

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 347**

51 Int. Cl.:
C07C 67/303 (2006.01)
C07C 69/75 (2006.01)
C07C 51/36 (2006.01)
C07C 61/09 (2006.01)
C08K 5/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03004347 .5**
96 Fecha de presentación: **18.12.1998**
97 Número de publicación de la solicitud: **1314714**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.05.2003**

54 Título: **Procedimiento para el hidrogenado de ácidos bencenopolicarboxílicos o derivados de los mismos bajo empleo de un catalizador que presenta macroporos**

30 Prioridad:
19.12.1997 DE 19756913
16.07.1998 DE 19832088

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.08.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.08.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
Maas-Brunner, Melanie;
Böttcher, Arnd;
Breitscheidel, Boris;
Halbritter, Klaus;
Henkelmann, Jochen;
Thil, Lucien, y
Pinkos, Rolf

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 386 347 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).

DESCRIPCION

Procedimiento para el hidrogenado de ácidos bencenopolicarboxílicos o derivados de los mismos bajo empleo de un catalizador que presenta macroporos.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para el hidrogenado de mono- o dialquilésteres de ácido ftálico mediante puesta en contacto de uno o varios mono- o dialquilésteres de ácido ftálico con un gas que contiene hidrógeno en presencia de un catalizador que presenta macroporos.

10 En la US 5 286 898 y la US 5 319 129 se hidrogena tereftalato de dimetilo en catalizadores de Pd soportados, que están reticulados con Ni, Pt y/o Ru, a temperaturas $\geq 140^{\circ}\text{C}$ y a una presión entre 50 y 170 bar, para dar el correspondiente tereftalato de hexahidrodimetilo. En la DE-A 28 23 165 se hidrogenan carboxilatos aromáticos en catalizadores de Ni, Ru, Rh y/o Pd soportados para dar los correspondientes carboxilatos cicloalifáticos a 70 hasta 250°C y 30 a 200 bar. En la US 3 027 398 se describe el hidrogenado de tereftalato de dimetilo en catalizadores de Ru soportados a 110 hasta 140°C y 35 a 105 bar.

15 La EP-A 0 603 825 se refiere a un procedimiento para la obtención de ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico mediante hidrogenado de ácido tereftálico bajo empleo de un catalizador de paladio soportado, empleándose como soporte óxido de aluminio, dióxido de silicio o carbón activo. El procedimiento descrito en la misma está caracterizado en especial porque la disolución que contiene ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico obtenida en la primera etapa se pone en contacto con vapor, y de este modo se extraen impurezas contenidas en esta disolución. No obstante, este procedimiento es aplicable sólo a ácidos, ya que en la aplicación en derivados, como por ejemplo ésteres, anhídridos, etc, existe el peligro de hidrólisis. El empleo de un soporte que presenta macroporos no se menciona en absoluto en esta solicitud.

20

La DE 28 23 165 da a conocer un procedimiento para la obtención de carboxilatos cicloalifáticos a partir de los correspondientes carboxilatos aromáticos con ayuda de un catalizador de níquel y/o rutenio y/o rodio y/o paladio.

25 Hasta el momento se emplearon muy frecuentemente como plastificantes en plásticos, como por ejemplo PVC, ftalatos, como por ejemplo dibutil-, dioctil- o diisononilésteres de ácido ftálico, como se desprende de la FR-A23 97 131. No obstante, poco después se ha considerado que éstos no son inofensivos desde el punto de vista sanitario, de modo que su aplicación en plásticos, por ejemplo para empleo de juguetes, se cuestiona cada vez más, y ya se ha prohibido en algunos países.

30 El empleo de algunos ciclohexano-1,2-dicarboxilatos como plastificantes es conocido igualmente por el estado de la técnica. De este modo se describe el empleo de dimetil o dietiléster de ácido ciclohexanodicarboxílico (DE-A 28 23 165) y di(2-etilhexil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico (DE-A 12 63 296), como plastificantes en plásticos.

35 La presente invención tomaba como base la tarea primaria de poner a disposición un procedimiento para el hidrogenado de (derivados) de ácido bencenopolicarboxílico, en especial dicarboxilatos de benceno bajo empleo de catalizadores específicos, con cuya ayuda se pueden obtener los correspondientes derivados hidrogenados en el núcleo, en especial ciclohexanodicarboxilatos con selectividad y rendimiento espacio tiempo muy elevados, sin reacciones secundarias significativas.

40 Por consiguiente, la presente invención se refiere a un procedimiento para el hidrogenado de un mono- y dialquiléster de ácido ftálico, pudiendo los grupos alquilo ser lineales o ramificados y presentar respectivamente 3 a 18 átomos de carbono, o de una mezcla constituida por dos o más de los mismos, mediante puesta en contacto de mono- y dialquiléster de ácido ftálico, o de la mezcla de dos o más de los mismos, con un gas que contiene hidrógeno en presencia de un catalizador que contiene como metal activo al menos un metal del subgrupo VIII del sistema periódico, por separado o junto con al menos un metal del subgrupo I o VII del sistema periódico, aplicado sobre un soporte, caracterizado porque el soporte presenta macroporos con un diámetro de poro por encima de 50 nm, según la definición en Pure Applied Chemistry, 46, página 79 (1976), conteniendo el catalizador como metal activo al menos un metal del subgrupo VIII del sistema periódico por separado o junto con al menos un metal del subgrupo I o VII del sistema periódico, en una cantidad de un 0,01 a un 30 % en peso, referido al peso total de catalizador, aplicado sobre un soporte, siendo el soporte óxido de aluminio que presenta macroporos, y presentando el mismo un diámetro de poro medio de al menos $0,1\ \mu\text{m}$, y una superficie BET de un máximo de $15\ \text{m}^2/\text{g}$, y con la condición de que se excluyan aquellos catalizadores que contienen como metal activo al menos un metal del subgrupo VIII del sistema periódico por separado o junto con al menos un metal del subgrupo I o VII del sistema periódico en una cantidad de un 0,01 a un 30 % en peso, referido al peso total de catalizador, aplicado sobre un soporte, formándose un 5 a un 50 % de volumen de poro de soporte de macroporos con un diámetro de poro en el intervalo de 50 nm a 10 000 nm, y un 50 a un 95 % de volumen de poro de soporte de mesoporos con un diámetro de poro en el intervalo de 2 a 50 nm, adicionándose la suma de fracciones de volúmenes de poro para dar un 100 %.

50

Según la invención se excluyen catalizadores que contienen como metal activo al menos un metal del subgrupo VIII del sistema periódico por separado o junto con al menos un metal del subgrupo I o VII del sistema periódico, en una cantidad de un 0,1 a un 30 % en peso, referido al peso total de catalizador, aplicado sobre un soporte, formándose un 5 a un 50 % de volumen de poro de soporte de macroporos con un diámetro de poro en el intervalo de 50 nm a 10 000 nm, y un 50 a un 95 % de volumen de poro de soporte de mesoporos con un diámetro de poro en el intervalo de 2 a 50 nm, adicionándose la suma de fracciones de volúmenes de poro para dar un 100 %.

La presente invención se refiere a un procedimiento como se define anteriormente, conteniendo el catalizador como metal activo al menos un metal del subgrupo VIII del sistema periódico por separado o junto con al menos un metal del subgrupo I o VII del sistema periódico, en una cantidad de un 0,01 a un 30 % en peso, referido al peso total de catalizador, aplicado sobre un soporte, siendo el soporte óxido de aluminio que presenta macroporos, y presentando el mismo un diámetro de poro medio de al menos 0,1 μm , y una superficie BET de un máximo de 15 m^2/g . En principio se pueden emplear como soporte todos los soportes que presentan macroporos, es decir, soportes que presentan exclusivamente macroporos, así como aquellos que contienen también meso- y/o microporos, además de macroporos.

En principio se pueden emplear como metal activo todos los metales del subgrupo VIII del sistema periódico. Como metal activo se emplean preferentemente platino, rodio, paladio, cobalto, níquel o rutenio, o una mezcla de dos o más de los mismos, empleándose en especial rutenio como metal activo. Entre los metales del subgrupo I o VII, o bien del subgrupo I y VII del sistema periódico, igualmente empleables, que se pueden aplicar igualmente en su totalidad en principio, se emplean preferentemente cobre y/o renio.

Los conceptos "macroporos" y "mesoporos" se emplean en el ámbito de la presente invención del modo en el que se definen en Pure Appl. Chem., 46, página 79 (1976), esto es, como poros cuyo diámetro se sitúa por encima de 50 nm (macroporos), o cuyo diámetro se sitúa entre 2 nm y 50 nm (mesoporos).

El contenido del metal activo asciende en general aproximadamente a un 0,01 hasta aproximadamente un 30 % en peso, de modo preferente aproximadamente un 0,01 a aproximadamente un 5 % en peso, y en especial aproximadamente un 0,1 a aproximadamente 5 % en peso, referido respectivamente al peso total del catalizador empleado, indicándose de nuevo en particular los contenidos empleados preferentemente en el catalizador descrito a continuación, empleado preferentemente, en la discusión de este catalizador.

A continuación se describirá ya detalladamente el catalizador empleado preferentemente. En este caso, la descripción se efectúa a modo de ejemplo considerando el empleo de rutenio como metal activo. Los datos a continuación se pueden transferir también a otros metales activos empleables, como se definen en este caso.

Los catalizadores empleados según la invención se pueden obtener técnicamente mediante aplicación de un metal activo del subgrupo VIII del sistema periódico, y en caso dado al menos un metal del subgrupo I o VII del sistema periódico, sobre un soporte apropiado. La aplicación se puede conseguir mediante impregnado del soporte en disoluciones acuosas de sales metálicas, como por ejemplo disoluciones de sales de rutenio, mediante pulverizado de correspondientes disoluciones de sales metálicas sobre el soporte, o mediante otro procedimiento apropiado. Como sales de rutenio para la obtención de las disoluciones de sales de rutenio, así como también a modo de sales metálicas de los subgrupos I, VII u VIII, son apropiados los nitratos, nitrosilnitratos, halogenuros, carbonatos, carboxilatos, acetilacetatos, complejos de cloro, complejos de nitrito, o complejos amínicos de los correspondientes metales, en este caso son preferentes los nitratos y nitrosilnitratos.

En el caso de catalizadores que contienen varios metales aplicados sobre el soporte, las sales metálicas, o bien disoluciones de sales metálicas, se pueden aplicar simultánea o sucesivamente.

Los soportes revestidos, o bien impregnados con la disolución de sal de rutenio, o bien sal metálica, se secan a continuación, preferentemente a temperaturas de 100 hasta 150°C, y opcionalmente a temperaturas de 200 a 600°C.

A continuación se activan los soportes revestidos mediante tratamiento de los soportes revestidos en una corriente gaseosa que contiene hidrógeno libre, a temperaturas de 30 a 600°C, preferentemente de 150 a 450°C. La corriente gaseosa está constituida preferentemente por un 50 a un 100 % en volumen de H_2 y un 0 a un 50 % en volumen de N_2 .

Si se aplican sobre el soporte metales del subgrupo I o VII, además del metal activo del subgrupo VII del sistema periódico, y se efectúa la aplicación sucesivamente, el soporte se puede secar a temperaturas de 100 a 150°C, y calcinar opcionalmente a temperaturas de 200 a 600°C tras cada aplicación, o bien impregnado. En este caso se puede seleccionar arbitrariamente el orden en el que se aplican o impregnan las disoluciones de sales metálicas.

La disolución de sal metálica se aplica sobre el soporte o soportes en una cantidad tal que un 0,01 a un 30 % en peso de metal activo, referido al peso total de catalizador, se presenta aplicado sobre el soporte. Esta cantidad

asciende preferentemente a un 0,2 hasta un 15 % en peso, de modo especialmente preferente aproximadamente un 0,5 % en peso.

La superficie metálica sobre el catalizador 3 asciende en suma preferentemente a 0,01 hasta 10 m²/g, de modo especialmente preferente 0,05 a 5 m²/g, en especial 0,05 a 3 m² por g de catalizador.

- 5 Los materiales soporte empleables para la obtención de los catalizadores aplicados según la invención son aquellos que son macroporosos y presentan un diámetro de poro medio de al menos 0,1 µm, preferentemente al menos 0,5 µm, y una superficie de un máximo de 15 m²/g, preferentemente un máximo de 10 m²/g, de modo especialmente preferente un máximo de 5 m²/g, en especial un máximo de 3 m²/g. El diámetro de poro medio del soporte se sitúa preferentemente en un intervalo de 0,1 a 200 µm, en especial de 0,5 a 50 µm. La superficie del soporte asciende preferentemente a 0,2 hasta 15 m²/g, de modo especialmente preferente 0,5 a 10 m²/g, en especial 0,5 a 5 m²/g, especialmente 0,5 a 3 m²/g de soporte.

- 15 La superficie del soporte se determina según el procedimiento BET mediante adsorción de N₂, en especial según DIN 66131. La determinación del diámetro medio de poro y de la distribución de tamaños de poro se efectuó mediante porosimetría de Hg, en especial según DIN 66133. De modo preferente, la distribución de tamaños de poro del soporte puede ser aproximadamente bimodal, representando la distribución de diámetros de poro con máximos en aproximadamente 0,6 µm y aproximadamente 20 µm en el caso de distribución bimodal una forma especial de ejecución de la invención.

- 20 Es especialmente preferente un soporte con una superficie de aproximadamente 1,75 m²/g, que presenta esta distribución bimodal del diámetro de poro. El volumen de poro de este soporte preferente asciende particularmente a unos 0,53 ml/g.

Como material soporte macroporoso se emplea óxido de aluminio que presenta macroporos.

Otros detalles respecto a catalizador 3, o bien respecto a su obtención, se pueden extraer de la DE-A 196 04 791.9, cuyo contenido a este respecto se incluye completamente en la presente invención mediante referencia.

Guía de procedimiento

- 25 En el ámbito del procedimiento según la invención, el hidrogenado se lleva a cabo en general a una temperatura de aproximadamente 50 a 250°C, de modo preferente aproximadamente 70 a 220°C. Las presiones empleadas en este caso se sitúan en general por encima de 10 bar, de modo preferente aproximadamente 20 a aproximadamente 300 bar.

- 30 El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo continua o discontinuamente, siendo preferente la puesta en práctica de procedimiento continua.

En el caso de guía de procedimiento continua, la cantidad de mono- y dialquiléster de ácido ftálico, o bien de mezcla de dos o más de los mismos, asciende de modo preferente aproximadamente en 0,05 a aproximadamente 3 kg por litro de catalizador por hora, de modo más preferente aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1 kg por litro de catalizador por hora.

- 35 Como gases de hidrogenado se puede emplear cualquier gas que contenga hidrógeno libre, y no presente cantidades nocivas de venenos de catalizador, como por ejemplo CO. A modo de ejemplo se pueden emplear gases de escape de reformador. Preferentemente se emplea hidrógeno puro como gas de hidrogenado.

El hidrogenado según la invención se puede llevar a cabo en ausencia o presencia de un disolvente o diluyente, es decir, no es necesario llevar a cabo el hidrogenado en disolución.

- 40 No obstante, preferentemente se emplea un disolvente o diluyente. Como disolvente o diluyente se puede emplear cualquier disolvente o diluyente apropiado. En este caso, la selección no es crítica, en tanto el disolvente o diluyente empleado sea apto para formar una disolución homogénea con el (éster de) ácido bencenodicarboxílico a hidrogenar. A modo de ejemplo, los disolventes o diluyentes pueden contener también agua.

Ejemplos de disolventes o diluyentes apropiados incluyen los siguientes:

- 45 éteres de cadena lineal o cíclicos, como por ejemplo tetrahidrofurano o dioxano, así como alcoholes alifáticos, en los que el resto alquilo presenta preferentemente 1 a 10 átomos de carbono, en especial 3 a 6 átomos de carbono.

Ejemplos de alcoholes empleables preferentemente son i-propanol, n-butanol, i-butanol y n-hexanol.

Del mismo modo se pueden emplear mezclas de estos u otros disolventes o diluyentes.

La cantidad de disolvente o diluyente empleado no está limitada de modo especial, y se puede seleccionar libremente según demanda, siendo preferentes, no obstante, aquellas cantidades que conducen a una disolución al 10 hasta al 70 % en peso de (éster de) ácido dicarboxílico previsto para el hidrogenado.

- 5 De modo especialmente preferente, en el ámbito del procedimiento según la invención se emplea el producto formado en el hidrogenado, es decir, el correspondiente derivado de ciclohexano como disolvente, en caso dado además de otros disolventes o diluyentes. En cualquier caso se puede mezclar una parte de producto de ácido bencenopolicarboxílico a hidrogenar aún, formado en el procedimiento, o del derivado del mismo. Respecto al peso del compuesto previsto para el hidrogenado se añade preferentemente 1 a 30 veces, de modo especialmente preferente 5 a 20 veces, en especial 5 a 10 veces la cantidad de producto de reacción como disolvente o diluyente.

Los ésteres empleados son ésteres alquílicos, conteniendo los grupos alquilo 3 a 18 átomos de carbono, y pudiendo ser los mismos ramificados o lineales.

En particular se deben citar:

- 15 ftalato de alquilo, como por ejemplo ftalato de di-n-propilo, ftalato de di-n-butilo, ftalato de di-terc-butilo, ftalato de diisobutilo, monoglicoléster de ácido ftálico, diglicoléster de ácido ftálico, ftalato de di-n-octilo, diisooctiléster de ácido ftálico, ftalato de di-2-etilhexilo, ftalato de di-n-nonilo, diisononiléster de ácido ftálico, di-n-deciléster de ácido ftálico, diisodeciléster de ácido ftálico, di-n-undeciléster de ácido ftálico, diisododeciléster de ácido ftálico, di-n-octadeciléster de ácido ftálico, diisooctadeciléster de ácido ftálico, di-n-eicosiléster de ácido ftálico, monociclohexiléster de ácido ftálico, dicitclohexiléster de ácido ftálico.

- 20 Naturalmente se pueden emplear también mezclas de dos o más de estos compuestos.

En el caso de los productos obtenidos según la invención se trata siempre de los correspondientes ácidos ciclohexanopolicarboxílicos.

- 25 En comparación con los ftalatos empleados hasta la fecha, principalmente como plastificante, los (derivados de) ácidos ciclohexanopolicarboxílicos obtenidos según la invención presentan una densidad y viscosidad más reducida, y conducen, entre otras cosas, a una mejora de la flexibilidad en frío del material sintético frente al empleo de los correspondientes ftalatos como plastificantes, siendo las propiedades, como dureza Shore A y propiedades mecánicas de los materiales sintéticos resultantes, idénticas a las que resultan en el caso de empleo de ftalatos. Los (derivados de) ácidos ciclohexanopolicarboxílicos obtenidos según la invención poseen además un mejor comportamiento de elaboración en mezcla anhidra, y como consecuencia una velocidad de producción elevada, así como ventajas en elaboraciones de plastisol debidas a una viscosidad claramente más reducida frente a los correspondientes ftalatos.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para el hidrogenado de un mono- y dialquiléster de ácido ftálico, pudiendo ser los grupos alquilo lineales o ramificados y presentar respectivamente 3 a 18 átomos de carbono, o de una mezcla constituida por dos o más de los mismos, mediante puesta en contacto de mono- y dialquiléster de ácido ftálico, o de la mezcla de dos o más de los mismos, con un gas que contiene hidrógeno en presencia de un catalizador que contiene como metal activo al menos un metal del subgrupo VIII del sistema periódico, por separado o junto con al menos un metal del subgrupo I o VII del sistema periódico, aplicado sobre un soporte, caracterizado porque el soporte presenta macroporos con un diámetro de poro por encima de 50 nm, según la definición en Pure Applied Chemistry, 46, página 79 (1976), conteniendo el catalizador como metal activo al menos un metal del subgrupo VIII del sistema periódico por separado o junto con al menos un metal del subgrupo I o VII del sistema periódico, en una cantidad de un 0,01 a un 30 % en peso, referido al peso total de catalizador, aplicado sobre un soporte, siendo el soporte óxido de aluminio que presenta macroporos, y presentando el mismo un diámetro de poro medio de al menos 0,1 μm , y una superficie BET de un máximo de 15 m^2/g ,
- 10
- 15 y con la condición de que se excluyan aquellos catalizadores que contienen como metal activo al menos un metal del subgrupo VIII del sistema periódico por separado o junto con al menos un metal del subgrupo I o VII del sistema periódico en una cantidad de un 0,01 a un 30 % en peso, referido al peso total de catalizador, aplicado sobre un soporte, formándose un 5 a un 50 % de volumen de poro de soporte de macroporos con un diámetro de poro en el intervalo de 50 nm a 10 000 nm, y un 50 a un 95 % de volumen de poro de soporte de mesoporos con un diámetro de poro en el intervalo de 2 a 50 nm, adicionándose la suma de fracciones de volúmenes de poro para dar un 100 %.
- 20
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el hidrogenado se lleva a cabo en presencia de un disolvente o diluyente.
- 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el hidrogenado se lleva a cabo continuamente.