

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad  
Intelectual  
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional  
11 de Junio de 2009 (11.06.2009)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional  
**WO 2009/071727 A1**

(51) Clasificación Internacional de Patentes:  
C07C 209/36 (2006.01) B01J 23/54 (2006.01)

MERINO, Pedro [ES/ES]; Instituto de Tecnología Química (ITQ), Campus Universidad Politécnica de Valencia, Avd. los Naranjos s/n, E-46022 Valencia (ES).

(21) Número de la solicitud internacional:  
PCT/ES2008/070218

(74) Mandatario: PONS ARIÑO, Angel; Glorieta Ruben Dario 4, E-28010 Madrid (ES).

(22) Fecha de presentación internacional:  
27 de Noviembre de 2008 (27.11.2008)

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:  
P 200703319  
5 de Diciembre de 2007 (05.12.2007) ES

(71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo US):  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS [ES/ES]; C/ Serrano 117, E-28006 Madrid (ES). UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA [ES/ES]; CTT-Edif I1 y I2 Camino de Vera s/n, E-46022 Valencia (ES).

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventores; e  
(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): CORMA CANOS, Avelino [ES/ES]; Instituto de Tecnología Química (ITQ), Campus Universidad Politécnica de Valencia, Avd. los Naranjos s/n, E-46022 Valencia (ES). SERNA

Publicada:  
— con informe de búsqueda internacional

(54) Title: METHOD FOR THE SELECTIVE HYDROGENATION OF SUBSTITUTED NITROAROMATIC COMPOUNDS

(54) Título: PROCEDIMIENTO DE HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE COMPUESTOS NITROAROMÁTICOS SUSTITUIDOS

(57) Abstract: The invention relates to a method for the selective hydrogenation of substituted nitroaromatic compounds, comprising the hydrogenation of the corresponding nitro compound using a supported or encapsulated metallic catalyst, said metal being selected from Ni, Pt, Ru, Pd, Rh, Ir, Fe, Cu, Ag and combinations of same, in which the catalyst can also include a modifying metal.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un procedimiento para de hidrogenación selectiva de compuestos nitroaromáticos sustituidos que comprende una hidrogenación del correspondiente compuesto nitro utilizando un catalizador metálico encapsulado o soportado, dicho metal seleccionado entre Ni, Pt, Ru, Pd, Rh, Ir, Fe, Cu, Ag y combinaciones de ellos, y en el que dicho catalizador puede además incluir un metal modificador.

WO 2009/071727 A1

**PROCEDIMIENTO DE HIDROGENACIÓN SELECTIVA DE COMPUESTOS  
NITROAROMÁTICOS SUSTITUIDOS**

5 **Campo de la técnica**

La presente invención se refiere a un procedimiento para la hidrogenación selectiva de compuestos nitroaromáticos en presencia de otros grupos funcionales reducibles, utilizando catalizadores de metales soportados cuya fase activa sea Pt, Ni, Ru, Rh, Pd, Re, Ir, Cu, Ag, Fe, 10 obteniéndose compuestos amino.

**Antecedentes**

En los últimos años, la utilización de catalizadores basados en metales nobles para la obtención de aminas a partir de los correspondientes 15 nitro compuestos ha sido ampliamente investigada. La minimización de subproductos de reacción no deseados es uno de los principales retos de los nuevos sistemas catalíticos, considerando los altos costes que generalmente se derivan de procesos de separación. Hasta la fecha, diversas soluciones para llevar a cabo hidrogenaciones selectivas de grupos nitro han sido 20 propuestas. Las alternativas planteadas para mejorar la selectividad frente a otros grupos funcionales conllevan generalmente el empleo de catalizadores cuya capacidad de hidrogenación ha sido controlada, bien dopando de forma adecuada metales típicamente no selectivos (platino) [U. Siegrist, P. Baumeister, patente WO9532941 a Ciba Geigy, 1995] o utilizando 25 directamente un metal con un menor poder hidrogenante, como el oro [P. Serna, A. Corma, patente P200601011, CSIC-UPV, 2006]

En US-3,832,401 y WO-2005.070.869 se propone el uso de catalizadores de hierro para llevar a cabo la hidrogenación selectiva de 30 grupos nitro en compuestos aromáticos, en presencia de distintos grupos funcionales reducibles. A pesar del bajo coste de los catalizadores de hierro para este proceso, la compleja recuperación del catalizador de la corriente

de reacción puede representar un importante problema desde un punto de vista industrial y para el medio ambiente.

En la patentes US-4,002,673 y US-4,051,177 se reclama el uso de diversos sulfuros metálicos, incluyendo sulfuros de rodio, hierro, rutenio, 5 paladio, iridio, renio, osmio y platino, para la preparación de compuestos amino insaturados a partir de los correspondientes compuesto nitro insaturados. Con motivo de las grandes cantidades de residuos azufrados producidos durante el proceso, la utilidad industrial de dicho procedimiento queda notablemente limitada.

10 Otras patentes, como la DE-19619359, proponen el uso de distintos catalizadores homogéneos de metales tales como el rutenio, rodio, níquel o paladio para hidrogenar selectivamente compuestos nitro, principalmente en presencia de halógenos. Además de las dificultades evidentes en la recuperación de estos catalizadores una vez llevada a cabo la reacción 15 química, la aplicación de los mismos no está extendida a compuestos nitro conteniendo grupos tales como dobles enlaces o carbonilos.

En la patente US-2002151751 se reclama el uso de catalizadores heterogéneos tipo Raney con metales tales como níquel, cobalto, cobre, 20 hierro, platino, paladio o rutenio para la preparación de aminas sustituidas. Sin embargo, otras transformaciones, como la reducción de grupos carbonilo a alcoholes se produce de forma paralela, limitando el número de procesos a los que se pueden aplicar manteniendo una alta selectividad para la hidrogenación exclusiva del grupo nitro. Por otra parte, tales catalizadores sufren los inconvenientes en su manipulación típicos de las aleaciones 25 Raney.

En la patente US-5,856,578 se propone el envenenamiento controlado de catalizadores heterogéneos basados en platino para hidrogenar selectivamente grupos nitro en presencia de enlaces carbono-carbono insaturados. A pesar de que estos catalizadores pueden reducir 30 selectivamente grupos nitro, en presencia de dobles enlaces y otros grupos funcionales, la adición de un segundo metal para mejorar la selectividad del

proceso resulta imprescindible. Además, el proceso de envenenamiento controlado del platino es crítico y difícil de reproducir. Por otra parte, el control de la actividad del platino como catalizador de hidrogenación, vía el envenenamiento con un segundo metal, produce una disminución en la velocidad de las etapas intermedias de reducción, de forma que sales solubles de metales, tales como vanadio o hierro, tienen que ser añadidas para evitar una progresiva acumulación de productos intermedios de reacción. Pese a que esta patente está basada en el uso de platino como fase activa para la reducción selectiva de grupos nitro, la presencia de un segundo metal resulta completamente necesaria. Además, los catalizadores reivindicados presentan una composición que comprende entre un 1 % y un 10 % en peso de platino.

La patente FR-2,792,630 divulga la preparación de catalizadores del grupo VIII para hidrogenar distintos grupos funcionales en la estructura de compuestos orgánicos, entre los que se encuentra el grupo nitro. No obstante, en la composición del catalizador siempre se reivindica la presencia simultánea de dos metales diferentes del grupo VIII. Además, la quimioselectividad de la hidrogenación de grupos nitro en presencia de otros grupos funcionales no es considerada.

En la patente P200601011 se propone el uso de catalizadores basados en oro para hidrogenar selectivamente grupos nitro en presencia, o no, de otros grupos funcionales reducibles. El empleo de dichos catalizadores representa una solución versátil frente a un gran número de grupos funcionales, pero sería deseable una mayor velocidad de reacción. Además, estos catalizadores son prácticamente inactivos para reacciones en las que el grupo nitro se encuentra fuertemente desactivado, como es el caso en el que la molécula a reducir contiene, por ejemplo, iodo.

En la presente invención, se ha encontrado que determinados catalizadores basados en metales soportados o encapsulados, en ausencia de otros aditivos o metales modificadores, son capaces de producir selectivamente la hidrogenación de grupos nitro en presencia de otros

grupos funcionales reducibles, empleando H<sub>2</sub> u otra molécula donante de hidrógeno como agente reductor, cuando se soportan sobre un soporte adecuado y se activan de manera adecuada.

La encapsulación se puede llevar a cabo por ejemplo según lo descrito en G.Budroni, A. Corma, *Angewandte Chemie, Int. Ed.*, 45 (20)3328-3331, 2006.

### **Objeto de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento para hidrogenación selectiva de compuestos nitroaromáticos sustituidos utilizando un catalizador basado en un metal soportado, o encapsulado. Se obtienen mediante el procedimiento de la invención compuestos amino.

Este procedimiento para la hidrogenación selectiva de compuestos nitroaromáticos se puede llevar a cabo cuando el, o los grupos nitro están en presencia de otros grupos funcionales reducibles, tales como por ejemplo aldehídos, cetonas, olefinas, nitrilos, ésteres, amidas, halógenos, triples enlaces, etc. Los catalizadores reivindicados son activos y selectivos en forma monometálica cuando se soportan y activan adecuadamente.

Además, en el procedimiento de la presente invención, el metal está soportado o encapsulado en un soporte inorgánico. El metal, o metal modificado como se explica más adelante en esta memoria, se soporta con el fin de aumentar su dispersión y disminuir el tamaño de partícula sobre soportes de naturaleza inorgánica o carbonácea, tal y como es conocido en el campo de los catalizadores metálicos.

25

De modo más específico la presente invención se refiere a un procedimiento para la hidrogenación de compuestos nitroaromáticos sustituidos utilizando un catalizador que comprende un metal seleccionado entre Ni, Pt, Ru, Pd, Rh, Ir, Fe, Cu, Ag y combinaciones de ellos, encapsulado en, o soportado sobre óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cerio, alúmina, carbón, carbón activo, óxido de magnesio, óxido de zirconio,

30

sílice, ácido silícico, óxido de lantano, óxido de zinc, carbonato cálcico, fosfato cálcico, sulfato cálcico, sulfato de bario, óxido de plomo, sulfato de plomo, carbonato de plomo y combinaciones de los mismos, y en el que cuando el metal es Pt, está presente en un porcentaje en peso entre un  
5 0.001% y 0.95% respecto al soporte.

Algunos de estos óxidos de metal pueden jugar un papel mecanístico en el proceso catalítico de reducción de grupos nitro, de manera que es posible evitar la acumulación de hidroxilamina y otros productos intermedios de reacción. De manera similar, se pueden utilizar como soportes carbones.

10 Según una realización preferente, el soporte está seleccionado entre óxidos de hierro y titanio y combinaciones de los mismos, o carbón activo.

De manera general, los términos “compuesto nitro aromático” y “amino compuestos”, en el contexto de la presente invención, hacen referencia a aquellos sistemas tales que obedecen la regla del electrón  $4n+2$   
15 de Hückel, por ejemplo hidrocarburos aromáticos, tales como benzenos, hidrocarburos policíclicos (incluyendo aquellos parcialmente hidrogenables, como por ejemplo el tetralina; bifenilos; anión ciclopentadienilo; compuestos heteroaromáticos, tales como piridinas, pirroles, azoles, diazinas, triazinas, triazoles, furanos, tiofenos y oxazoles; compuestos aromáticos  
20 condensados, tales como indoles, quinolinas, isoquinolinas, carbazoles, purinas, ftalacinas, benzotriazoles, benzofuranos, cinnolinas, quinazoles, acridinas y benzotiofenos.

En el procedimiento de la presente invención, el compuesto nitro aromático tiene una fórmula general  $Ar-NO_2$ , donde Ar es un anillo aromático  
25 seleccionado entre anillos arilo sin sustituir y anillos arilo con una o más sustituciones.

Dichas sustituciones se refieren a sustituciones de grupos seleccionados entre grupos alquilo C1 a C8, grupos vinilos aromáticos o alifáticos C1 a C4, grupos viniloxi aromáticos o alifáticos C1 a C4, grupos  
30 alcoxi C1 a C8, ariloxi  $C_6H_5$  a  $C_{10}H_8$ , grupos flúor, grupos cloro, grupos bromo, grupos yodo, grupos hidroxilo, grupos con enlaces insaturados

carbono-carbono, grupos O-(CO)-alquilo, grupos O-(CO)-arilo, grupos COOH, grupos OH, grupos SH, grupos CN, grupos SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, grupos SO<sub>2</sub>-alquilo, grupos NH<sub>2</sub>, grupos NH-alquilo, grupos NH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>, grupos NSO<sub>2</sub>-(alquilo)<sub>2</sub>, grupos SO<sub>2</sub>-NH-alquilo, grupos aldehído aromático o alifático C1 a C4, grupos cetona alifáticos o aromáticos, grupo imino C1 a C6, grupos éter C1 a C6, tioéster, sulfuros y combinaciones de los mismos.

El término enlace carbono-carbono insaturado, de acuerdo con la presente invención, incluye enlaces de alquenos, alquinos y alenos.

El porcentaje en peso entre el metal y el soporte inorgánico en el que está soportado se encuentra entre un 0.001 y un 20 % de metal, más preferentemente entre un 0.05 y un 10 % de metal, dependiendo el contenido de la naturaleza del metal.

Según realizaciones particulares del procedimiento, el metal está seleccionado entre Ni, Ru, Pd, Rh, Ir, Fe, Cu, Ag y combinaciones de ellos, y está presente en un porcentaje en peso entre un 0.001 y un 20 % respecto al soporte. Según realizaciones particulares adicionales como metales se prefieren Ni, Pt, Ru y Pd, siendo las cantidades comprendidas de metal sobre el soporte inferiores al 1% en peso en el caso del platino, inferiores al 10 % en el caso del níquel, inferiores al 5 % en el caso del rutenio, e inferiores al 1 % en el caso del paladio. Contrariamente a lo que ocurre en patentes anteriores [U. Siegrist, P. Baumeister, patente WO9532941 a Ciba Geigy, 1995; U. Siegrist, P. Baumeister, patente WO9636588 a Ciba Geigy, 1996; U. Siegrist, P. Baumeister, M. Studer, patente WO9813331 a Ciba Geigy, 1998], en nuestro caso hemos encontrado que, sorprendentemente, no se requiere la introducción de un segundo metal siempre y cuando se utilice el soporte y la activación del catalizador adecuados.

A modo de comparación, y en lo que se refiere al platino, en US-5,856,578 se reclama el uso de Pt soportado, modificado con un segundo metal, en catalizadores con contenidos de Pt superiores al 1 % en peso. En la presente invención se requieren cantidades menores de 1% en peso, no

siendo completamente necesaria la introducción de un segundo metal o un agente modificador, tal y como ocurre en el arte previo [U. Siegrist, P. Baumeister, patente WO9532941 a Ciba Geigy, 1995; U. Siegrist, P. Baumeister, patente WO9636588 a Ciba Geigy, 1996; U. Siegrist, P. Baumeister, M. Studer, patente WO9813331 a Ciba Geigy, 1998], siempre y cuando, como se reivindica en la presente patente, se utilicen las cantidades de metal y/o el soporte y/o la activación adecuadas.

En el catalizador descrito, para llevar a cabo el procedimiento de la invención, el metal se puede aplicar en forma metálica o iónica en el soporte. En cualquiera de las dos formas se utilizan procedimientos convencionales, conocidos en la técnica.

La relación molar metal/nitro se encuentra entre 0.001 y 10 %, preferentemente entre 0.01 y 8%. Aquí el término "nitro" no se refiere al compuesto nitroaromático como tal sino al número total de "grupo(s) nitro" presentes en el medio de reacción, pudiendo existir más de uno de estos grupos por molécula de compuesto nitroaromático.

Según realizaciones particulares adicionales del procedimiento, el metal es platino y la relación molar platino/nitro se encuentra entre 0.001 y 10 %, preferentemente entre 0.01 y 8%, y más preferentemente la relación molar platino/nitro se encuentra entre 0.05 y 3 %.

Según realizaciones particulares adicionales del procedimiento, se introduce un metal adicional como modificador en el catalizador, - metal modificador –preferentemente seleccionado entre Au, Pb, Hg, Bi, Ge, Cd, As, Sb, Mn, Co, Ti y combinaciones de los mismos.

La relación en peso de metal a metal modificador se encuentra entre 1:0.001 y 1:1, preferentemente, la relación en peso de metal a metal modificador es de 1:0.5.

Según realizaciones particulares adicionales del procedimiento, el metal es platino y se introduce un metal distinto de platino como modificador en el catalizador. La relación en peso de platino a metal modificador es de



1:0.001. El metal modificador está seleccionado entre Au, Pb, Hg, Bi, Ge, Cd, As, Sb, Mn, Co, Ti y combinaciones de los mismos.

De modo preferente, la relación en peso de platino a metal modificador es de 1:0.5.

5 El procedimiento de la invención, según realizaciones particulares, puede comprender además una etapa de activación del catalizador bajo flujo de hidrógeno a temperaturas entre 100°C y 600°C, preferentemente entre 350°C y 550°C.

10 En el procedimiento de la invención la hidrogenación se realiza con una fuente de hidrógeno que es una molécula donante de hidrógeno. Dicha fuente de hidrógeno está preferentemente seleccionada entre formiato amónico, ácido fórmico, decaborano, ciclohexeno, ciclohexadieno, ácido fosfórico y combinaciones de los mismos. También puede ser hidrógeno molecular.

15 Según realizaciones particulares adicionales el procedimiento de la invención se lleva a cabo a presión atmosférica y a una temperatura entre 25°C y 120°C. Y preferentemente con hidrógeno molecular como fuente de hidrógeno.

20 Según realizaciones particulares adicionales el procedimiento se lleva a cabo a una presión entre 1 y 100 bares y a una temperatura entre 20°C y 250°C, preferentemente entre 50°C y 200°C, y preferentemente, con hidrógeno molecular como fuente de hidrógeno.

25 Según realizaciones particulares adicionales el procedimiento se lleva a cabo a una presión entre 1 y 50 bares y a una temperatura entre 100°C y 150°C, más preferentemente aún entre 5 y 50 bares y a una temperatura entre 20°C y 150°C, y, preferentemente con hidrógeno molecular como fuente de hidrógeno.

30 En este procedimiento, la reacción de hidrogenación se puede llevar a cabo en presencia o en ausencia de disolvente.

En caso de que el procedimiento se realice con disolvente, éste puede ser agua, alcoholes, éteres, ésteres, cetonas, ácidos carboxílicos, disolventes dipolares apróticos, disolventes apolares, hidrocarburos aromáticos clorados, cloruro de metileno, alcanos C3-C7, ciclohexano y combinaciones de los mismos.

El disolvente también puede ser un alcohol seleccionado entre metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, butanoles isoméricos, ciclohexanol y combinaciones de los mismos.

El disolvente puede también ser un éter tal como dietil éter, metil tert-butil éter, tetrahidrofurano, dioxano, dimetoxietano y combinaciones de los mismos.

Otros disolventes posibles son ésteres tales como acetato de etilo, acetato de butilo y combinaciones de los mismos.

El disolvente puede también ser una cetona, tal como butirolactona, acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, ciclohexanona y combinaciones de las mismas.

El disolvente puede también ser un ácido carboxílico como ácido acético, ácido propiónico y combinaciones de los mismos.

El disolvente puede ser también un disolvente dipolar aprótico, tal como dimetilformamida, N-metilpirrolidina, dimetilacetamida, sulfolano, dimetil sulfóxido, acetonitrilo y combinaciones de los mismos.

El disolvente puede también ser un disolvente apolar tal como tolueno, xileno y combinaciones de los mismos.

De manera preferente, dicho disolvente está seleccionado entre tolueno, xileno, tetrahidrofurano, dioxano, metil etil cetona, metanol, etanol y combinaciones de los mismos.

El disolvente puede también ser hidrocarburos aromáticos clorados, cloruro de metileno, alcanos C3-C7, ciclohexano y combinaciones de los mismos.

Dicho disolvente sirve como medio de disolución o para facilitar los procesos de separación.

El procedimiento se puede realizar según realizaciones particulares en presencia de un disolvente y uno o más co-disolventes. Dicho co-disolvente puede ser etanol, acetona, acetonitrilo y combinaciones de los mismos.

5 Según otras realizaciones del procedimiento, la reacción se lleva a cabo en ausencia de disolvente. Según esta realización, los reactivos que se hidrogenan durante el procedimiento se encuentran preferentemente en fase líquida, gaseosa o en coexistencia de ambas.

10 En el procedimiento de la presente invención, la reacción de hidrogenación se puede llevar a cabo en fase gas-sólido (catalizador), o en un sistema gas-líquido-sólido (catalizador).

Además dicho procedimiento se puede llevar a cabo en un reactor en modo discontinuo o continuo, y la recuperación del catalizador puede realizarse mediante recirculación o regeneración.

15 En la presente invención el catalizador formado por el metal y el soporte se calcina a temperatura superior a 150 °C, y preferentemente entre 300 y 500°C. La calcinación se puede llevar a cabo en atmósfera de aire, oxígeno o hidrógeno, en una o varias etapas sucesivas. Preferentemente, la calcinación es llevada a cabo bajo flujo de H<sub>2</sub>.

20 En el rendimiento del catalizador que se obtiene en las distintas reacciones de hidrogenación, tienen especial influencia la temperatura de activación del mismo, así como el porcentaje de metal encapsulado o dispuesto sobre el soporte. También tiene influencia el tipo de soporte como ya se ha indicado anteriormente.

25

A continuación se ilustran estos hechos mediante ejemplos específicos y no limitantes.

#### **Ejemplo-1: Preparación del catalizador 0,2% Pt/TiO<sub>2</sub> reducido a 450 °C**

30 El catalizador de platino soportado sobre óxido de titanio fue preparado por la técnica de impregnación a volumen de poro. La deposición

del platino fue llevada a cabo adicionando una disolución acuosa de  $H_2PtCl_6$  conteniendo la cantidad requerida de platino sobre el soporte, de forma que éste quede impregnado a volumen de poro. Para preparar 10 g de catalizador, 20 mL de una disolución acuosa conteniendo 53.1 mg de  $H_2PtCl_6$  deben ser utilizados. Tras homogeneizar el gel resultante, el catalizador fue secado en una estufa convencional a 100 ° C durante 6 horas. Finalmente, la muestra fue reducida bajo flujo de  $H_2$  (50 mL/min) a 450 °C durante 3 horas.

10 **Ejemplo-2: Preparación de 3-aminoestireno con  $H_2$  utilizando el catalizador 0,2% Pt/TiO<sub>2</sub> reducido a 450 °C**

En un autoclave, 250 mg de catalizador, preparado de acuerdo al Ejemplo 1, son añadidos a una disolución de 125 mg de 3-nitroestireno en 0.93 mL de tolueno, utilizando 10 mg de o-xileno como patrón interno de la reacción. El aire del interior del autoclave se elimina purgando el reactor en frío con  $H_2$  a 10 bares. Con el reactor a presión atmosférica de  $H_2$ , se calienta el contenido del autoclave hasta 40 ° C y se presuriza con 3 bares de hidrógeno, fijándose un nivel de agitación de 1000 r.p.m. La presión en el interior del reactor fue mantenida constante a 3 bares durante todo el experimento, siguiéndose la evolución de la reacción mediante análisis de la fase líquida por cromatografía de gases y espectrometría de masas. Después de 7 horas de reacción, 3-aminoestireno fue producido con un rendimiento del 92 %.

25 **Ejemplo-3: Preparación de 4-aminobenzonitrilo con  $H_2$  utilizando el catalizador 0,2% Pt/TiO<sub>2</sub> reducido a 450 °C**

En un autoclave, 200 mg de catalizador, preparado de acuerdo al Ejemplo 1, son añadidos a una disolución de 76 mg de 4-nitrobenzonitrilo en 0.98 mL de tetrahidrofurano, y 13 mg de o-xileno es usado como patrón interno de la reacción. Con el reactor a presión atmosférica de  $H_2$ , se calienta el contenido del autoclave hasta 50 ° C y se presuriza con 6 bares

de hidrógeno, fijándose un nivel de agitación de 1000 r.p.m. La presión en el interior del reactor fue mantenida constante a 6 bares durante todo el experimento, siguiéndose la evolución de la reacción mediante análisis de la fase líquida por cromatografía de gases y espectrometría de masas.

5 Después de 2 horas de reacción, 4-aminobenzonitrilo fue producido con un rendimiento del 98 %.

**Ejemplo-4: Preparación de 4-aminofenilacetileno con H<sub>2</sub> utilizando el catalizador 0,2% Pt/TiO<sub>2</sub> reducido a 450 °C**

10 En un autoclave, 100 mg de catalizador, preparado de acuerdo al Ejemplo 1, son añadidos a una disolución de 64 mg de 4-nitrofenilacetileno en 0.99 mL de tolueno, y 11 mg de o-xileno como patrón interno de la reacción. Con el reactor a presión atmosférica de H<sub>2</sub>, se calienta el contenido del autoclave hasta 40 ° C y se presuriza con 3 bares de hidrógeno,

15 fijándose un nivel de agitación de 1000 r.p.m. La presión en el interior del reactor fue mantenida constante a 3 bares durante todo el experimento, siguiéndose la evolución de la reacción mediante análisis de la fase líquida por cromatografía de gases y espectrometría de masas. Después de 2 horas de reacción, 4-aminofenilacetileno fue producido con un rendimiento del 90

20 %.

**Ejemplo-5: Preparación de 4-aminiodobenceno con H<sub>2</sub> utilizando el catalizador 0,2% Pt/TiO<sub>2</sub> reducido a 450 °C**

En un autoclave, 250 mg de catalizador, preparado de acuerdo al Ejemplo 1,

25 son añadidos a una disolución de 52 mg de 4-nitroiodobenceno en 0.99 mL de tolueno, y 11 mg de o-xileno como patrón interno de la reacción. Con el reactor a presión atmosférica de H<sub>2</sub>, se calienta el contenido del autoclave hasta 60 ° C y se presuriza con 5 bares de hidrógeno, fijándose un nivel de agitación de 1000 r.p.m. La presión en el interior del reactor fue mantenida

30 constante a 5 bares durante todo el experimento, siguiéndose la evolución de la reacción mediante análisis de la fase líquida por cromatografía de

gases y espectrometría de masas. Después de 35 minutos de reacción, 4-aminoiodobenceno fue producido con un rendimiento del 99 %.

**Ejemplo-6: Preparación del catalizador 0.2% Pt/TiO<sub>2</sub> reducido a 200 °C**

5 El catalizador de platino soportado sobre óxido de titanio fue preparado por la técnica de impregnación a volumen de poro. La deposición del platino fue llevada a cabo adicionando una disolución acuosa de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> conteniendo la cantidad requerida de platino sobre el soporte, de forma que éste quede impregnado a volumen de poro. Para preparar 10 g de catalizador, 20 mL de  
10 una disolución acuosa conteniendo 53.1 mg de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> deben ser utilizados. Tras homogeneizar el gel resultante, el catalizador fue secado en una estufa convencional a 100 ° C durante 6 horas. Finalmente, la muestra fue reducida bajo flujo de H<sub>2</sub> puro (50 mL/min) a 200 °C durante 3 horas.

15 **Ejemplo-7: Preparación de 3-aminoestireno con H<sub>2</sub> utilizando el catalizador 0,2% Pt/TiO<sub>2</sub> reducido a 200 °C**

En un autoclave, 250 mg de catalizador, preparado de acuerdo al Ejemplo 6, son añadidos a una disolución de 125 mg de 3-nitroestireno en 0.93 mL de tolueno, y 10 mg de o-xileno es usado como patrón interno de la reacción. El  
20 aire del interior del autoclave se elimina purgando el reactor en frío con H<sub>2</sub> a 10 bares. Con el reactor a presión atmosférica de H<sub>2</sub>, se calienta el contenido del autoclave hasta 40 ° C y se presuriza con 3 bares de hidrógeno, fijándose un nivel de agitación de 1000 r.p.m. La presión en el interior del reactor fue mantenida constante a 3 bares durante todo el experimento,  
25 siguiéndose la evolución de la reacción mediante análisis de la fase líquida por cromatografía de gases y espectrometría de masas. Después de 6 horas de reacción, 3-aminoestireno fue producido con un rendimiento del 34 %.

**Ejemplo-8: Preparación del catalizador 2% Pt/TiO<sub>2</sub> reducido a 450 °C**

30 El catalizador de platino soportado sobre óxido de titanio fue preparado por la técnica de impregnación a volumen de poro. La deposición

del platino fue llevada a cabo adicionando una disolución acuosa de  $H_2PtCl_6$  conteniendo la cantidad requerida de platino sobre el soporte, de forma que éste quede impregnado a volumen de poro. Para preparar 10 g de catalizador, 17 mL de una disolución acuosa conteniendo 531 mg de  $H_2PtCl_6$  deben ser utilizados. Tras homogeneizar el gel resultante, el catalizador fue secado en una estufa convencional a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  durante 6 horas. Finalmente, la muestra fue reducida bajo flujo de  $H_2$  puro (50 mL/min) a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 horas.

10 **Ejemplo-9: Preparación de 3-aminoestireno con  $H_2$  utilizando el catalizador 2% Pt/TiO<sub>2</sub> reducido a  $450\text{ }^\circ\text{C}$**

En un autoclave, 25 mg de catalizador, preparado de acuerdo al Ejemplo 8, son añadidos a una disolución de 125 mg de 3-nitroestireno en 0.93 mL de tolueno, y 10 mg de o-xileno como patrón interno de la reacción. El aire del interior del autoclave se elimina purgando el reactor en frío con  $H_2$  a 10 bares. Con el reactor a presión atmosférica de  $H_2$ , se calienta el contenido del autoclave hasta  $40\text{ }^\circ\text{C}$  y se presuriza con 3 bares de hidrógeno, fijándose un nivel de agitación de 1000 r.p.m. La presión en el interior del reactor fue mantenida constante a 3 bares durante todo el experimento, siguiéndose la evolución de la reacción mediante análisis de la fase líquida por cromatografía de gases y espectrometría de masas. Después de 7 horas de reacción, 3-aminoestireno fue producido con un rendimiento del 55 %.

25 **Ejemplo-10: Preparación del catalizador 2% Pt/TiO<sub>2</sub> reducido a  $200\text{ }^\circ\text{C}$**

El catalizador de platino soportado sobre óxido de titanio fue preparado por la técnica de impregnación a volumen de poro. La deposición del platino fue llevada a cabo adicionando una disolución acuosa de  $H_2PtCl_6$  conteniendo la cantidad requerida de platino sobre el soporte, de forma que éste quede impregnado a volumen de poro. Para preparar 10 g de catalizador, 17 mL de una disolución acuosa conteniendo 531 mg de  $H_2PtCl_6$  deben ser utilizados. Tras homogeneizar el gel resultante, el catalizador fue

secado en una estufa convencional a 100 ° C durante 6 horas. Finalmente, la muestra fue reducida bajo flujo de H<sub>2</sub> puro (50 mL/min) a 200 °C durante 3 horas.

5 **Ejemplo-11: Preparación de 3-aminoestireno con H<sub>2</sub> utilizando el catalizador 2% Pt/TiO<sub>2</sub> reducido a 200 °C**

En un autoclave, 25 mg de catalizador, preparado de acuerdo al Ejemplo 10, son añadidos a una disolución de 125 mg de 3-nitroestireno en 0.93 mL de tolueno, y 10 mg de o-xileno como patrón interno de la reacción. El aire del interior del autoclave se elimina purgando el reactor en frío con H<sub>2</sub> a 10 bares. Con el reactor a presión atmosférica de H<sub>2</sub>, se calienta el contenido del autoclave hasta 40 ° C y se presuriza con 3 bares de hidrógeno, fijándose un nivel de agitación de 1000 r.p.m. La presión en el interior del reactor fue mantenida constante a 3 bares durante todo el experimento, siguiéndose la evolución de la reacción mediante análisis de la fase líquida por cromatografía de gases y espectrometría de masas. Después de 3 horas de reacción, 3-aminoestireno fue producido con un rendimiento del 3 %.

**Ejemplo-12: Preparación del catalizador 0,2 % Pt/C reducido a 450 °C**

20 El catalizador de platino soportado sobre carbón activo fue preparado por la técnica de impregnación a volumen de poro. La deposición del platino fue llevada a cabo adicionando una disolución acuosa de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> conteniendo la cantidad requerida de platino sobre el soporte, de forma que éste quede impregnado a volumen de poro. Para preparar 10 g de catalizador, 22 mL de una disolución acuosa conteniendo 53.1 mg de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> deben ser utilizados. Tras homogeneizar el gel resultante, el catalizador fue secado en una estufa convencional a 100 ° C durante 6 horas. Finalmente, la muestra fue reducida bajo flujo de H<sub>2</sub> puro (50 mL/min) a 450 °C durante 3 horas.



**Ejemplo-13: Preparación de 3-aminoestireno con H<sub>2</sub> utilizando el catalizador 0,2 % Pt/C reducido a 450 °C**

En un autoclave, 250 mg de catalizador, preparado de acuerdo al Ejemplo 12, son añadidos a una disolución de 125 mg de 3-nitroestireno en 0.93 mL de tolueno, y 10 mg de o-xileno como patrón interno de la reacción. El aire del interior del autoclave se elimina purgando el reactor en frío con H<sub>2</sub> a 10 bares. Con el reactor a presión atmosférica de H<sub>2</sub>, se calienta el contenido del autoclave hasta 40 ° C y se presuriza con 3 bares de hidrógeno, fijándose un nivel de agitación de 1000 r.p.m. La presión en el interior del reactor fue mantenida constante a 3 bares durante todo el experimento, siguiéndose la evolución de la reacción mediante análisis de la fase líquida por cromatografía de gases y espectrometría de masas. Después de 10 horas de reacción, 3-aminoestireno fue producido con un rendimiento del 93%.

**Ejemplo-14: Preparación del catalizador 0,2 % Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reducido a 450 °C**

El catalizador de platino soportado sobre óxido de hierro (goetita) fue preparado por la técnica de impregnación a volumen de poro. La deposición del platino fue llevada a cabo adicionando una disolución acuosa de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> conteniendo la cantidad requerida de platino sobre el soporte, de forma que éste quede impregnado a volumen de poro. Para preparar 10 g de catalizador, 5 mL de una disolución acuosa conteniendo 53.1 mg de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> deben ser utilizados. Tras homogeneizar el gel resultante, el catalizador fue secado en una estufa convencional a 100 ° C durante 6 horas. Finalmente, la muestra fue reducida bajo flujo de H<sub>2</sub> puro (50 mL/min) a 450 °C durante 3 horas.

**Ejemplo-15: Preparación de 3-aminoestireno con H<sub>2</sub> utilizando el catalizador 0,2 % Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reducido a 450 °C**

En un autoclave, 250 mg de catalizador, preparado de acuerdo al Ejemplo 14, son añadidos a una disolución de 125 mg de 3-nitroestireno en 0.93 mL de tolueno, y 10 mg de o-xileno como patrón interno de la reacción. El aire del interior del autoclave se elimina purgando el reactor en frío con H<sub>2</sub> a 10 bares. Con el reactor a presión atmosférica de H<sub>2</sub>, se calienta el contenido del autoclave hasta 40 ° C y se presuriza con 3 bares de hidrógeno, fijándose un nivel de agitación de 1000 r.p.m. La presión en el interior del reactor fue mantenida constante a 3 bares durante todo el experimento, siguiéndose la evolución de la reacción mediante análisis de la fase líquida por cromatografía de gases y espectrometría de masas. Después de 10 horas y media de reacción, 3-aminoestireno fue producido con un rendimiento del 70 %.

#### **Ejemplo-16: Preparación del catalizador 0,2 % Pt/SiO<sub>2</sub> reducido a 450 °C**

El catalizador de platino soportado sobre sílice (Sílica-Gel) fue preparado por la técnica de impregnación a volumen de poro. La deposición del platino fue llevada a cabo adicionando una disolución acuosa de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> conteniendo la cantidad requerida de platino sobre el soporte, de forma que éste quede impregnado a volumen de poro. Para preparar 10 g de catalizador, 20 mL de una disolución acuosa conteniendo 53.1 mg de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> deben ser utilizados. Tras homogeneizar el gel resultante, el catalizador fue secado en una estufa convencional a 100 ° C durante 6 horas. Finalmente, la muestra fue reducida bajo flujo de H<sub>2</sub> puro (50 mL/min) a 450 °C durante 3 horas.

#### **Ejemplo-17: Preparación del catalizador 0,2 % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reducido a 450 °C**

El catalizador de platino soportado sobre alúmina (gamma-alúmina) fue preparado por la técnica de impregnación a volumen de poro. La deposición del platino fue llevada a cabo adicionando una disolución acuosa de H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> conteniendo la cantidad requerida de platino sobre el soporte, de

forma que éste quede impregnado a volumen de poro. Para preparar 10 g de catalizador, 10 mL de una disolución acuosa conteniendo 53.1 mg de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  deben ser utilizados. Tras homogeneizar el gel resultante, el catalizador fue secado en una estufa convencional a 100 ° C durante 6 horas. Finalmente, la muestra fue reducida bajo flujo de  $\text{H}_2$  puro (50 mL/min) a 450 °C durante 3 horas.

**Ejemplo-18: Preparación de 3-aminoestireno con  $\text{H}_2$  utilizando el catalizador 0,2 % Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  reducido a 450 °C**

En un autoclave, 250 mg de catalizador, preparado de acuerdo al Ejemplo 17, son añadidos a una disolución de 125 mg de 3-nitroestireno en 0.93 mL de tolueno, y 10 mg de o-xileno como patrón interno de la reacción. El aire del interior del autoclave se elimina purgando el reactor en frío con  $\text{H}_2$  a 10 bares. Con el reactor a presión atmosférica de  $\text{H}_2$ , se calienta el contenido del autoclave hasta 40 ° C y se presuriza con 3 bares de hidrógeno, fijándose un nivel de agitación de 1000 r.p.m. La presión en el interior del reactor fue mantenida constante a 3 bares durante todo el experimento, siguiéndose la evolución de la reacción mediante análisis de la fase líquida por cromatografía de gases y espectrometría de masas. Después de 6 horas de reacción, el rendimiento a 3-aminoestireno fue del 60 %.

**Ejemplo-19: Preparación del catalizador 5 % Ni/ $\text{TiO}_2$  reducido a 450 °C**

El catalizador de níquel soportado sobre óxido de titanio fue preparado por la técnica de impregnación a volumen de poro. La deposición del níquel fue llevada a cabo adicionando una disolución acuosa de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  conteniendo la cantidad requerida de níquel sobre el soporte, de forma que éste quede impregnado a volumen de poro. Para preparar 10 g de catalizador, 17 mL de una disolución acuosa conteniendo 2.47 g de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  deben ser utilizados. Tras homogeneizar el gel resultante, el catalizador fue secado en una estufa convencional a 100 ° C durante 6 horas. A

continuación se calcinó el material en una mufla a 550°C en atmósfera de aire durante 3h. Finalmente, la muestra fue reducida bajo flujo de H<sub>2</sub> puro (50 mL/min) a 450 °C durante 3 horas.

5 **Ejemplo-20: Preparación de 3-aminoestireno con H<sub>2</sub> utilizando el catalizador 5 % Ni/TiO<sub>2</sub> reducido a 450 °C**

En un autoclave, 20 mg de catalizador, preparado de acuerdo al Ejemplo 19, son añadidos a una disolución de 125 mg de 3-nitroestireno en  
10 0.93 mL de tolueno, y 10 mg de o-xileno como patrón interno de la reacción. El aire del interior del autoclave se elimina purgando el reactor en frío con H<sub>2</sub> a 10 bares. Con el reactor a presión atmosférica de H<sub>2</sub>, se calienta el contenido del autoclave hasta 120 ° C y se presuriza con 15 bares de hidrógeno, fijándose un nivel de agitación de 1000 r.p.m. La presión en el  
15 interior del reactor fue mantenida constante a 15 bares durante todo el experimento, siguiéndose la evolución de la reacción mediante análisis de la fase líquida por cromatografía de gases y espectrometría de masas. Después de 3 horas de reacción, 3-aminoestireno fue producido con un rendimiento del 90%.

20

**Ejemplo-21: Preparación de 4-aminobenzonitrilo con H<sub>2</sub> utilizando el catalizador 5 % Ni/TiO<sub>2</sub> reducido a 450 °C**

En un autoclave, 40 mg de catalizador, preparado de acuerdo al Ejemplo 19, son añadidos a una disolución de 76 mg de 4-nitrobenzonitrilo  
25 en 0.98 mL de tetrahidrofurano, y 13 mg de o-xileno es usado como patrón interno de la reacción. Con el reactor a presión atmosférica de H<sub>2</sub>, se calienta el contenido del autoclave hasta 140 ° C y se presuriza con 15 bares de hidrógeno, fijándose un nivel de agitación de 1000 r.p.m. La presión en el interior del reactor fue mantenida constante a 15 bares  
30 durante todo el experimento, siguiéndose la evolución de la reacción mediante análisis de la fase líquida por cromatografía de gases y

espectrometría de masas. Después de 2 horas de reacción, 4-aminobenzonitrilo fue producido con un rendimiento del 88 %.

5 **Ejemplo-22: Preparación de 4-aminiodobenceno con H<sub>2</sub> utilizando el catalizador 5 % Ni/TiO<sub>2</sub> reducido a 450 °C**

En un autoclave, 50 mg de catalizador, preparado de acuerdo al Ejemplo 19, son añadidos a una disolución de 52 mg de 4-nitroiodobenceno en 0.99 mL de tolueno, y 11 mg de o-xileno como patrón interno de la reacción. Con el reactor a presión atmosférica de H<sub>2</sub>, se calienta el contenido del autoclave hasta 140 ° C y se presuriza con 15 bares de hidrógeno, fijándose un nivel de agitación de 1000 r.p.m. La presión en el interior del reactor fue mantenida constante a 15 bares durante todo el experimento, siguiéndose la evolución de la reacción mediante análisis de la fase líquida por cromatografía de gases y espectrometría de masas. Después de 1 hora y media de reacción, 4-aminoiodobenceno fue producido con un rendimiento del 93 %.

**Ejemplo-23: Preparación del catalizador 1 % Ru/TiO<sub>2</sub> reducido a 450 °C**

El catalizador de rutenio soportado sobre óxido de titanio fue preparado por la técnica de impregnación a volumen de poro. La deposición del rutenio fue llevada a cabo adicionando una disolución acuosa de RuCl<sub>3</sub> conteniendo la cantidad requerida de níquel sobre el soporte, de forma que éste quede impregnado a volumen de poro. Para preparar 10 g de catalizador, 17 mL de una disolución acuosa conteniendo 1.03 g de RuCl<sub>3</sub> deben ser utilizados. Tras homogeneizar la mezcla resultante, el catalizador fue secado en una estufa convencional a 100 ° C durante 6 horas. Finalmente, la muestra fue reducida bajo flujo de H<sub>2</sub> puro (50 mL/min) a 450 °C durante 3 horas.

30 **Ejemplo-24: Preparación de 3-aminoestireno con H<sub>2</sub> utilizando el catalizador 1 % Ru/TiO<sub>2</sub> reducido a 450 °C**

En un autoclave, 100 mg de catalizador, preparado de acuerdo al Ejemplo 23, son añadidos a una disolución de 125 mg de 3-nitroestireno en 0.93 mL de tolueno, y 10 mg de o-xileno como patrón interno de la reacción.

5 El aire del interior del autoclave se elimina purgando el reactor en frío con H<sub>2</sub> a 10 bares. Con el reactor a presión atmosférica de H<sub>2</sub>, se calienta el contenido del autoclave hasta 120 ° C y se presuriza con 8 bares de hidrógeno, fijándose un nivel de agitación de 1000 r.p.m. La presión en el interior del reactor fue mantenida constante a 8 bares durante todo el

10 experimento, siguiéndose la evolución de la reacción mediante análisis de la fase líquida por cromatografía de gases y espectrometría de masas. Después de 1.5 horas de reacción, 3-aminoestireno fue producido con un rendimiento del 94 %.

## REIVINDICACIONES

- 1.- Un procedimiento para la hidrogenación selectiva de compuestos nitroaromáticos sustituidos, caracterizado porque comprende llevar a cabo una hidrogenación catalítica de dichos compuestos utilizando un catalizador que comprende un metal seleccionado entre Ni, Pt, Ru, Pd, Rh, Ir, Fe, Cu, Ag y combinaciones de ellos, encapsulado en, o soportado sobre óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cerio, alúmina, carbón, carbón activo, óxido de magnesio, óxido de zirconio, sílice, ácido silícico, óxido de lantano, óxido de zinc, carbonato cálcico, fosfato cálcico, sulfato cálcico, sulfato de bario, óxido de plomo, sulfato de plomo, carbonato de plomo y combinaciones de los mismos, y en el que cuando el metal es Pt, está presente en un porcentaje en peso entre un 0.001% y 0.95% respecto al soporte.
- 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto nitroaromático tiene una fórmula general Ar-NO<sub>2</sub>, donde Ar es un anillo aromático seleccionado entre anillos arilo sin sustituir y anillos arilo con uno o más sustituyentes.
- 3.- Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dichos sustituyentes son grupos seleccionados entre grupos alquilo C1 a C8, grupos vinilo aromáticos o alifáticos C1 a C4, grupos viniloxi aromáticos o alifáticos C1 a C4, grupos alcoxi C1 a C8, ariloxi C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> a C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>, grupos flúor, grupos cloro, grupos bromo, grupos yodo, grupos hidroxilo, grupos con enlaces insaturados carbono-carbono, grupos O-(CO)-alquilo, grupos O-(CO)-arilo, grupos COOH, grupos OH, grupos SH, grupos CN, grupos SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, grupos SO<sub>2</sub>-alquilo, grupos NH<sub>2</sub>, grupos NH-alquilo, grupos NH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>, grupos NSO<sub>2</sub>-(alquilo)<sub>2</sub>, grupos SO<sub>2</sub>-NH-alquilo, grupos aldehído aromáticos o alifático C1 a C4, grupos cetona alifáticos o aromáticos, grupo imino C1 a C6, grupos éter C1 a C6, tioéster, sulfuros y combinaciones de los mismos.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el metal está seleccionado entre Ni, Ru, Pd, Rh, Ir, Fe, Cu, Ag y combinaciones de ellos,, y está presente en un porcentaje en peso entre un 0.001 y un 20 % respecto al soporte.

5

5.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el metal se aplica en forma metálica o iónica en el soporte.

6.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar metal/nitro se encuentra entre 0.001 y 10 %.

10

7.- Un procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el metal es platino.

8.- Un procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la relación molar platino/nitro se encuentra entre 0.05 y 3 %.

15

9. Un procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el metal está seleccionado entre Ni, Ru, Pd, Rh, Ir, Fe, Cu, Ag y porque se introduce un metal adicional como modificador seleccionado entre Au, Pb, Hg, Bi, Ge, Cd, As, Sb, Mn, Co, Ti y combinaciones de los mismos.

20

10. Un procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la relación en peso de metal a metal modificador se encuentra en una relación entre 1:0.001 y 1:1.

25

11.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el metal es platino y se introduce un metal seleccionado entre Au, Pb, Hg, Bi, Ge, Cd, As, Sb, Mn, Co, Ti y combinaciones de los mismos.

30



12.- Un procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque la relación en peso de platino a metal modificador se encuentra en una relación entre 1:0.001 y 1:1.

5 13.- Un procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque la relación en peso de platino a metal modificador es de 1:0.5.

14.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la hidrogenación se realiza con una fuente de hidrógeno que es una molécula  
10 donante de hidrógeno.

15.- Un procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque la fuente de hidrógeno está seleccionada entre formiato amónico, ácido fórmico, decaborano, ciclohexeno, ciclohexadieno, ácido fosfórico y  
15 combinaciones de los mismos.

16.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se lleva a cabo a presión atmosférica y a una temperatura entre 25°C y 120°C.  
20

17.- Un procedimiento según la reivindicación 14 ó 16, caracterizado porque la fuente de hidrógeno es hidrógeno molecular.

18.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se  
25 lleva a cabo a una presión entre 1 y 100 bares y a una temperatura entre 20°C y 250°C.

19.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se  
30 lleva a cabo a una presión entre 5 y 50 bares y a una temperatura entre 100°C y 150°C.

20.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se lleva a cabo en presencia de un disolvente seleccionado entre agua, alcoholes, éteres, ésteres, cetonas, ácidos carboxílicos, disolventes dipolares apróticos, disolventes apolares, hidrocarburos aromáticos clorados, cloruro de metileno, alcanos C3-C7, ciclohexano y combinaciones de los mismos.

21.- Un procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque el disolvente es un alcohol seleccionado entre metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, butanoles isoméricos, ciclohexanol y combinaciones de los mismos.

22.- Un procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque el disolvente es un éter seleccionado entre dietil éter, metil tert-butil éter, tetrahidrofurano, dioxano, dimetoxietano y combinaciones de los mismos.

23.- Un procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque el disolvente es un éster seleccionado entre etil acetato, butil acetato y combinaciones de los mismos.

24.- Un procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque el disolvente es una cetona seleccionada entre, butirolactona, acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, ciclohexanona y combinaciones de las mismas.

25.- Un procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque el disolvente es un ácido carboxílico seleccionado entre ácido acético, ácido propiónico y combinaciones de los mismos.

26.- Un procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque el disolvente es un disolvente dipolar aprótico seleccionado entre

dimetilformamida, N-metilpirrolidina, dimetilacetamida, sulfolano, dimetil sulfóxido, acetonitrilo y combinaciones de los mismos.

5 27.- Un procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque el disolvente es un disolvente apolar seleccionado entre tolueno, xileno y combinaciones de los mismos.

10 28.- Un procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque el disolvente está seleccionado entre tolueno, xileno, tetrahidrofurano, dioxano, metil etil cetona, metanol, etanol y combinaciones de los mismos.

29.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se lleva a cabo en presencia de un disolvente y uno o más co-disolventes.

15 30.- Un procedimiento según la reivindicación 29, caracterizado porque el co-disolvente está seleccionado entre etanol, acetona, acetonitrilo y combinaciones de los mismos.

20 31.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en ausencia de disolvente.

25 32.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción de hidrogenación se lleva a cabo en fase gas-sólido.

33.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción de hidrogenación se lleva a cabo en un sistema gas-líquido-sólido.

30 34.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se lleva a cabo en un reactor en modo discontinuo.

35.- Un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores 1 a 33, caracterizado porque se lleva a cabo en un reactor en modo continuo.

- 5 36.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende además una etapa de activación del catalizador bajo flujo de hidrógeno a temperaturas entre 100°C y 600°C.

10

15

20

25

30

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/ES 2008/070218

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

see extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
c07c, b01j

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, TXT

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0421878 A1 (RHONE-POULENC CHIMIE) 10.04.1991, page 2, line 51 - page 3, line 54; examples 1-13.	1-8,14-21, 31-33,35
Y		9-13,22-30, 34,36
Y	ES 2142481 T3 (NOVARTIS AG) 16.04.2000, page 2, line 50 - page 9, line 41.	9-13,22-30, 34,36
P,X	CORMA, A. Transforming Nonselective into Chemoselective Metal Catalysts for the Hydrogenation of Substitued Nitroaromatics. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(27), 8748-8753.	1-36
A	WO 2007/116111 A1 (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACIONES CIENTIFICAS, UNIVERSIDAD POLITECNICA VALENCIA) 18.10.2007, page 6, lines 15-18.	1-36

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:		"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.		
"E" earlier document but published on or after the international filing date		
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19.February.2009 (19.02.2009)

Date of mailing of the international search report

**(25/03/2009)**

Name and mailing address of the ISA/  
O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.  
Facsimile No. 34 91 3495304

Authorized officer

**B. Aragón Urueña**

Telephone No. +34 91 349 32 77

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 2008/070218

C (continuation).

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2043480 A (JOHNSON MATTHEY) 08.10.1980, page 1, line 50 - page 2, line 78.	1-36
A	WO 03/010119 A1 (BASF) 06.02.2003, page 6, line 14 - page 31, line 3.	1-36

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2008/070218

## CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**C07C 209/36** (2006.01)

**B01J 23/54** (2006.01)

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°  
PCT/ES 2008/070218

## A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver hoja adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

## B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)  
c07c, b01j

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, TXT

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
X	EP 0421878 A1 (RHONE-POULENC CHIMIE) 10.04.1991, página 2, línea 51 - página 3, línea 54; ejemplos 1-13.	1-8,14-21, 31-33,35
Y		9-13,22-30, 34,36
Y	ES 2142481 T3 (NOVARTIS AG) 16.04.2000, página 2, línea 50 - página 9, línea 41.	9-13,22-30, 34,36
P,X	CORMA, A. Transforming Nonselective into Chemoselective Metal Catalysts for the Hydrogenation of Substituted Nitroaromatics. Journal of the American Chemical Society. 2008. 130(27). 8748-8753.	1-36
A	WO 2007/116111 A1 (CONSEJO SUPERIOR INVESTIGACIONES CIENTIFICAS, UNIVERSIDAD POLITECNICA VALENCIA) 18.10.2007, página 6, líneas 15-18.	1-36

En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos  Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.		
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.		

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

19.Febrero.2009 (19.02.2009)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

**25 de Marzo de 2009 (25/03/2009)**

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional

O.E.P.M.

Funcionario autorizado

**B. Aragón Urueña**

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.

N° de fax 34 91 3495304

N° de teléfono +34 91 349 32 77



# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ES 2008/070218

C (continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
A	GB 2043480 A (JOHNSON MATTHEY) 08.10.1980, página 1, línea 50 - página 2, línea 78.	1-36
A	WO 03/010119 A1 (BASF) 06.02.2003, página 6, línea 14 - página 31, línea 3.	1-36

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ ES 2008/070218

## CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

**C07C 209/36** (2006.01)

**B01J 23/54** (2006.01)