

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 614 356**

51 Int. Cl.:

C07C 209/72 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2015** E 15153576 (2)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.11.2016** EP 2905272

54 Título: **Procedimiento de hidrogenación de poliaminas y dipoliaminas aromáticas a poliaminas y dipoliaminas cicloalifáticas**

30 Prioridad:

05.02.2014 EP 14153937

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

30.05.2017

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**MÜLLER, THOMAS;
GÜRTLER, CHRISTOPH;
HALPAAP, REINHARD;
GEBAUER-HENKE, EWA;
LEITNER, WALTER;
TOMKINS, PATRICK y
THIEBES, CHRISTOPH**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 614 356 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de hidrogenación de poliaminas y dipoliaminas aromáticas a poliaminas y dipoliaminas cicloalifáticas

La presente invención se refiere a un procedimiento catalítico de hidrogenación de aminas aromáticas con la ayuda de un sistema catalizador seleccionado. La hidrogenación de anillos aromáticos que tienen dos o más grupos amino unidos al anillo aromático produce anillos hidrogenados aminosustituídos, tales como poliaminas o dipoliaminas cicloalifáticas, que son intermedios químicos útiles, por ejemplo, para reacción adicional con epóxidos o isocianatos. Los grupos amino pueden convertirse también en grupos isocianato, por ejemplo, mediante reacción con fosgeno o a través de procedimientos exentos de fosgeno conocidos. Los isocianatos o diisocianatos, o de funcionalidad superior, cicloalifáticos pueden utilizarse también como monómeros para preparar polímeros, en particular, poliuretanos.

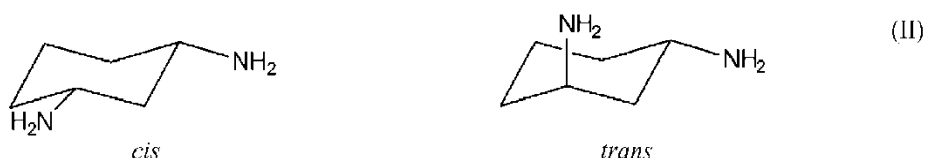
Hasta ahora, muchos materiales de poliuretano se preparan basándose en poliaminas y dipoliaminas aromáticas como materiales de partida. Una desventaja de usar poliaminas y dipoliaminas aromáticas es que las aminas, los poliisocianatos y dipoliisocianatos aromáticos correspondientes y los productos resultantes oscurecen con el tiempo y gradualmente se vuelven marrones o negros, debido, por ejemplo a la oxidación tras el contacto con el aire. Los productos derivados de isocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos se comportan de forma diferente y se sabe que son "estables a la luz" tras la conversión a poliisocianatos o poliuretanos. La estabilidad de los compuestos derivados de poliaminas y dipoliaminas puede mejorarse hidrogenando el anillo aromático a las poliaminas y dipoliaminas cicloalifáticas correspondientes. Los catalizadores de hidrogenación heterogéneos conocidos, sin embargo, carecen de suficiente actividad para la hidrogenación nuclear de los anillos aromáticos aminosustituídos y carecen de quimioselectividad hacia las aminas primarias. Las reacciones secundarias frecuentemente observadas incluyen la condensación de los grupos amino primarios con grupos amino secundarios o terciarios y/o la escisión hidrogenolítica de la unión C-N entre el anillo aromático y el grupo amino.

Además, muchas aplicaciones de poliaminas y dipoliaminas, tales como para preparar principios activos en la industria farmacéutica o el uso como monómero para preparar polímeros, requiere un alto grado de selectividad estereomérica con respecto a la posición de los sustituyentes relativos entre sí en el anillo hidrogenado, tal como el anillo cicloalifático resultante. Cuando se incorpora en una cadena polimérica, por ejemplo, mediante conversión al diisocianato correspondiente y la posterior reacción con un diol, *trans*-1,4-diaminociclohexano da como resultado una cadena polimérica con conexiones lineales, mientras que *cis*-1,4-diaminociclohexano da como resultado una cadena polimérica con conexiones no lineales. Los materiales fabricados con polímeros con dichas conexiones lineales o no lineales presentan diferentes propiedades macroscópicas, tales como diferente temperatura de transición vítrea. Las propiedades de los materiales fabricados a partir de mezclas diastereoméricas de 1,4-diaminociclohexanos varían con el contenido de los diferentes diastereómeros. Por lo tanto, el control de la relación de los diastereómeros es esencial para controlar las propiedades de dichos materiales. Los diastereómeros pueden tener también diferentes reactividades, de tal manera que las composiciones que tienen una elevada proporción de un diastereómero pueden mejorar la uniformidad de las velocidades de reacción cuando se usan en reacciones posteriores, tales como reacciones de poliadición o fosgenación.

1,2-Diaminociclohexanos con dos grupos amino unidos al mismo sistema de anillo cicloalifático en la posición 1,2, como se representa por las fórmulas (I), que contienen una elevada proporción de grupos amino en posición *cis* entre sí son ventajosos para la reacción con fosgeno. Esto es debido a que los isómeros *cis* son menos propensos que los isómeros *trans* para formar compuestos de urea cíclica, que son subproductos indeseables en la síntesis de isocianatos.



1,3-Diaminociclohexanos con dos grupos amino unidos al mismo sistema de anillo cicloalifático en la posición 1,3, como se representa por las fórmulas (II), que contienen una elevada proporción de grupos amino en posición *trans* entre sí son ventajosos para la reacción con fosgeno. Esto es debido a que los isómeros *trans* no pueden formar compuestos de urea cíclicos, que son subproductos indeseables en la síntesis de isocianatos.



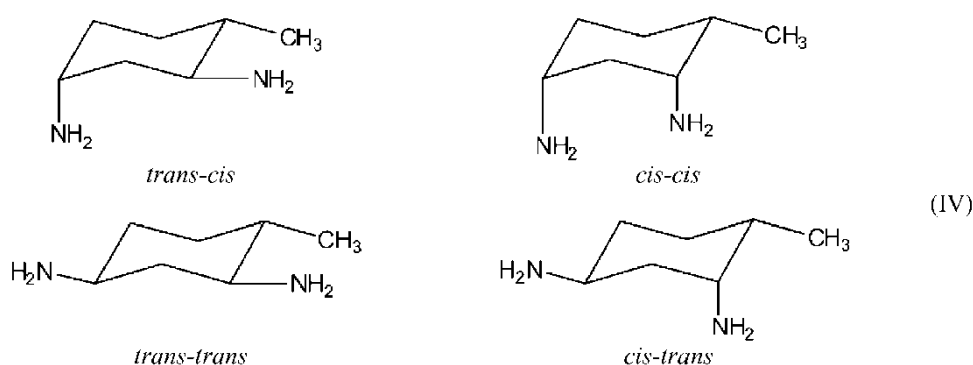
1,4-Diaminociclohexanos con dos grupos amino unidos al mismo sistema de anillo cicloalifático en la posición 1,4, como se representa por las fórmulas (III), que contienen una elevada proporción de grupos amino en posición *trans* entre sí son ventajosos para la reacción con fosgeno. Esto es debido a que los isómeros *trans* no pueden formar

compuestos de urea cíclicos, que son subproductos indeseables en la síntesis de isocianatos.

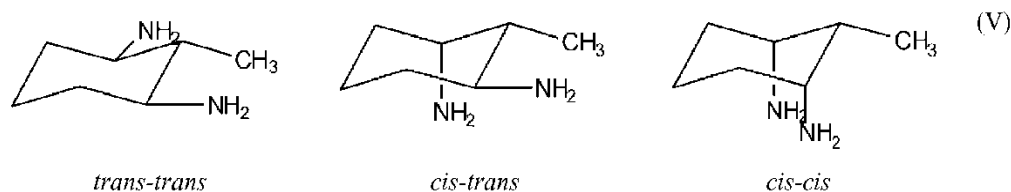


5 Entre los derivados de 2,4-diaminociclohexano sustituidos con metilo representados por las fórmulas (IV) *trans-cis*-2,4-diamino-1-metil-ciclohexano y *cis-trans*-2,4-diamino-1-metil-ciclohexano, donde cada *cis* y *trans* se refieren a la posición del grupo amino con respecto al grupo metilo, obtenido por hidrogenación de 2,4-diaminotolueno (2,4-TDA), son particularmente ventajosos para la fosgenación, debido a que estos diastereómeros no forman compuestos cíclicos, y *trans-trans*-2,4-diamino-1-metil-ciclohexano, otro diastereómero obtenido hidrogenando 2,4-TDA, se considera aceptable, debido a que este diastereómero es menos propenso a formar compuestos cíclicos, mientras que *cis-cis*-2,4-diamino-1-metil-ciclohexano es particularmente propenso a formar compuestos de urea cíclicos durante la fosgenación.

10



15 De manera análoga, entre los derivados de 2,6-diaminociclohexano sustituidos con metilo representados por las fórmulas (V) *cis-trans*-2,6-diamino-1-metil-ciclohexano, obtenido por hidrogenación de 2,6-diaminotolueno (2,6-TDA), es particularmente ventajoso para la fosgenación, debido a que este diastereómero no forma compuestos cíclicos, y *trans-trans*-2,6-diamino-1-metil-ciclohexano, otro diastereómero obtenido hidrogenando 2,6-TDA, se considera aceptable, debido a que este diastereómero es menos propenso a formar compuestos cíclicos, mientras que *cis-cis*-2,6-diamino-1-metil-ciclohexano es particularmente propenso a formar compuestos de urea cíclicos durante la fosgenación.



20 Se conoce la fosgenación de dichas 1,2-diaminas o 1,3-diaminas cicloalifáticas, véase el documento EP-B 1078918. Independientemente de la facilidad de fosgenación, los diastereómeros preferidos son ventajosos para la modificación (oligomerización) de los diisocianatos sintetizados.

El uso de catalizadores para la hidrogenación de 2,4-TDA o 2,6-TDA tiende a proporcionar mezclas de diastereómeros que tienen una alta proporción de isómeros no deseados, tales como el isómero *cis-cis*.

25 Se proporciona un ejemplo de una hidrogenación de aminas aromáticas en el documento EP 0 630 882 A1. Se lleva a cabo la hidrogenación del anillo haciendo reaccionar la amina aromática con H₂ en presencia de un catalizador que comprende Th sobre kappa-alúmina. Se reivindica también un procedimiento para hidrogenar metileno-dianilina (MDA) bruta para producir 4,4'-metileno-diciclohexilamina (PACM) en presencia de una mezcla 7:1 de un catalizador de Rh y un catalizador de Ru, donde al menos el catalizador de Rh se soporta sobre kappa-alúmina. El producto obtenido está comprendido por 1 a 3 % de productos desaminados y 13 a 19 % de aminas secundarias. Sería deseable tener acceso a sistemas catalíticos que tengan una menor cantidad de rodio y que presenten una velocidad de reacción mayor también para aminas aromáticas menos reactivas.

30

35 Se proporciona un ejemplo del uso de aditivos en la hidrogenación de aminas aromáticas en J. Mol. Catal. A: Chem. 132 (1998) 267-276. Se ha examinado la influencia de las sales de metales alcalinos añadidas sobre el comportamiento de los catalizadores de rutenio. Se ha descubierto que los cationes de las sales metálicas interactúan con el material de soporte. Se identificó NaOCH(CH₃)₂ como especie activa. El producto obtenido en la

hidrogenación de metileno-dianilina (MDA) y 1,4-fenilendiamina comprendía 2 a 99 % de productos con anillos aromáticos parcialmente hidrogenados, 1 a 5 % de productos desaminados, así como 2 a 7 % de aminas secundarias. Sería deseable tener acceso a sistemas catalíticos que tengan una velocidad de reacción mejorada pero menos aminas aromáticas reactivas.

5 El documento US 2010/292510 A1 se refiere a un procedimiento para preparar aminas cicloalifáticas que comprende llevar a cabo la hidrogenación de los compuestos aromáticos correspondientes con gas que comprende hidrógeno a una temperatura de entre 30 a 280 °C y una presión de 50-350 bar (5-35 MPa), en presencia de catalizadores de rutenio, y de un 1 % en peso a 500 % en peso, en función del catalizador (calculado como rutenio elemental (Ru)), de aditivos inorgánicos suspendidos.

10 El documento US 5.214.212 enseña la adición de sales metálicas como promotores en un procedimiento de hidrogenación de aminas aromáticas. De acuerdo con la divulgación, la adición de promotores conduce a una mejora en la velocidad de reacción y a una reducción en la formación de subproductos. Para mantener una elevada actividad del sistema catalizador en el procedimiento de hidrogenación, se añade un promotor salino de un metal de transición y/o lantánido al sistema de reacción en una cantidad eficaz para aumentar la velocidad de hidrogenación, eliminar el periodo de inducción de la reacción de hidrogenación, y disminuir la cantidad de subproductos de alto punto de ebullición. A modo de ejemplo, una cantidad eficaz del promotor salino de un metal de transición o lantánido está en el intervalo entre aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 15 % en peso en función de la amina aromática de partida. El intervalo preferido es de aproximadamente 0,3 % a aproximadamente 10,0 %. Estos promotores salinos metálicos se pueden usar solos o en combinación con otros aditivos. Se pueden usar contraiones tales como el sulfato y el fosfato debido a que no tienen electrones no unidos en el azufre y el fósforo respectivamente. De esta manera, son ilustrativos los sulfatos ferrosos y céreos (tanto como la sal anhidra o como un hidrato). Se pueden usar otros aniones que satisfagan estos criterios tales como carboxilatos (por ejemplo, acetatos).

25 El documento US 4.448.995 enseña un procedimiento para la hidrogenación catalítica de di(4-aminofenil)metano a un di(4-aminociclohexil)metano que contiene de 15 a 40 % en peso del isómero *trans-trans* que comprende hidrogenar di(4-aminofenil)metano a una presión de hidrógeno de al menos 500 psi (34,47 MPa) y a una temperatura de entre 100 a 300 °C, en presencia de un catalizador de rutenio soportado sobre un transportador inerte, moderándose dicho catalizador con de 65 a 700 % en peso, basándose en el peso del rutenio de un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en nitratos y sulfatos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos. De acuerdo con una realización, el catalizador se modera con un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en nitrato de litio y nitrato de magnesio.

35 El documento US 6.075.167 se refiere a un procedimiento para preparar diaminas cicloalifáticas hidrogenando una diamina aromática en un disolvente orgánico en presencia de un catalizador de rutenio soportado, en el que se usa un nitrilo metálico como un promotor del catalizador. En una realización, el nitrilo metálico se selecciona entre el grupo que consiste en Ba(NO₂)₂, NaNO₂, KNO₂ y AgNO₂.

40 La presente invención tiene el objeto de proporcionar poliaminas y dipoliaminas cicloalifáticas en la hidrogenación de las poliaminas y dipoliaminas aromáticas correspondientes con mayor actividad catalítica en comparación con el estado de la técnica para acortar el tiempo requerido para la reacción de hidrogenación. Una actividad catalítica inicial elevada permite conseguir mayores conversiones, cuando la reacción se detiene en un determinado tiempo de reacción caracterizado por una conversión parcial de la poliamina y la dipoliamina aromática. El material de partida no convertido se separa y recircula. Este procedimiento proporciona un rendimiento espaciotemporal elevado (utilización óptima del reactor) a medida que la reacción se ralentiza más que proporcionalmente, cuando se esperan conversiones elevadas. Además, el procedimiento de hidrogenación de poliaminas y dipoliaminas aromáticas proporcionará las poliaminas y dipoliaminas cicloalifáticas con elevada quimioselectividad con respecto al producto hidrogenado de anillo. Además, las poliaminas y dipoliaminas cicloalifáticas obtenidas se caracterizarán por un contenido suficientemente bajo de diastereómeros formadores de anillo, tales como el isómero *cis-cis* en el caso de la hidrogenación de 2,6-TDA y/o 2,4-TDA.

De acuerdo con la presente invención, se consigue este objeto mediante un procedimiento de hidrogenación de poliaminas y dipoliaminas aromáticas que comprende las etapas de:

- 50 – hacer reaccionar, en un reactor, al menos una amina aromática con hidrógeno en presencia de un sistema catalizador, en el que el sistema catalizador comprende al menos un catalizador heterogéneo, en el que el catalizador heterogéneo comprende un metal seleccionado entre el grupo que consiste en Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd y/o Pt y
- 55 en el que el sistema catalizador comprende además un compuesto nitro orgánico, y
- obtener un producto de reacción a partir de la reacción.

El procedimiento de acuerdo con la presente invención proporciona un medio para hidrogenación de compuestos que tienen anillos aromáticos sustituidos con uno o más grupos amino primarios con velocidad mayor para las

aminas cicloalifáticas con dos o más grupos amino primarios que los producidos usando los catalizadores o sistemas catalizadores del estado de la técnica. El sistema catalizador de acuerdo con la invención proporciona una elevada actividad de hidrogenación de aminas aromáticas menos reactivas con al menos dos grupos amino unidos al mismo anillo aromático, en comparación con aminas más reactivas con al menos dos grupos amino unidos a diferentes anillos aromáticos. El procedimiento de acuerdo con la presente invención proporciona también un medio de hidrogenación de aminas aromáticas con dos o más grupos primarios en posición meta o para entre sí para obtener selectivamente mezclas diastereómeras con un porcentaje suficientemente bajo de configuración *cis*. Cuando se selecciona el material de partida, por ejemplo, a partir de 2,6-diaminotolueno y/o 2,4-diaminotolueno, un porcentaje suficientemente alto sobre una base molar de los compuestos de diamino-1-metil-ciclohexano resultantes están en la configuración *cis-trans*, *trans-cis* y *trans-trans*.

El uso de un compuesto nitro orgánico como aditivo en la mezcla de reacción facilita la preparación del catalizador, como tratamiento previo se puede omitir el del catalizador con compuestos nitro orgánicos. El uso de un compuesto nitro orgánico evita también la potencial contaminación del producto con sales resultantes de la lixiviación del compuesto nitro inorgánico.

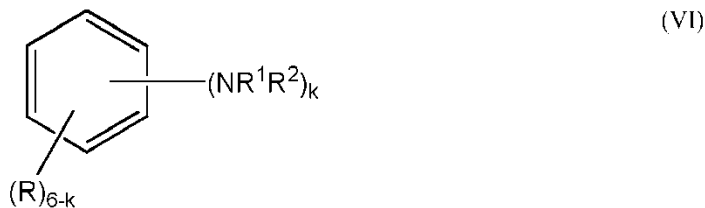
Sorprendentemente, los inventores han descubierto que la velocidad de la reacción mejora mediante el uso de un sistema catalizador que comprende un catalizador heterogéneo en combinación con un compuesto nitro orgánico como aditivo, a la vez que se mantienen una elevada quimioselectividad y una alta selectividad del diastereómero. El uso de un compuesto nitro orgánico como aditivo en el procedimiento de acuerdo con la invención tiene la ventaja concreta de que puede seleccionarse el aditivo de tal manera que la hidrogenación del compuesto nitro orgánico da como resultado el mismo producto que la hidrogenación de la poliamina o dipoliamina aromática facilitando el procesamiento subsiguientemente posterior.

Las poliaminas primarias cicloalifáticas preparadas de acuerdo con la presente invención son útiles para la reacción adicional con poliepóxidos o poliisocianatos. Los grupos amino primarios de los productos hidrogenados pueden convertirse también en isocianatos mediante reacción con fosgeno o a través de procedimientos exentos de fosgeno. Los isocianatos cicloalifáticos resultantes con dos o más grupos isocianato pueden utilizarse como monómeros para preparar polímeros, dichos poliuretanos o poliisocianatos modificados son útiles como reticuladores para formar poliuretanos y/o poliureas. Las poliaminas primarias cicloalifáticas pueden utilizarse también para preparar principios activos en la industria farmacéutica.

El procedimiento de acuerdo con la presente invención utiliza aminas aromáticas o una mezcla de dos o más aminas aromáticas como material de partida. La amina aromática en el contexto de la presente invención es un compuesto que tiene al menos un anillo aromático y al menos dos grupos amino unidos al sistema aromático. Los dos grupos amino se pueden unir al mismo anillo aromático o se pueden unir a dos diferentes anillos aromáticos. En una realización preferida, al menos dos grupos amino se unen al mismo anillo aromático. Cuando la amina aromática tiene más de un anillo aromático, los anillos pueden condensarse o unirse mediante al menos dos miembros de anillo comunes, un enlace entre un miembro de anillo de cada anillo aromático o resto divalente. El resto divalente comprende preferentemente C, O, S o N, más preferentemente de 1 a 6 átomos de C. En una realización preferida, el resto divalente es metileno.

Al menos dos sustituyentes, preferentemente hasta cuatro sustituyentes, e incluso más preferentemente dos sustituyentes de una amina aromática son grupos amina. Los grupos amino son preferentemente grupos amino primarios o secundarios, y más preferentemente grupos amino primarios. Preferentemente, al menos un grupo amino está en la posición 2, o en la posición 4, más preferentemente al menos un grupo amino está en la posición 2 con respecto a un grupo hidrocarburo, preferentemente un grupo metilo, o al menos un, preferentemente solo un, anillo aromático. Más preferentemente, los grupos amino están presentes en la posición 2 4 o 6 de al menos un, preferentemente solo un, anillo aromático.

En general, los ejemplos de aminas aromáticas incluyen aminobencenos con dos grupos amino unidos al mismo sistema de anillo aromático como se representa en la fórmula (VI),



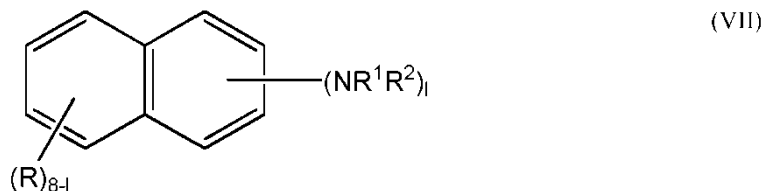
en la que

R es hidrógeno, halógeno, alquilo C1-C12 lineal o ramificado, alcoxi C1-C12 lineal o ramificado, alcoxi alquilo C1-C12 lineal o ramificado,

R¹ y R² son independientemente hidrógeno, alquilo C1-C12 lineal o ramificado y

k es un entero de 2-4.

Otros ejemplos de aminas aromáticas incluyen aminonaftalenos con al menos dos grupos amino unidos al mismo sistema de anillo aromático como se representa en la fórmula (VII),



5 en la que

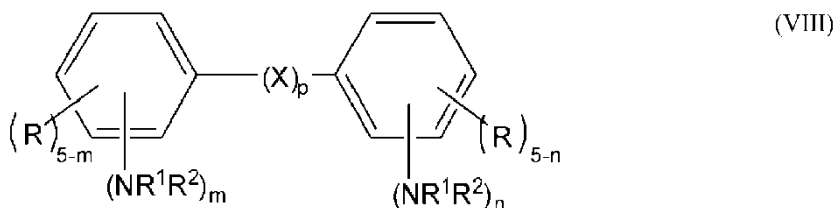
R es hidrógeno, halógeno, alquilo C1-C12 lineal o ramificado, alcoxi C1-C12 lineal o ramificado, alcoxialquilo C1-C12 lineal o ramificado,

R¹ y R² son independientemente hidrógeno, o alquilo C1-C12 lineal o ramificado,

1 es un entero 2-4 y

10 los sustituyentes R y NR¹R² pueden estar presentes en cualquier posición del anillo de naftaleno.

Los ejemplos adicionales incluyen aminas aromáticas polinucleares con puentes con dos grupos amino como se representan en la fórmula (VIII),



en la que

15 R es hidrógeno, halógeno, alquilo C1-C12 lineal o ramificado, alcoxi C1-C12 lineal o ramificado, alcoxialquilo C1-C12 lineal o ramificado,

R¹ y R² son independientemente hidrógeno, o alquilo C1-C12 lineal o ramificado,

X es alquileo C1-C6 lineal o ramificado, O, S, NR³ con R³ = alquilo C1-C12 lineal o ramificado,

m y n es 0 o un entero 1-3 y m+n ≥ 2 y

20 p es 0 o 1.

El procedimiento de acuerdo con la presente invención utiliza un sistema catalizador que comprende un catalizador heterogéneo y un compuesto nitro orgánico para llevar a cabo la hidrogenación de las aminas aromáticas.

25 El catalizador heterogéneo comprende un metal seleccionado entre el grupo que consiste en Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd y/o Pt. es posible emplear un único catalizador, pero es posible también emplear una pluralidad de catalizadores.

En el contexto de la presente invención se entiende que el término "catalizador heterogéneo" denota la combinación de un metal catalíticamente activo (Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd y/o Pt) y un soporte.

30 El metal está preferentemente presente en el soporte en el estado de oxidación cero, es decir, en forma elemental. Se puede usar el correspondiente óxido, hidróxido u otro compuesto molecular, que se reduce al metal antes de, o durante la hidrogenación de la amina aromática. El metal está preferentemente presente como nanopartículas, que tienen un tamaño de partícula promedio en volumen de ≥ 0,1 nm y ≤ 100 nm.

35 Preferentemente, el metal comprende un único metal, por lo cual "único" incluye las impurezas técnicamente no evitables. En una realización alternativa, el metal comprende un componente principal del grupo anteriormente mencionado y componentes menores de un segundo o más elementos. La relación en peso del componente principal al componente menos es preferentemente > 80 : ≤ 20, más preferentemente > 90 : ≤ 10 y lo más preferente ≥ 95 : ≤ 5.

El soporte es preferentemente un material sólido o un gel, que es preferentemente inerte con respecto a la amina aromática e hidrógeno en condiciones de hidrogenación. El soporte es preferentemente un soporte particulado. El soporte particulado puede tener un tamaño de partícula promedio en volumen de preferentemente $\geq 0,01$ mm y ≤ 10 cm, más preferentemente $\geq 0,1$ mm y ≤ 2 cm. Preferentemente, el soporte es un soporte poroso.

- 5 La forma física del soporte puede variar. Las partículas del soporte pueden adoptar la forma de un polvo, aglomerados o extrudados. El área superficial del soporte es preferentemente ≥ 1 m²/g y ≤ 1000 m²/g, más preferentemente ≥ 10 m²/g y ≤ 800 m²/g y lo más preferente > 50 m²/g y ≤ 600 m²/g. El área superficial del soporte puede determinarse usando un procedimiento conocido por los expertos en la materia. Los procedimientos adecuados incluyen el procedimiento BET (Brunauer, Emmett y Teller) utilizando adsorción de N₂, tal como se describe en DIN (Deutsches Institut für Normung, e. V.) Norma 66131.

Se puede usar una amplia gama de materiales de soporte. El soporte se selecciona preferentemente entre el grupo que comprende alúmina kappa, delta, gamma y teta, sílice, titanía, circonio, ceria, zeolitas, tales como ZSM-5, Beta, o materiales mesóforos, tales como SBA-15, perlas de polímeros, tales como perlas de copolímero de divinilbenceno-estireno y/o materiales de carbono, tales como carbono activo o nanotubos de carbono.

- 15 El metal puede unirse químicamente a la superficie del soporte, fisorberse sobre la superficie del soporte o encapsularse en poros del soporte. El metal puede encapsularse también en el soporte y quedar accesible durante la hidrogenación de las aminas aromáticas.

- 20 La relación en peso entre el metal y el soporte es preferentemente $\geq 0,002$ y ≤ 20 , más preferentemente $\geq 0,005$ y ≤ 5 y lo más preferente $\geq 0,01$ y $\leq 0,1$. Como alternativa, el área superficial metálica es preferentemente $\geq 0,01$ m²/g y ≤ 50 m²/g, más preferentemente $\geq 0,05$ m²/g y ≤ 10 m²/g.

En una realización alternativa se emplean al menos dos catalizadores heterogéneos diferentes. Los dos catalizadores heterogéneos pueden estar presentes como una mezcla o separados espacialmente en cestillos de catalizador próximos de forma consecutiva, lechos de catalizador alternantes o anidados.

- 25 El sistema catalizador comprende además un compuesto nitro orgánico. El compuesto nitro orgánico es un compuesto orgánico que tiene al menos un sustituyente nitro. Los compuestos nitro orgánicos adecuados son, por ejemplo, R⁴NO₂ en el que R⁴ representa un radical alquilo C1 a C22 lineal o ramificado, incluyendo opcionalmente un heteroátomo, un radical alqueno C1 a C22 lineal o ramificado, mono o polisustituido, incluyendo opcionalmente un heteroátomo, un radical arilo C6 a C18 mono o polisustituido, incluyendo opcionalmente un heteroátomo, el(los) miembro(s) de un sistema policíclico o una anillo de 4 a 7 miembros saturado o insaturado, incluyendo opcionalmente un heteroátomo.

- 30 El compuesto nitro orgánico es preferentemente un compuesto que comprende uno o más anillos aromáticos y/o uno o más anillos cicloalifáticos, en el que cada anillo puede estar sustituido o no sustituido con uno o más grupos metilo o sustituido o no sustituido con grupos alifáticos. Cuando el compuesto orgánico comprende dos o más anillos, los anillos puede condensarse o unirse mediante al menos un miembro de anillo común, un enlace entre un miembro de anillo de cada anillo o resto divalente. El resto divalente comprende preferentemente alquileo C1-C6 lineal o ramificado, O, S, NR³ con R³ = alquilo C1-C12 lineal o ramificado, más preferentemente alquileo C1-C6. En una realización preferida, el resto divalente es metileno.

- 35 Cuando el compuesto nitro orgánico comprende uno o más anillos, cada anillo tiene preferentemente 5 a 7, más preferentemente 6, miembros del anillo, en el que los miembros del anillo comprenden preferentemente C, N, o Si, más preferentemente al menos 3, más preferentemente al menos 4, e incluso de forma más preferentemente al menos 5, miembros del anillo son átomos de carbono, incluso más preferentemente todos los miembros del anillo son átomos de carbono. Cada anillo es preferentemente un anillo de benceno.

- 40 Cada miembro del anillo de compuesto orgánico que tiene uno o más anillos puede estar sustituido o no sustituido. Los sustituyentes preferidos incluyen grupos hidrocarburo que tienen de 1 a 12 átomos de carbono y, opcionalmente, 1 a 3 heteroátomos seleccionados preferentemente entre N, O y S, y grupos que tienen al menos un heteroátomo unido directamente a un miembro del anillo, en el que los heteroátomos se seleccionan preferentemente entre N, O y S, que pueden tener además uno o más H o sustituyentes de grupos hidrocarburo lineales o ramificados, saturados o insaturados que tienen de 1 a 12 átomos de carbono. Los carbonos de hidrocarburos anteriormente mencionados se seleccionan cada uno preferentemente entre metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, isobutilo, o *tert*-butilo, y más preferentemente metilo. El anillo tiene preferentemente de cero a tres, más preferentemente cero o un sustituyente de grupo hidrocarburo, que es preferentemente un grupo metilo.

- 45 Cada grupo nitro es preferentemente un sustituyente del anillo del compuesto orgánico que tiene uno o más anillos. En una realización preferida, al menos dos sustituyentes del anillo, preferentemente hasta cuatro sustituyentes del anillo, e incluso más preferentemente solo dos sustituyentes del anillo, son grupos nitro. Cada grupo nitro se une preferentemente directamente a un miembro del anillo de un compuesto orgánico que tiene al menos un miembro del anillo, en el que el anillo es preferentemente un anillo aromático, más preferentemente un anillo de benceno.

El compuesto nitro orgánico puede también describirse por las fórmulas presentadas junto con las aminas aromáticas, donde los sustituyentes NR^1R^2 son grupos NO_2 .

5 El compuesto nitro orgánico es preferentemente soluble en un disolvente orgánico. En una realización preferida, el compuesto nitro orgánico es soluble en un disolvente que tiene uno o más grupos éter o alcohol. En un aspecto particularmente preferido de la presente invención, el disolvente es dietiléter, dipropiléter, dibutiléter, metil-butiléter, tetrahidrofurano, 1,3-dioxano, 1,4-dioxano, o tetrahidro-2H-pirano. En otra realización de la presente invención, el disolvente es *n*-propanol, *iso*-propanol, *n*-butanol, *iso*-butanol, *terc*-butanol.

10 El sistema catalítico puede contener uno o más compuestos nitro orgánicos o una combinación de dos o más compuestos nitro orgánicos. La relación en peso del compuesto nitro orgánico a los otros componentes del sistema catalizador está preferentemente en un intervalo de $\geq 0,0001$ a < 100 , de forma más preferida $\geq 0,001$ a ≤ 50 y lo más preferido $\geq 0,01$ a ≤ 10 . En el caso de un reactor discontinuo, el cálculo de esta relación en peso es directo. En reactores de tipo flujo donde, por ejemplo, la(s) amina(s) aromática(s) y el compuesto nitro orgánico pueden pasar conjuntamente a través de un lecho catalizador, la concentración conocida del compuesto nitro orgánico en la(s) amina(s) aromática(s), el volumen de la sección del reactor con el lecho catalizador y el volumen del propio catalizador se pueden usar para calcular la cantidad de compuesto nitro orgánico presente en la sección del lecho catalizador del reactor y por tanto, se puede deducir su relación en peso.

20 Debe señalarse que el compuesto nitro orgánico se entiende que procede de una fuente externa en el curso o en la preparación del procedimiento de acuerdo con la invención. Específicamente, se excluyen las impurezas en la amina aromática como fuente del compuesto nitro orgánico. Del mismo modo, es posible que el compuesto derivado del compuesto nitro orgánico en el que se intercambian los grupos nitro por grupos amino difiere de la amina aromática usada como material de partida en el procedimiento de acuerdo con la invención.

La reacción se lleva a cabo preferentemente a presión superior que la presión atmosférica. En una realización, la presión es al menos de 20 bar (20 kPa), más preferentemente al menos 50 bar (50 kPa), e incluso de forma más preferentemente al menos 80 bar (80 kPa).

25 Los reactores adecuados para la hidrogenación de la amina aromática incluyen un reactor de tanque agitado, un reactor tubular y un reactor de bucle. Un reactor particularmente adecuado es un reactor de tanque agitado con arrastre de gas, por lo cual el calor de reacción se elimina preferentemente con un intercambiador de calor interno o externo. Otro reactor particularmente adecuado es un reactor de lecho percolador, por lo cual, la dirección de flujo del hidrógeno y la fase líquida están en la misma dirección hacia arriba o hacia debajo a la gravedad (de flujo ascendente o de flujo descendente) o en la dirección opuesta (contracorriente).

30 La hidrogenación de la amina aromática puede llevarse a cabo en funcionamiento discontinuo, semidiscontinuo o continuo. En una realización preferida, la hidrogenación de la amina aromática se lleva a cabo en funcionamiento semidiscontinuo, por lo cual el hidrógeno consumido se sustituye por hidrogenación de alimentación. En otra realización preferida de la invención, la hidrogenación de la amina aromática se lleva a cabo en funcionamiento continuo, por lo cual, la amina aromática y el hidrógeno se alimentan de forma continua al reactor y la mezcla de producto se elimina de manera continua del reactor.

40 Los componentes del sistema catalizador pueden añadirse a la mezcla de reacción por separado o como una mezcla al mismo tiempo. En procedimientos discontinuos y semidiscontinuos, los componentes del sistema catalizador pueden añadirse a la mezcla de reacción en diferentes momentos. En una realización alternativa de la invención, un primer catalizador heterogéneo y un segundo catalizador heterogéneo se añaden en diferentes momentos a la mezcla de reacción o se colocan separados espacialmente en cestillos de catalizador de flujo pistón conjuntos. El compuesto nitro orgánico puede cargarse en el reactor antes, junto con o posterior al catalizador. En una realización preferida de la invención, el compuesto nitro orgánico se añade simultáneamente con la amina, preferentemente como una mezcla o solución con la amina.

45 En procedimientos continuos, la amina aromática y el hidrógeno se alimentan continuamente al reactor y la mezcla del producto se elimina continuamente del reactor. En una realización alternativa de la invención, un primer catalizador heterogéneo y un segundo catalizador heterogéneo pueden colocarse en el reactor como una mezcla o por separado de forma consecutiva, en lechos alternantes o anidados. El compuesto nitro orgánico puede ser parte del catalizador heterogéneo colocado en el reactor o añadido simultáneamente con la amina, preferentemente como una mezcla con la amina. La cantidad de amina aromática (en kg) prevista para la hidrogenación puede ser de $\geq 0,01$ a ≤ 20 , y más normalmente de $\geq 0,1$ a ≤ 5 por 1 litro de catalizador por hora.

La reacción puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente inerte. El disolvente es preferentemente un disolvente orgánico.

55 Se describirán a continuación otros aspectos y realizaciones de la presente invención. Se pueden combinar libremente a no ser que el contexto indique claramente otra cosa.

En una realización del procedimiento de acuerdo con la invención, la amina aromática se selecciona entre el grupo que consiste en *o*-, *m*-, y *p*-fenilendiamina, 2,3-diaminotolueno, 2,4-diaminotolueno, 2,6-diaminotolueno, 3,4-

5 diaminotolueno, 2,3-diamino-*p*-xileno, 2,5-diamino-*p*-xileno, 2,6-diamino-*p*-xileno, *N*-metil-*o*-fenilendiamina, *N*-etil-*o*-fenilendiamina, 4-metoxi-*m*-fenilendiamina, *N*-metil-*m*-fenilendiamina, *N*-etil-*m*-fenilendiamina, *N*-isobutil-*p*-fenilendiamina, *N*-isoamil-*p*-fenilendiamina, *N*-ciclohexil-*p*-fenilendiamina, *N*-bencil-*p*-fenilendiamina, *N*-fenil-*p*-fenilendiamina, *N,N'*-dietil-*p*-fenilendiamina, *N,N'*-di(*n*-propil)-*p*-fenilendiamina, *N*-metil-*N'*-(*n*-propil)-*p*-fenilendiamina, *N*-(*n*-butil)-*N'*-bencil-*p*-fenilendiamina, *N,N'*-dibencil-*p*-fenilendiamina, benzidina; *N,N,N',N'*-tetrametilbencidina, 4,4'-oxidianilina, 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-metilendianilina, 4,4'-metilen-bis(*N,N*-dimetilanilina); 4,4'-metilen-bis(*N*-metilanilina), bis(3-metil-4-aminofenil)metano, 4,4'-etilendianilina, 2,4-diamino-*N*-fenilanilina, 2,4-bis(4-aminobencil)anilina, 1,2,4,5-tetraaminobenceno, y/o bis(3,4-diaminofenil)metano.

10 En otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención 2,4-diaminotolueno y/o 2,6-diaminotolueno se usa como una amina aromática. Si se usan mezclas, el porcentaje en peso del 2,6-diaminotolueno en la suma de 2,4-diaminotolueno y 2,6-diaminotolueno está preferentemente en el intervalo de hasta 98 %, más preferentemente en el intervalo de hasta 80 % y lo más preferente en el intervalo de hasta 40 %.

15 En otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención 2,4-diaminotolueno y/o 2,6-diaminotolueno se usan como aminas aromáticas y el producto de reacción comprende una mezcla de 2,4-diamino-1-metil-ciclohexano y 2,6-diamino-1-metil-ciclohexano y en el que ≤ 50 % en moles de los diamino-1-metil-ciclohexanos están en la configuración del isómero *cis-cis* y ≤ 15 % en moles los diamino-1-metil-ciclohexanos están en la configuración del isómero *trans-trans*.

20 En otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el metal del catalizador heterogéneo está sobre un soporte seleccionado entre el grupo que consiste en alúmina, sílice, titanía, ceria y/o carbono.

20 En otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el metal del catalizador heterogéneo es rutenio, rodio, níquel o cobalto.

25 En otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención se usaron dos catalizadores heterogéneos, por lo cual, el primer catalizador heterogéneo es un catalizador de rutenio soportado y el segundo catalizador heterogéneo es rodio sobre sílice, rodio sobre alúmina, níquel sobre sílice, níquel sobre alúmina, cobalto sobre sílice o cobalto sobre alúmina.

30 En otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el compuesto nitro orgánico se selecciona entre el grupo que consiste en nitrometano, nitroetano, 1-nitropropano, 2-nitropropano, todos los isómeros de nitrobutano, nitropentano y nitrohexano, 2-nitroheptano, 2-nitrooctano, nitrociclopentano, nitrociclohexano, 4-nitropiridina, 4-nitropiperidina, nitrometilbenceno, nitrobenceno, 4-fluoronitrobenceno, 4-cloronitrobenceno, 4-bromonitrobenceno, 2-nitroanilina, 3-nitroanilina, 4-nitroanilina, 2-nitrofenol, 3-nitrofenol, 4-nitrofenol, 1-metoxi-2-nitrobenceno, 1-metoxi-3-nitrobenceno, 1-metoxi-4-nitrobenceno, *N*-ciclohexilmetil-4-nitroanilina, *N*-(1(4-nitrofenil)etil)ciclohexanoamina, 2 y/o 4-nitrotolueno, 4-isopropilnitrobenceno, nitroestireno, 4-nitrodifenilmetano, 1-nitro-4-fenoxibenceno y/o 2,3-, 2,4, 2,6- y/o 3,4-dinitrotolueno. Los compuestos nitro orgánicos preferidos son nitrometano, nitroetano, nitrobenceno, nitroanilina y los isómeros de dinitrotolueno.

35 En otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el procedimiento se lleva a cabo en ausencia de Pd y/o Pt.

En otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención el compuesto nitro orgánico se añade al reactor durante el curso de la reacción.

40 En otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el reactor es un reactor de lecho percolador. particularmente preferida es la combinación de un reactor de lecho percolador con el primer y el segundo catalizadores separados espacialmente como se describirá en más detalle a continuación. Las zonas con el primer catalizador pueden ser adyacentes a zonas con el segundo catalizador (como se observa en la dirección de flujo de la mezcla de reacción) o puede haber secciones inertes entre las zonas del catalizador.

45 En otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención, la reacción se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de ≥ 120 °C a ≤ 250 °C. Las temperaturas de reacción preferidas son ≥ 130 °C a ≤ 200 °C, más preferidas ≥ 140 °C a ≤ 180 °C.

50 En otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención, la reacción se lleva a cabo en presencia que tiene grupos éter o alcohol. Los ejemplos de dichos disolventes incluyen dietiléter, dipropiléter, dibutiléter, metil-butiléter, tetrahidrofurano, 1,3-dioxano, 1,4-dioxano, o tetrahidro-2H-pirano, *n*-propanol, *iso*-propanol, *n*-butanol, *iso*-butanol y/o *terc*-butanol.

En otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención, la relación molar del metal o metales catalíticamente activos en el catalizador o catalizadores heterogéneos al compuesto nitro orgánico o los compuestos nitro orgánicos está en el intervalo de $\geq 0,01$ a ≤ 10 . Preferentemente esta relación molar es $\geq 0,05$ a ≤ 8 , más preferida $\geq 0,4$ a ≤ 5 .

55

5 En otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el sistema catalítico comprende una mezcla de al menos dos catalizadores heterogéneos, en el que el primer y el segundo catalizador heterogéneo comprende un metal seleccionado entre el grupo que consiste en Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd y/o Pt con la condición adicional de que el metal seleccionado para el segundo catalizador heterogéneo es diferente del metal seleccionado para el primer catalizador heterogéneo.

10 Una "mezcla" de los simplemente una mezcla física de un primer metal sobre un primer soporte y un segundo metal sobre un segundo soporte. En cualquier caso, el sistema catalizador de acuerdo con la invención no debe entenderse como que es el resultado de una coprecipitación de dos metales sobre un soporte conformado debido a que esto podría no cumplir con el criterio de tener dos catalizadores distintos. Del mismo modo, se excluye también el caso de un primer metal sobre un soporte dopado con un segundo metal.

15 Aquí el sistema catalizador comprende al menos dos metales seleccionados a partir del grupo anteriormente mencionado. Cada material se combina preferentemente de forma independiente con un soporte para formar un catalizador heterogéneo antes de combinar el catalizador heterogéneo con un catalizador heterogéneo que comprende un metal diferente. Cuando el soporte de un catalizador heterogéneo es un soporte particulado, cada partícula del soporte particulado se combina preferentemente solo con un metal seleccionado entre el grupo de metales relacionados anteriormente.

20 El sistema catalizador puede comprender un primer catalizador heterogéneo que comprende un primer metal seleccionado entre el grupo anterior combinado con un primer soporte y un segundo catalizador heterogéneo que comprende un segundo metal seleccionado entre el grupo anterior, que es diferente del primer metal combinado con un segundo soporte, en el que la composición química del primer soporte y el segundo soporte puede ser igual o diferente. La parte en peso del segundo catalizador heterogéneo con respecto al sistema catalizador completo se prefiere que sea $\geq 0,1$ % en peso, de forma más preferida > 1 % en peso y lo más preferido ≥ 5 % en peso.

25 Es posible que el metal del primer catalizador heterogéneo y el metal del segundo catalizador heterogéneo están presentes como nanopartículas individuales sobre un soporte común. las nanopartículas de los metales tienen un tamaño de partícula promedio en volumen de preferentemente $\geq 0,1$ nm y ≤ 100 nm. Los dos tipos de nanopartículas pueden mezclarse y combinarse con el soporte para formar el sistema catalizador.

El sistema catalizador puede comprender además un tercer catalizador heterogéneo que comprende el primer o segundo metal seleccionado entre el grupo anterior, que se combina con un tercer soporte, en el que la composición química del tercer soporte es diferente de la del primer y el segundo soporte.

30 El sistema catalizador puede comprender también catalizadores heterogéneos adicionales al primero, el segundo y el tercer catalizador.

en las realizaciones anteriores, cada soporte es preferentemente un soporte particulado. Más preferentemente, y en todos y cada uno de los soportes es un soporte particulado.

35 el sistema catalizador puede comprender además un tercer catalizador heterogéneo que comprende un tercer metal seleccionado a partir del grupo anterior, que es diferente del primer metal y del segundo metal combinado con un tercer soporte, en el que la composición química del tercer soporte puede ser igual o diferente de la del primer soporte particulado y el segundo soporte.

40 Se prefiere también que el primer catalizador heterogéneo y el segundo catalizador se separan espacialmente entre sí en el reactor. Utilizando zonas de reacción separadas pueden mejorar además la selectividad en determinadas reacciones. Un ejemplo sería en primer lugar hidrogenar en presencia del primer catalizador en una primera zona de reacción o un recipiente de reacción y a continuación transferir la mezcla del producto a una segunda zona de reacción o recipiente de reacción. Preferentemente, el primer catalizador es un catalizador que contiene Ru. colocar los dos catalizadores heterogéneos separados entre sí en la reacción puede también facilitar la recirculación del metal en los catalizadores después de su uso.

45 un aspecto adicional de la presente invención es el uso de un sistema catalítico de hidrogenación de poliaminas y dipoliaminas aromáticas, en el que el sistema catalítico comprende un catalizador heterogéneo, en el que el catalizador heterogéneo comprende un metal seleccionado entre el grupo que consiste en Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd y/o Pt y en el que el sistema catalizador comprende además un compuesto nitro orgánico.

50 Todos los diferentes aspectos y realizaciones del sistema catalizador descrito anteriormente con respecto al procedimiento de acuerdo con la invención pueden aplicarse al uso de acuerdo con la invención. Para abreviar, no se repiten aquí.

La invención se ilustra además mediante los siguientes ejemplos, que no se pretende que limiten el alcance global de la presente invención.

Ejemplos

Se definen a continuación las abreviaturas utilizadas en los siguientes ejemplos:

Identificación	Definición
Ru1	5 % en peso de Ru sobre Al ₂ O ₃ de BASF (producto n.º 57497196)
Ru2	5 % en peso de Ru sobre Al ₂ O ₃ de Johnson Matthey Co. (producto n.º M11185)
Rh1	5 % en peso de Rh sobre Al ₂ O ₃ de Johnson Matthey Co. (producto n.º M11196)
Nil	46,6 % en peso de Ni sobre SiO ₂ de Johnson Matthey Co. (producto n.º 0812/2011)
2,4-TDA	2,4-Toluendiamina (98 %)
2,6-TDA	2,6-Toluendiamina (97 %)
NB	Nitrobenceno (≥ 99 %)
DNT	2,4-Dinitrotolueno (97 %)
MeNO₂	Nitrometano (≥ 96 %)

Protocolo de ensayo

- 5 Si no se indica otra cosa, el material de partida, concretamente una mezcla de 0,64 g de 2,4-TDA y 0,16 g de 2,6-TDA en 90 ml de tetrahidrofurano (THF), junto con el sistema catalizador especificado en las siguientes tablas, se cargaron en un autoclave de acero inoxidable presurizable que tenía un volumen de 160 ml. La mezcla se agitó utilizando un agitador con arrastre de gas a una velocidad de 600 revoluciones por minuto y se calentó a la temperatura, T. Cuando se usaron los catalizadores Ru1, Ni1 o las mezclas de ambos catalizadores, la temperatura T se ajustó a 160 °C. Cuando se usaron los catalizadores Ru2, Rh1 o las mezclas de ambos catalizadores, la temperatura T se ajustó a 140 °C. El vaso del autoclave se presurizó a continuación con hidrógeno a 100 bares (100 kPa). La mezcla se agitó de forma continua durante un total de 450 minutos, manteniendo a la vez la temperatura constante a la temperatura y presión especificadas en el vaso del autoclave constante a 100 bares (100 kPa) alimentando hidrógeno adicional de un tanque de mantenimiento de hidrógeno que tenía un volumen y presión conocidos en la mezcla para compensar el hidrógeno utilizado por la reacción. Al final del periodo de tiempo de 450 minutos considerado para la reacción, se interrumpió el suministro de hidrógeno gaseoso, el vaso del autoclave se enfrió a 25 °C y la presión en el vaso del autoclave se liberó cuidadosamente por debajo de la presión atmosférica. El producto líquido se eliminó del vaso, se filtró y se sometió a cromatografía de gases para determinar la composición de la mezcla de producto.
- 20 Se calculó la velocidad de consumo de hidrógeno por minuto a partir de la caída de presión en el tanque de mantenimiento de hidrógeno. Se volvió a calcular la caída de presión para la cantidad de hidrógeno consumido. Los datos de la cantidad de hidrógeno consumido como una función del tiempo se ajustaron con la ecuación (IX):

$$n_{\text{H}_2}(t) = a \left(1 - \frac{1}{1+bx} \right) + (c \times t) \quad (\text{IX}),$$

donde $n_{\text{H}_2}(t)$ es la cantidad de hidrógeno consumido en el tiempo,

25 t es el tiempo y

a, b y c son números reales usados como parámetros de ajuste, que se variaron hasta que la diferencia de los mínimos cuadrados entre los fatos medidos y los datos ajustados fue mínima.

Se calculó la velocidad inicial de la reacción a tiempo cero de acuerdo con la ecuación (X) por extrapolación de los datos recogidos de la velocidad de consumo de hidrógeno hacia atrás en el tiempo para tiempos iguales a cero:

$$30 \quad \text{Tasa inicial} = \frac{ab+c}{m(\text{cat})} \quad (\text{X}),$$

donde a, b y c tienen los anteriores significados mencionados y

m(cat) es la masa del catalizador heterogéneo empleado.

35 Las cantidades relativas de los 2,4-TDA y 2,6-TDA restantes, las aminas primarias formadas para las cuales se distinguen los isómeros en las posiciones *orto* y *para* del anillo y las cantidades relativas de isómeros *cis* y *trans* así como las monoaminas desaminadas y se determinaron cantidades pequeñas de aminas secundarias binucleares mediante cromatografía de gases utilizando un equipo de cromatografía de gases Hewlett Packard Modelo HP 6890. La columna utilizada en la cromatografía de gases era una CP-Sil-PONA-CB (sílice) con una longitud de 50 m y un diámetro interno de 0,21 mm. El gas transportador era helio con un flujo constante de 1,5 ml/min. La temperatura del inyector se ajustó a 250 °C y la temperatura del detector se ajustó a 300 °C. Para cada muestra, El programa de

5 temperatura del cromatógrafo de gases se ajustó para mantener la columna a una temperatura de 110 °C durante 20 minutos, después de lo cual, la temperatura de la columna se elevó a una temperatura de 250 °C a una velocidad de 10 °C por minuto y a continuación se mantuvo a 250 °C durante 10 minutos. Las áreas resultantes bajo los picos de los cromatogramas se convirtieron en fracciones de masa en % en peso y se calcularon las conversiones de acuerdo con la ecuación (XI)

$$\text{Conversión} = \left(1 - \frac{c_{\text{TDA}}(t)}{\sum c_i}\right) \quad (\text{XI}),$$

donde

$c_{\text{TDA}}(t)$ es la concentración de TDA al final del experimento y

$\sum c_i$ es la suma de las concentraciones de TDA y todos los productos detectados.

10 Se calculó la quimioselectividad de las diaminas hidrogenadas del anillo de acuerdo con la ecuación (XII)

$$\text{Quimioselectividad} = \left(\frac{c_{\text{Diaminometilciclohexano}}}{\sum c_j}\right) \quad (\text{XII})$$

donde

$c_{\text{Diaminometilciclohexano}}$ es la suma de la concentración de todos los isómeros de 2,4-diamino-1-metil-ciclohexano y 2,6-diamino-1-metil-ciclohexano y

15 $\sum c_i$ es la suma de las concentraciones de todos los productos detectados.

Se calculó el contenido de isómero de acuerdo con la ecuación (XIII)

$$\text{Contenido en isómero} = \left(\frac{c_{\text{isómero}}}{c_{\text{Diaminometilciclohexano}}}\right) \quad (\text{XIII})$$

donde $c_{\text{isómero}}$ es el isómero de diamino-metil-ciclohexano para el cual se calculó el contenido de isómero.

20 Los productos de la hidrogenación de 2,4-TDA y 2,6-TDA son composiciones que comprenden una mezcla de diastereómeros. Las designaciones *cis* y *trans* se refieren a las posiciones de los grupos amino respectivos con respecto a la posición del grupo metilo en el producto hidrogenado. Cuando 2,4-diamino-1-metil-ciclohexano se prepara a partir de 2,4-TDA, la primera designación *cis* o *trans* se refiere a la posición del grupo amino en la posición orto y la segunda designación *cis* o *trans* se refiere a la posición del grupo amino en la posición *para*, cada una relativa al grupo metilo. Cuando 2,6-diamino-1-metil-ciclohexano se prepara a partir de 2,6-TDA, *cis* y *trans* se refiere a la posición de los dos grupos amino en la posición *orto* con respecto al grupo metilo.

25 La siguiente tabla resume las permutaciones de diastereómeros para los isómeros de la posición 2,4-diamino y 2,6-diamino del anillo y sus tiempos de retención medidos por cromatografía de gases como se ha descrito anteriormente.

Producto	Posición orto	Posición para	Tiempo de retención
2,4-Diamino-1-metil-ciclohexano	<i>trans</i>	<i>cis</i>	14,14 minutos
	<i>cis</i>	<i>trans</i>	14,51 minutos
	<i>trans</i>	<i>trans</i>	13,56 minutos
	<i>cis</i>	<i>cis</i>	15,58 minutos
2,6-Diamino-1-metil-ciclohexano	<i>trans-trans</i>	-	13,95 minutos
	<i>cis-trans</i>	-	14,81 minutos
	<i>cis-cis</i>	-	16,31 minutos

30 En los ejemplos siguientes, la hidrogenación de poliaminas y dipoliaminas aromáticas se llevó a cabo de acuerdo con el anterior protocolo de ensayo utilizando los sistemas catalizadores y las temperaturas de reacción especificadas a continuación. Los resultados obtenidos se indican en las siguientes tablas.

Ejemplo 1: La hidrogenación de una mezcla de 2,4-TDA y 2,6-TDA utilizando el catalizador de rutenio Ru1, en presencia de un compuesto nitro orgánico

5 La Tabla 1A muestra a continuación los datos obtenidos para los Ejemplos 1a a 1h de acuerdo con la presente invención y los Ejemplos Comparativos 1i* y 1j* llevando a cabo la hidrogenación usando Ru1 (0,25 g) como el catalizador heterogéneo de acuerdo con el protocolo de ensayo anterior. La hidrogenación en el Ejemplo Comparativo 1i* se llevó a cabo de la misma manera que en los Ejemplos 1a a 1h, excepto que estuvo ausente un compuesto nitro orgánico. La hidrogenación en el Ejemplo Comparativo 1j* se llevó a cabo de la misma manera que en los Ejemplos 1a a 1h, excepto que se usó NaNO₂ como un compuesto nitro inorgánico.

Tabla 1A

COMPARACIÓN DE VELOCIDADES DE REACCIÓN INICIALES, CONVERSIONES Y QUIMIOSELECTIVIDADES DE LOS SISTEMAS CATALIZADORES DE ACUERDO CON LA INVENCIÓN CON RESPECTO A LOS SISTEMAS CATALIZADORES COMPARATIVOS

<i>Ejemplo</i>	<i>gramos de DNT</i>	<i>gramos de NB</i>	<i>gramos de MeNO₂</i>	<i>gramos de NaNO₂</i>	<i>Velocidad inicial en mol_{H2} / min / g_{cat}</i>	<i>Porcentaje de conversión</i>	<i>Porcentaje de selectividad</i>
1a	0,010	0	0	0	0,0027	100	91,1
1b	0,020	0	0	0	0,0041	98,5	90,6
1c	0,040	0	0	0	0,0030	97,2	90,6
1d	0	0,005	0	0	0,0021	99,9	90,6
1e	0	0,010	0	0	0,0024	100	89,6
1f	0	0,020	0	0	0,0046	100	89,1
1g	0	0	0,001	0	0,0024	99,5	91,3
1h	0	0	0,005	0	0,0021	99,9	90,7
1i*	0	0	0	0	0,0016	99,6	89,6
1j*	0	0	0	0,010	0,0003	99,6	93,2

10 Los datos en la Tabla 1A muestran que la adición de DNT, NB y MeNO₂, de acuerdo con la presente invención, dan como resultado un aumento en la velocidad inicial de reacción con respecto al Ejemplo Comparativo 1j*, en el que DNT, NB y MeNO₂ estuvieron ausentes, y el Ejemplo Comparativo 1j*, en el que se usó NaNO₂ como compuesto nitro inorgánico. La elevada conversión y quimioselectividad deseadas se mantuvieron en presencia de un aditivo nitro orgánico con respecto al Ejemplo Comparativo 1j*. En los ejemplos 1a a 1c, el uso de 2,4-dinitrotolueno como compuesto nitro orgánico de acuerdo con la invención proporcionó una cantidad adicional de 2,4-diamino-1-metil-ciclohexano. La menor mezcla de producto complejo que no contiene sales de sodio facilita el subsiguiente procesamiento posterior.

20 La Tabla 1B muestra el efecto de DNT, NB y MeNO₂ sobre la selectividad diastereómera para los Ejemplos 1a a 1h de acuerdo con la presente invención con respecto al Ejemplo Comparativo 1i*, en el que DNT, NB o MeNO₂ estuvieron ausentes y el Ejemplo Comparativo 1j*, en el que NaNO₂ se usó como un compuesto nitro inorgánico.

Tabla 1B

COMPARACIÓN DEL CONTENIDO DE ISÓMEROS CIS Y TRANS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN PREPARADOS UTILIZANDO LOS SISTEMAS CATALIZADORES DE ACUERDO CON LA INVENCIÓN CON RESPECTO A LOS SISTEMAS CATALIZADORES COMPARATIVOS

Producto de reacción	Posición orto	Posición para	Ej. 1a %	Ej. 1b %	Ej. 1c %	Ej. 1d %	Ej. 1e %	Ej. 1f %	Ej. 1g %	Ej. 1h %	Ej. Comp. 1i* %	Ej. Comp. 1j* %
2,4-Diamino-1-metil-ciclohexano	trans	cis	12	12	12	13	13	12	12	12	10	23
		trans	27	25	25	27	27	26	25	26	20	13
	trans	trans	11	9	10	11	11	12	11	11	7	27
	cis	cis	34	38	37	33	32	33	35	33	46	20
2,6-Diamino-1-metil-ciclohexano	trans-trans	-	2	1	1	2	2	2	2	2	1	3
	cis-trans	-	7	7	7	7	7	7	7	7	6	9
	cis-cis	-	7	8	8	7	8	8	8	8	10	5

Como se puede observar a partir de los datos presentados en la Tabla 1B, la elevada proporción deseada de los isómeros *trans-cis*, *cis-trans* y *trans-trans* de 2,4-diamino-1-metil-ciclohexano se mantuvo en presencia de un aditivo nitro orgánico con respecto a los Ejemplos Comparativos 1i* y 1j*. Del mismo modo, la elevada proporción deseada de los isómeros *trans-trans* y *cis-trans* de 2,6-diamino-1-metil-ciclohexano se mantuvo en presencia de un aditivo nitro orgánico con respecto a los Ejemplos comparativos 1i* y 1j*.

Ejemplo 2: Hidrogenación de una mezcla de 2,4-TDA y 2,6-TDA utilizando el catalizador de rodio Rh1, en presencia de un compuesto nitro orgánico

La Tabla 2 muestra los datos obtenidos para el Ejemplos 2 de acuerdo con la presente invención y el Ejemplo Comparativos 2* llevando a cabo la hidrogenación usando Rh1 (0,27 g) como el catalizador heterogéneo de acuerdo con el protocolo de ensayo anterior. Se llevó el Ejemplo de Hidrogenación 2 con un sistema catalizador que comprende, además del catalizador heterogéneo, DNT. La hidrogenación en el Ejemplo Comparativo 2* se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 2, excepto que la hidrogenación se llevó a cabo en presencia de NaNO₂ en vez de DNT.

Tabla 2

COMPARACIÓN DE VELOCIDADES DE REACCIÓN INICIALES, CONVERSIONES Y QUIMIOSELECTIVIDADES DE LOS SISTEMAS CATALIZADORES DE ACUERDO CON LA INVENCION CON RESPECTO A UN SISTEMA CATALIZADOR COMPARATIVO

<i>Ejemplo</i>	<i>gramos de DNT</i>	<i>gramos de NaNO₂</i>	<i>Velocidad inicial en mol_{H2} / min / g_{cat}</i>	<i>Porcentaje de conversión</i>	<i>Porcentaje de selectividad</i>
2	0,01	0	0,0155	100	81,3
2*	0	0,01	0,0078	98,3	78,9

Los datos en la Tabla 2 muestran que la adición de DNT, de acuerdo con la presente invención, da como resultado un aumento en la velocidad de reacción inicial con respecto al Ejemplo Comparativo 2*, en el que se usó NaNO₂. La adición de DNT, de acuerdo con la presente invención, da como resultado también una mayor conversión y una quimioselectividad mejorada con respecto al Ejemplo Comparativo 2*, en el que se usó NaNO₂. En el ejemplo 2, el uso de 2,4-dinitrotolueno como compuesto nitro orgánico de acuerdo con la invención proporcionó una cantidad adicional de 2,4-diamino-1-metil-ciclohexano. La menor mezcla de producto complejo que no contiene sales de sodio facilita el subsiguiente procesamiento posterior.

Las relaciones diastereoméricas del producto obtenido en el Ejemplo 2 fueron sustancialmente iguales que las del producto obtenido de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 2*.

Ejemplo 3: Hidrogenación de una mezcla de 2,4-TDA y 2,6-TDA utilizando el catalizador de rutenio Ru1 y catalizador de níquel Nil en presencia de un compuesto nitro orgánico

La Tabla 3A siguiente muestra los datos obtenidos para el Ejemplos 3a a 3b de acuerdo con la presente invención y el Ejemplo Comparativo 3* llevando a cabo la hidrogenación usando una combinación de Ru1 (0,24 g) y Ni1 (0,002 g) como el catalizador heterogéneo de acuerdo con el protocolo de ensayo anterior. Se llevaron a cabo los Ejemplos de Hidrogenación 3a a 3b con un sistema catalizador que comprende, además del catalizador heterogéneo, un compuesto de cinc orgánico. La hidrogenación en el Ejemplo Comparativo 3* se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 3 a, excepto que estuvo ausente el DNT.

Tabla 3A

COMPARACIÓN DE VELOCIDADES DE REACCIÓN INICIALES, CONVERSIONES Y QUIMIOSELECTIVIDADES DE LOS SISTEMAS CATALIZADORES DE ACUERDO CON LA INVENCION CON RESPECTO A UN SISTEMA CATALIZADOR COMPARATIVO

<i>Ejemplo</i>	<i>gramos de DNT</i>	<i>gramos de NB</i>	<i>Velocidad inicial en mol_{H2} / min / g_{cat}</i>	<i>Porcentaje de conversión</i>	<i>Porcentaje de selectividad</i>
3a	0,01	0	0,0036	99,6	90,9
3b	0	0,01	0,0030	99,7	90,3
3*	0	0	0,0004	100,0	89,0

Los datos en la Tabla 3A muestran que la adición de DNT y NB, de acuerdo con la presente invención, da como resultado un aumento en la velocidad de reacción inicial, así como una quimioselectividad mejorada con respecto al Ejemplo Comparativo 3*, en el que DNT y NB estuvieron ausentes. La elevada conversión deseada se mantuvo en presencia de un aditivo nitro orgánico con respecto al Ejemplo Comparativo 3*.

La Tabla 3B y muestra el efecto de DNT y NB sobre la selectividad diastereómera para los Ejemplos 3a a 3b de acuerdo con la presente invención con respecto al Ejemplo Comparativo 3*, en el que DNT o NB estuvieron ausentes.

Tabla 3B

COMPARACIÓN DEL CONTENIDO DE ISÓMEROS *CIS* Y *TRANS* DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN PREPARADOS UTILIZANDO LOS SISTEMAS CATALIZADORES DE ACUERDO CON LA INVENCION CON RESPECTO A LOS SISTEMAS CATALIZADORES COMPARATIVOS

Producto de reacción	Posición <i>orto</i>	Posición <i>para</i>	Ej. 3a %	Ej. 3b %	Comp. Ej. 3* %
2,4-Diamino-1-metil-ciclohexano	<i>trans</i>	<i>cis</i>	12	11	18
	<i>cis</i>	<i>trans</i>	28	29	13
	<i>trans</i>	<i>trans</i>	10	11	29
	<i>cis</i>	<i>cis</i>	33	33	24
2,6-Diamino-1-metil-ciclohexano	<i>trans-trans</i>	-	2	2	2
	<i>cis-trans</i>	-	8	8	8
	<i>cis-cis</i>	-	- 7	6	6

5 Como se puede observar a partir de los datos presentados en la Tabla 3B, la elevada proporción deseada de los isómeros *trans-cis*, *cis-trans* y *trans-trans* de 2,4-diamino-1-metil-ciclohexano se mantuvo en presencia de un aditivo nitro orgánico con respecto al Ejemplo Comparativo 3*. Del mismo modo, la elevada proporción deseada de los isómeros *trans-trans* y *cis-trans* de 2,6-diamino-1-metil-ciclohexano se mantuvo en presencia de un aditivo nitro orgánico con respecto al Ejemplo Comparativo 3*.

10 **Ejemplo 4: Hidrogenación de una mezcla de 2,4-TDA y 2,6-TDA variando la cantidad de sustrato utilizando diferentes catalizadores en presencia de un compuesto nitro orgánico.**

15 La Tabla 4 siguiente muestra los datos obtenidos para los Ejemplos 4a a 4d de acuerdo con la presente invención llevando a cabo la hidrogenación utilizando diferentes catalizadores como el catalizador heterogéneo de acuerdo con el protocolo de ensayo anterior, pero aumentando la cantidad de TDA (mezcla de regioisómeros en una relación de 80 % de 2,4-TDA y 20 % de 2,6-TDA) con respecto a la cantidad de THF. Se llevaron a cabo los Ejemplos de hidrogenación 4a a 4d a la temperatura (T) indicada en la tabla con sistemas catalizadores que comprenden, además de los catalizadores heterogéneos, DNT.

Tabla 4

COMPARACIÓN DE VELOCIDADES DE REACCIÓN INICIALES, CONVERSIONES Y QUIMIOSELECTIVIDADES DE LOS SISTEMAS CATALIZADORES DE ACUERDO CON LA INVENCION A UNA CONCENTRACION DE SUSTRATO MAYOR

Ejemplo	gramos de TDA	V_{THF} en ml	Sistema catalizador	Velocidad inicial en $mol_{H_2} / min / g_{cat}$	Porcentaje de conversión	Porcentaje de selectividad
4a	10	80	2,40 g de Ru1	0,0013	97,4	86,8
			0,10 g de DNT			
4b	10	80	3,00 g de Ru1	0,0009	100	86,8
			0,02 g de Ni1			
4c	30	60	0,10 g de DNT	0,0011	99,6	81,9
			9,00 g de Ru1			
4d	20	80	0,06 g de Ni1	0,0027	99,6	86,2
			0,30g de DNT			
			2,90 g de Ru2			
			0,34 g de Rh1			
			0,10 g de DNT			

Los datos en la Tabla 4 muestran que también a altas concentraciones de TDA, se obtuvieron velocidades de reacción inicial elevadas con sistemas catalizadores de acuerdo con la presente invención. Se mantuvieron las conversiones y quimioselectividades elevadas deseadas.

5 **Ejemplo 5: Hidrogenación de una mezcla de 2,4-TDA y 2,6-TDA utilizando diferentes catalizadores en presencia de una gran cantidad de un compuesto nitro orgánico**

10 La Tabla 5 siguiente muestra los datos obtenidos para los Ejemplos 5a a 5e de acuerdo con la presente invención llevando a cabo la hidrogenación utilizando diferentes catalizadores como el catalizador heterogéneo de acuerdo con el protocolo de ensayo anterior, pero variando la cantidad de TDA (mezcla de regioisómeros en una relación de 80 % de 2,4-TDA y 20 % de 2,6-TDA) con respecto a la cantidad de THF. Se varió la cantidad de catalizador con respecto a la cantidad de TDA. Se llevaron a cabo los Ejemplos de Hidrogenación 5a a 5e con sistemas catalizadores que comprenden, además de los catalizadores heterogéneos, DNT.

Tabla 5

COMPARACIÓN DE VELOCIDADES DE REACCIÓN INICIALES, CONVERSIONES Y QUIMIOSELECTIVIDADES DE LOS SISTEMAS CATALIZADORES DE ACUERDO CON LA INVENCION A UNA CONCENTRACION DE ADITIVO MAYOR

<i>Ejemplo</i>	<i>2,4-TDA gramos</i>	<i>2,6-TDA gramos</i>	<i>Sistema catalizador</i>	<i>Velocidad inicial en mol_{H2} / min / g_{cat}</i>	<i>Porcentaje de conversión</i>	<i>Porcentaje de selectividad</i>
5a	0,60	0,15	0,33 g de Ru1 0,25 g de DNT 0,30 g de Ru1	0,0067	97,6	89,4
5b	0,60	0,15	0,002 g de Ni1 0,25 g de DNT 0,30 g de Ru2	0,0035	99,3	89,5
5c	0,60	0,15	0,034 g de Rh1 0,25 g de DNT	0,0073	99,5	83,0
5d	0,40	0,10	0,33 g de Ru1 0,50 g de DNT 0,30 g de Ru1	0,0022	96,6	89,3
5e	0,40	0,10	0,002 g de Ni1 0,50 g de DNT	0,0053	96,4	89,7

15 Los datos en la Tabla 5 muestran que también con elevadas concentraciones de DNT como compuesto nitro orgánico en el sistema catalizador de acuerdo con la presente invención se obtuvieron elevadas velocidades de reacción iniciales. Se mantuvieron las conversiones y quimioselectividades elevadas deseadas. En los ejemplos 5a a 5e, el uso de 2,4-dinitrotolueno como compuesto nitro orgánico de acuerdo con la invención proporcionó una cantidad adicional de 2,4-diamino-1-metil-ciclohexano.

20 La invención descrita en el presente documento proporciona un sistema catalizador de hidrogenación de poliaminas y dipoliaminas aromáticas a poliisocianatos y dipoliisocianatos cicloalifáticos caracterizados por una única combinación de elevada actividad, elevada quimioselectividad a las aminas primarias y una elevada selectividad diastereomérica con respecto a los catalizadores heterogéneos convencionales, que es muy deseada en las industrias químicas relevantes. Esta combinación de características proporciona ahorros de energía, materias primas, residuos químicos y costes de recirculación de materiales, que son de valor para la sociedad y el medio ambiente.

25

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de hidrogenación de poliaminas y dipoliaminas aromáticas que comprende las etapas de:
 - hacer reaccionar, en un reactor, al menos una amina aromática con hidrógeno en presencia de un sistema catalizador, en el que el sistema catalizador comprende al menos un catalizador heterogéneo,
 - 5 en el que el catalizador heterogéneo comprende un metal seleccionado entre el grupo que consiste en Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd y/o Pt y
 - en el que el sistema catalizador comprende además un compuesto nitro orgánico
 - obtener un producto de reacción a partir de la reacción.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la amina aromática se selecciona entre el grupo
 - 10 que consiste en *o*-, *m*-, y *p*-fenilendiamina, 2,3-diaminotolueno, 2,4-diaminotolueno, 2,6-diaminotolueno, 3,4-diaminotolueno, 2,3-diamino-*p*-xileno, 2,5-diamino-*p*-xileno, 2,6-diamino-*p*-xileno, *N*-metil-*o*-fenilendiamina, *N*-etil-*o*-fenilendiamina, 4-metoxi-*m*-fenilendiamina, *N*-metil-*m*-fenilendiamina, *N*-etil-*m*-fenilendiamina, *N*-isobutil-*p*-fenilendiamina, *N*-isoamil-*p*-fenilendiamina, *N*-ciclohexil-*p*-fenilendiamina, *N*-bencil-*p*-fenilendiamina, *N*-fenil-*p*-fenilendiamina, *N,N'*-dietil-*p*-fenilendiamina, *N,N'*-di(*n*-propil)-*p*-fenilendiamina, *N*-metil-*N'*-(*n*-propil)-*p*-fenilendiamina,
 - 15 *N*-(*n*-butil)-*N'*-bencil-*p*-fenilendiamina, *N,N'*-dibencil-*p*-fenilendiamina, benzidina; *N,N,N',N'*-tetrametilbenzidina, 4,4'-oxidianilina, 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-metilendianilina, 4,4'-metilen-bis(*N,N*-dimetilanilina); 4,4'-metilen-bis(*N*-metilanilina), bis(3-metil-4-aminofenil)metano, 4,4'-etilendianilina, 2,4-diamino-*N*-fenilanilina, 2,4-bis(4-aminobencil)anilina, 1,2,4,5-tetraaminobenceno, y/o bis(3,4-diaminofenil)metano.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que 2,4-diaminotolueno y/o 2,6-diaminotolueno se usan como aminas aromáticas y el producto de reacción comprende una mezcla de 2,4-diamino-1-metil-ciclohexano y 2,6-diamino-1-metil-ciclohexano y en el que $\leq 50\%$ en moles de los diamino-1-metil-ciclohexanos están en la configuración del isómero *cis-cis* y $\leq 15\%$ en moles de los diamino-1-metil-ciclohexanos están en la configuración del isómero *trans-trans*.
4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el metal del
 - 25 catalizador heterogéneo está sobre un soporte seleccionado entre el grupo que consiste en alúmina, sílice, titania, ceria y/o carbono.
5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el metal del primer catalizador heterogéneo es rutenio, rodio, níquel o cobalto.
6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se usan los dos
 - 30 catalizadores heterogéneos, por lo cual, el primer catalizador heterogéneo es un catalizador de rutenio soportado y el segundo catalizador heterogéneo es rodio sobre sílice, rodio sobre alúmina, níquel sobre sílice, níquel sobre alúmina, cobalto sobre sílice o cobalto sobre alúmina.
7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto se
 - 35 selecciona entre el grupo de nitrometano, nitroetano, 1-nitropropano, 2-nitropropano, todos los isómeros de nitrobutano, nitropentano y nitrohexano, 2-nitroheptano, 2-nitrooctano, nitrociclopentano, nitrociclohexano, 4-nitropiridina, 4-nitropiperidina, nitrometilbenceno, nitrobenceno, 4-fluoronitrobenceno, 4-cloronitrobenceno, 4-bromonitrobenceno, 2-nitroanilina, 3-nitroanilina, 4-nitroanilina, 2-nitrofenol, 3-nitrofenol, 4-nitrofenol, 1-metoxi-2-nitrobenceno, 1-metoxi-3-nitrobenceno, 1-metoxi-4-nitrobenceno, *N*-ciclohexilmetil-4-nitroanilina, *N*-(1(4-nitrofenil)etil)ciclohexanoamina, 2 y/o 4-nitrotolueno, 4-isopropilnitrobenceno, nitroestireno, 4-nitrodifenilmetano, 1-nitro-4-fenoxibenceno y/o 2,3-, 2,4-, 2,6- y/o 3,4-dinitrotolueno.
 - 40
8. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento se lleva a cabo en ausencia de Pd y/o Pt.
9. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto nitro orgánico se añade al reactor durante el curso de la reacción.
10. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el reactor es un
 - 45 reactor de lecho percolador.
11. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la reacción se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de $\geq 120\text{ °C}$ a $\leq 250\text{ °C}$.
12. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación molar de
 - 50 metal o metales catalíticamente activos en el catalizador o catalizadores heterogéneos al compuesto nitro orgánico o los compuestos nitro orgánicos está en el intervalo de $\geq 0,01$ a ≤ 10 .
13. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sistema catalítico comprende una mezcla de al menos dos catalizadores heterogéneos, en el que el primer y el segundo catalizador heterogéneo comprende un metal seleccionado entre el grupo que consiste en Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co,

Rh, Ir, Ni, Pd y/o Pt con la condición adicional de que el metal seleccionado para el segundo catalizador heterogéneo es diferente del metal seleccionado para el primer catalizador heterogéneo.

14. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el primer catalizador heterogéneo y el segundo catalizador heterogéneo están espacialmente separados entre sí en el reactor.

- 5 15. Uso de un sistema catalítico de hidrogenación de poliaminas y dipoliaminas aromáticas, en el que el sistema catalítico comprende un primer catalizador heterogéneo, en el que el primer catalizador heterogéneo comprende un metal seleccionado entre el grupo que consiste en Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd y/o Pt y en el que el sistema catalizador comprende además un compuesto nitro orgánico.