

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 95.498

REQUERENTE: RHÔNE-POULENC CHIMIE, francesa, com sede em
25, Quai Paul Doumer 92408, Courbevoie
Cedex, França

EPÍGRAFE: "Processo para a hidrogenação de derivados
nitroaromáticos halogenados na presença de
catalisadores à base de metais nobres"

INVENTORES: Rose-Marie Bailliard,
Georges Cordier,
Jean-Michel Grosselin,

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

França, 04 de Outubro de 1989, sob o N.º.: 89 12958

4

PROCESSO PARA A HIDROGENAÇÃO DE DERIVADOS NITROAROMÁTICOS
HALOGENADOS NA PRESENÇA DE CATALISADORES A BASE DE METAIS NOBRES

A presente invenção diz respeito a um processo de hidrogenação de compostos nitrados e halogenados aromáticos. Refere-se mais particularmente à preparação de aminas halogenadas.

Quando se realiza na prática um processo de hidrogenação de um derivado aromático nitrado que possui átomos de halogéneo ligados ao núcleo aromático, produz-se, ao mesmo tempo que a transformação do grupo nitro em grupo aminado, um fenómeno de desalogenação com perda de átomos de halogéneo sob a forma de hidro-halogenetos.

Este fenómeno é conhecido há muito tempo, pois foi descrito em 1904 por P. Sabatier e A. mailhe.

Numerosas patentes de invenção foram depositadas para evitar esta reacção secundária, permitindo conservar uma actividade correcta do catalisador.

Estas patentes de invenção podem dividir-se em dois

grupos: as que utilizam como catalisador de hidrogenação o níquel de Raney e as que utilizam a platina ou o paládio.

Todas estas patentes de invenção descrevem a utilização de um catalisador modificado.

No primeiro grupo de patentes de invenção que descrevem a utilização do níquel de Raney, podem citar-se a patente de invenção norte-americana número 3067253, a patente de invenção britânica número 1191610, a patente de invenção japonesa número 73-49728, a patente de invenção britânica número 1498722 e a patente de invenção francesa número 2245615.

A patente de invenção norte-americana número 3067253 descreve a utilização de níquel de Raney ao qual se adiciona hidróxido de cálcio ou hidróxido de magnésio. As temperaturas reacionais são, no entanto, mantidas sempre baixas (25 a 60^oc), a fim de evitar a desalogenação, o que não permite poder utilizar estes processos industrialmente.

A patente de invenção britânica número 1191610 descreve a utilização de níquel de Raney associado à presença de um tiocianato. Este processo permite apenas realizar uma hidrogenação lenta (quatro a oito horas) e o catalisador é alterado durante a realização da hidrogenação, o que não permite prever a realização de um processo contínuo.

A patente de invenção japonesa Nº 73-49728 descreve a utilização de níquel de Raney associado com a presença de uma alquilamina, de uma alcanolamina ou de uma base heterocíclica. Nesta patente de invenção a temperatura de hidrogenação é limitada, tal como na patente de invenção norte-americana anteriormente mencionada, a 60°C.

Esta temperatura não permite uma exploração industrial satisfatória pois a produtividade do processo a estas temperaturas é insuficiente. Refere-se mesmo na patente de invenção francesa Nº 2245615 que o processo da patente de invenção japonesa Nº 73-49728 não permite evitar a desalogenação de maneira satisfatória uma vez que pelo menos 5% da anilina obtida é desalogenada.

A patente de invenção britânica Nº 1498722 descreve a utilização de níquel de Raney com um fosfito de triálquilo. A Temperatura de realização da reacção é igual a cerca de 100°C, mas a taxa de desalogenação é muito elevada pois varia entre 2 e 8%. Este processo não é portanto praticável industrialmente.

A última patente de invenção que descreve a utilização de níquel de Raney é a patente de invenção francesa Nº 2245615, que o associa a um inibidor de desalogenação escolhido de entre a diciano-diamida, a cianamida e a cianamida cálcica. A temperatura

da reacção de hidrogenação está compreendida entre 50 e 130°C e as taxas de desalogenação são sempre inferiores a 0,15%.

No segundo grupo de patentes de invenção que descrevem a utilização de metais da família da platina, podem citar-se as patentes de invenção francesas números 2330669 e 2127092.

A patente de invenção francesa Nº 2330669 descreve a utilização, como catalisador de hidrogenação, de compostos nitroaromáticos clorados, de platina depositada sobre carvão e inibida pela presença de um derivado sulfurado escolhido entre os tioéteres e os dissulfuretos. A taxa de desalogenação é muito pequena (0,01 a 0,08%), sendo esta fraca taxa de desalogenação proveniente em grande parte da platina que, mesmo na ausência de derivado de enxofre, não provoca desalogenação.

A patente de invenção francesa Nº 2127092 descreve a preparação de um catalisador de platina depositado sobre carvão que é sulfurado. A preparação deste catalisador consiste em proceder, em primeiro lugar, uma hidrogenação do catalisador e, depois, em sulfurar este último por adição de hidrogénio sulfurado, segundo uma quantidade que varia entre 0,45 e 0,55 mole de hidrogénio sulfurado por mole de hidrogénio absorvido.

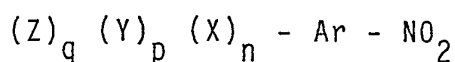
Por um lado, a preparação do catalisador é difícil e, por outro lado, a utilização de um catalisador depositado sobre

carvão não permite uma decantação fácil da massa catalítica, tornando assim muito difícil a exploração do processo segundo uma maneira de proceder contínua. A utilização de platina, catalisador muito caro, fez recuar a indústria quanto à realização industrial de um tal processo.

A presente invenção permite, a partir da platina ou de paládio, depositá-los sobre um suporte à base de alumina, o que torna este catalisador de hidrogenação facilmente decantável e, por consequência, reciclável, e lhe confere todas as qualidades necessárias à hidrogenação dos derivados halogenados nitroaromáticos.

Ela consiste em fazer contactar o derivado halogeno-nitroaromático ou poli-halogeno-nitroaromático com um catalisador de hidrogenação constituído por platina ou por paládio depositados sobre um suporte à base de alumina.

Os derivados halogeno-nitroaromáticos que podem ser hidrogenados de acordo com o processo da presente invenção correspondem à seguinte fórmula geral



na qual

- o símbolo Ar representa um radical monocíclico, policíclico ou heterocíclico eventualmente substituído por

- um grupo alquilo que contém um a quatro átomos de carbono;
- os símbolos X, Y e Z representam, cada um, um átomo de halogéneo escolhido entre flúor, cloro e bromo;
 - os símbolos n, p e q representam, cada um, um número inteiro superior ou igual a 0 e inferior ou igual a 5, sendo a soma $n + p + q$ superior ou igual a 1.

Prefere utilizar-se um composto nitroaromático halogenado monocíclico que contém um a três átomos de halogéneo, escolhidos entre cloro e flúor fixados no núcleo e, de maneira especialmente particular, a invenção aplica-se aos seguintes derivados:

- cloronitrobenzenos,
- fluoronitrobenzenos,
- dicloronitrobenzenos,
- monoclouro-monofluoro-nitrobenzenos,
- tricloronitrobenzenos,
- cloronitrometilbenzenos, e
- fluoronitrometilbenzenos.

A hidrogenação dos derivados halogeno-nitroaromáticos efectua-se com o auxílio do catalisador de acordo com a presente invenção, nas condições usuais de hidrogenação. Em virtude do forte potencial de não desalogenação que a alumina confere, é perfeitamente possível realizar a hidrogenação a temperaturas compre-

endidas entre 60°C e 150°C. realiza-se mesmo preferivelmente entre 70°C e 110°C, o que permite obter produtividades (quantidade de amina formada por hora e por volume de meio reaccional) comparativas com as produtividades dos processos que visam a preparação de aminas não halogenadas.

Uma outra vantagem do catalisador de acordo com a presente invenção, vantagem que não possuíam os catalisadores depositados sobre carvão, é a facilidade da sua utilização em processos realizados em contínuo. Com efeito, a separação dos catalisadores à base de metais depositados sobre alumina é nitidamente mais fácil do que a dos catalisadores depositados sobre carvão.

Uma última vantagem do catalisador de acordo com a presente invenção é a sua facilidade de utilização; não é necessária nenhuma preparação prévia do catalisador, como acontece na patente de invenção francesa N° 2127092, que descreve uma hidrogenação do catalisador, seguida da sua sulfuração. No presente processo, é somente necessário introduzir todos os reagentes no reactor de hidrogenação : o metal depositado sobre alumina, o derivado nitroaromático halogenado, o dissolvente, e depois pressurizar o reactor com hidrogénio.

O processo de acordo com a presente invenção pode realizar-se na ausência de dissolvente ou no seio de qualquer dis-

solvente inerte nas condições da reacção, tais como, por exemplo:

- água
- álcoois, tais como metanol, etanol ou isopropanol ou
- dissolventes aromáticos, tais como tolueno ou xileno.

Utiliza-se, de preferência, metanol.

Para uma melhor realização da presente invenção, prefere-se utilizar uma quantidade ponderal de catalisador (platina ou paládio depositado sobre alumina) por litro de meio reaccional compreendida entre 1 e 20 gramas. No catalisador, a quantidade ponderal de metal calculada em relação a 100 gramas de alumina está geralmente compreendida entre 0,1 e 1 grama.

O processo pode realizar-se em contínuo e a quantidade de derivado nitroaromático halogenado não pode ser estabelecida de maneira estática, mas sim sob a forma de corrente. Assim um débito igual a cerca de 1 a 3 moles por litro de meio reaccional e por hora é o recomendado.

A pressão de hidrogénio está compreendida vantajosamente, entre 1 bar (0,1 Mpa) e 100 bar (10 Mpa) e, de preferência, entre 5 bar (0,5 Mpa) e 25 bar (2,5 Mpa).

A presente invenção será mais completamente descrita com o auxílio dos Exemplos seguintes que, em caso algum, de

verão ser considerados como limitativos da presente invenção.

EXEMPLOS

Exemplos 1 e 2

Hidrogenação de 3,4-dicloronitrobenzeno

Numa autoclave de aço inoxidável, carregam-se 90 ml de metanol e 10 ml de água e a quantidade de catalisador indicada no Quadro I. Depois de se fechar, o reactor é purgado várias vezes com azoto e depois com hidrogénio.

Fixa-se a pressão de 18 bar (1,8 Mpa). aquece-se a mistura reaccional a 75°C. Assim que se atinge esta temperatura, procede-se à injeção durante 30 minutos, de substrato (25 gramas de dicloronitrobenzeno dissolvidos em 135 ml de metanol).

Depois de terminada a reacção, arrefece-se o reactor até à temperatura ambiente e depois desgasa-se.

Filtra-se a massa reaccional e analisa-se o filtrado por cromatografia em fase gasosa.

Doseiam-se com nitrato de prata os iões cloreto (Cl⁻) presentes no filtrado; estes iões cloreto são devidos à desi

drocloração do 3,4-dicloro-nitrobenzeno que se produziu durante a hidrogenação.

QUADRO I

Catalisador			TT % 3,4-DCNB	RR %			Cl ⁻ % em moles de DCNB
Exemplo	Natureza e quantidade de metal em %	Massa (g)		3,4-DCA	3-CA	A	
1	0,5 Pt/Al ₂ O ₃	0,7	100	99,5	0,25	<0,1	1,1
2	0,1 Pt/Al ₂ O ₃	1,4	100	99,5	0,2	<0,1	0,5

TT = taxa de transformação

RR = rendimento em relação ao substrato
(3,4-DCNB) empregado

3,4-DCNB=3,4-dicloronitrobenzeno

3,4-DCA =3,4-dicloro-anilina

3-CA =3-cloro-anilina

A =anilina.

Para taxas de transformação de 100%, nota-se uma desidrocloração muito pequena em relação ao 3,4-DCNB empregado.

Exemplos 3 a 13

Num reactor de 750 centímetros cúbicos de aço inoxidável, introduzem-se 270 ml de metanol e 30 ml de água; a quantidade de catalisador à base de platina depositado sobre alumina a 0,5 % está indicada nos Quadros 2, 3 e 4.

Purga-se o reactor com azoto e depois com hidrogénio e, em seguida, pressuriza-se com hidrogénio sob uma pressão de 18 bar (1,8 Mpa). Aquece-se a 60°C (Quadro 2), a 80°C (Quadro 3) e a 100°C (Quadro 4).

Durante dezasseis minutos, injectam-se 30 ml de uma mistura constituída por 182,2 milimoles de 3-cloro-4-fluoronitrobenzeno (CFNB) e 72,8 milimoles de 4-fluoronitrobenzeno (pFNB).

As dosagens dos diferentes compostos efectuam-se por cromatografia em fase gasosa : CFNB, pFNB, CFA (3-cloro-4-fluoro-anilina), pFA (parafluoro-anilina) e A (anilina).

Os iões cloreto são doseados com nitrato de prata.

QUADRO 2Influência da Quantidade de Catalisador a 60⁰ C

Ensaio	Catalisador (g)	TT %		HDCL %	HDF %
		CFNB	pFNB		
3	0,5	18	18	0	0
4	1,0	100	100	0	0
5	2,0	100	100	0	0
6	4,0	100	100	0	0

HDCL = desidrocloreção expressa em percentagem molar em
relação ao CFNB carregado

HDF = desidrofluoreção expressa em percentagem molar em
relação ao pFNB carregado

QUADRO 3Influência da quantidade de Catalisador a 80°C

Ensaio	Catalisador (g)	TT %		HDCL %	HDF %
		CFNB	pFNB		
7	0,5	100	100	0,5	0
8	1,0	98,5	100	1,2	0
9	2,0	99	100	1,2	0
10	4,0	100	100	1,2	0,2

Quadro 4

Influência da Quantidade de Catalisador a 100°C

Ensaio	Catalisador (g)	TT %		HDCL %	HDF %
		CFNB	pFNB		
11	0,5	100	100	0,1	0
12	1,0	100	100	1,1	0
13	4,0	100	100	1,0	0,5

Exemplo 14

No reactor utilizado para realizar os Exemplos 3 a 13, carregam-se;

- 250 ml de metanol com 10% de água (v/v) e
- 1,25 gramas de catalisador de Pd a 0,5%/Al₂O₃.

Aquece-se até à temperatura da massa reaccional (depois de purga com azoto e depois de purga com hidrogénio) atingir 110° C e pressuriza-se com hidrogénio até 18 bar.

Quando se atingem e estabilizam estas condições, injecta-se na proporção de 25 gramas/hora uma solução constituída por:

- 12,5 gramas de uma mistura de parafluoronitrobenzeno (pFNB) + ortofluoronitrobenzeno (oFNB) (70/30 em moles) e

-12,5 gramas de metanol/água e 35/5 (V/V).

A duração da injeção é igual a quinze horas. A fim de manter a actividade da massa catalítica ao nível inicial, é necessário proceder a duas adições de 0,125 grama de catalisador depois de decorridas cinco e dez horas de reacção.

A taxa de transformação dos nitrofluorobenzenos é completa e os rendimentos são determinados por análise em relação a cada um dos fluoronitrobenzenos :

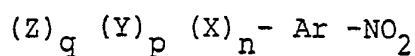
- parafluoro-anilina : 99,8%
- ortofluoro-anilina : 99,8%:

Detecta-se a formação de 0,2% de anilina.

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

1.- Processo para a preparação de derivados nitroaromáticos halogenados, caracterizado pelo facto de se realizar a hidrogenação de um derivado nitroaromático halogenado na presença de um catalisador constituído por um metal escolhido entre platina e paládio depositado num suporte à base de alumina.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o derivado nitroaromático halogenado ter a fórmula geral



na qual:

- o símbolo Ar representa um derivado aromático, mono-

cíclico, policíclico ou heterocíclico eventualmente substituído por um grupo alquilo que contém 1 a 4 átomos de carbono;

- os símbolos X, Y e Z representam, cada um, um átomo de halogéneo escolhido entre flúor, cloro e bromo,
- e os símbolos n, p e q representam, cada um, um número inteiro maior ou igual a zero e menor ou igual a 5, representando a soma $n + p + q$ um número inteiro maior ou igual a 1.

3.- Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo facto de o símbolo Ar representar um radical aromático monocíclico e os símbolos X e Y representarem átomos de cloro e/ou de flúor.

4.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se realizar a reacção no seio de um dissolvente escolhido entre os álcoois e derivados aromáticos.

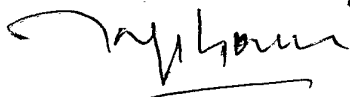
5.- Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo facto de o dissolvente ser metanol.

6.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a quantidade de catalisador utilizada estar compreendida entre 1 e 20 gramas por litro de meio reaccional.

7.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de, no catalisador utilizado, a quantidade ponderal de metal em relação ao suporte à base de alumina, estar compreendida entre 0,1 e 1%.

8.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a temperatura de realização da reacção estar compreendida entre 70°C e 150°C e, de preferência, entre 70°C e 100°C.

Lisboa, 03 de Outubro de 1990
O Agente Oficial da Propriedade Industrial



R E S U M O

"PROCESSO PARA A HIDROGENAÇÃO DE DERIVADOS NITROAROMÁTICOS HALOGENADOS NA PRESENÇA DE CATALISADORES À BASE DE METAIS NOBRES"

A presente invenção refere-se a um processo para a hidrogenação de compostos aromáticos nitratos e halogenados. Refere-se mais particularmente à preparação de aminas halogenadas.

A presente invenção prevê a utilização de um catalisador à base de platina ou de paládio que se deposita sobre um suporte à base de alumina, o que torna este catalisador de hidrogenação facilmente decantável e por consequência reciclável e lhe confere todas as propriedades necessárias para a hidrogenação dos derivados nitroaromáticos halogenados.

Lisboa, 03 de Outubro de 1990

Eng.º José Carlos de Propriedade Industrial

