracterizado porque
como amina aromática se hidrogena la 4,4' - ó 4,2' -metilen-dianilina o una mezcla de isómeros de ésta, obteniéndose el 4,4' - ó 4,2' -diamino-diciclohexilmetano o una mezcla de reacción que contiene este producto.