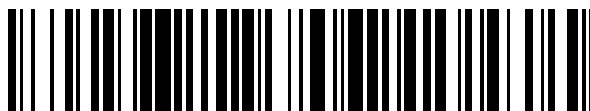


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 853**

51 Int. Cl.:
C07C 209/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07704599 .5**
96 Fecha de presentación: **15.02.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1989172**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.11.2008**

54 Título: **AMINACIÓN DIRECTA DE HIDROCARBUROS.**

30 Prioridad:
24.02.2006 EP 06110416

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.12.2011

73 Titular/es:
BASF SE
P.O. BOX 61309
LUDWIGSHAFEN 67056, DE

72 Inventor/es:
VAN LAAR, Frederik;
SCHWAB, Ekkehard;
ANDERS, Joachim-Thierry;
CRONE, Sven;
HÖLEMANN, Karl;
MACKENROTH, Wolfgang y
KUBANEK, Petr

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

ES 2 370 853 T3

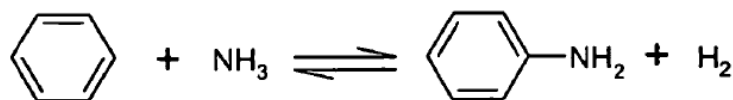
DESCRIPCIÓN

Aminación directa de hidrocarburos

La presente invención comprende un procedimiento para la aminación, preferentemente continua, preferentemente, una aminación directa de hidrocarburos, preferentemente, por conversión de hidrocarburos, de modo especialmente preferido, hidrocarburos aromáticos, especialmente, bencol, en una primera cámara de reacción con amoníaco en presencia del catalizador (i), que cataliza la aminación, y luego el oxidante es agregado a la mezcla de reacción, en donde el oxidante, preferentemente aire, oxígeno, CO, CO₂, NO y/o N₂O, de modo especialmente preferido, oxígeno, y en una cámara de reacción posterior se convierte el oxidante con el hidrógeno obtenido en la aminación, en presencia del catalizador (ii), que cataliza dicha conversión con hidrógeno.

Los hidrocarburos pueden ser cualquier tipo de hidrocarburos, como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos cicloalifáticos, sustituidos indistintamente y que pueden presentar dentro de su cadena o anillo o anillos heteroátomos y enlaces dobles o triples.

La invención se refiere especialmente al procedimiento para la aminación de hidrocarburos, preferentemente, por conversión de hidrocarburos aromáticos, de modo especialmente preferido, de bencol con amoníaco, especialmente, acorde a la siguiente reacción, que preferentemente está catalizada:



La obtención comercial de aminas, especialmente, de aminas aromáticas, como anilina, se lleva a cabo, usualmente, en múltiples reacciones. La anilina, por ejemplo, se obtiene usualmente por conversión de bencol en un derivado del mismo, por ejemplo, en nitrobencol, clorobencol o fenol y una posterior conversión de dicho derivado en anilina.

Más ventajoso que dichos procedimientos indirectos para la obtención de aminas, especialmente, aromáticas son los métodos que posibilitan una obtención directa de las aminas a partir de los correspondientes hidrocarburos. Un camino muy elegante es la aminación directa de catálisis heterogénea de bencol, descrita por primera vez en 1917 por Wibaut (Berichte, 50, 541-546). Dado que la aminación directa está limitada al equilibrio, se describieron varios sistemas que desplazan la limitación de equilibrio y a través de la eliminación selectiva de hidrógeno fuera de la reacción posibilita una mayor conversión de bencol. La mayoría de los procedimientos se basan en el uso de óxidos de metal, que son reducidos por hidrógeno, eliminan el hidrógeno del sistema de reacción y con ello desplazan el equilibrio.

La memoria CN 1555921A publica la oxido-aminación de bencol en la fase líquida, en donde como donador de "O" funciona el peróxido de hidrógeno. La utilización de H₂O₂, sin embargo, debido a los precios y la selectividad reducida debido a las reacciones posteriores para químicos de masa sólo es limitadamente adecuada.

En la memoria CA 553,988 se describe un procedimiento para la obtención de anilina a partir de bencol, en donde el bencol, amoníaco y oxígeno gaseoso convertido a una temperatura de, aproximadamente, 1000 °C en un catalizador de platino. Los catalizadores adecuados que contienen platino, platino sólo, platino con determinados óxidos específicos de metal. Por lo demás, en la memoria CA 553 988 se describe un procedimiento para la obtención de anilina, en donde se convierte el bencol en la fase gaseosa con amoníaco en presencia de un óxido de metal reducido a temperaturas de 100 a 1000 °C, sin adición de oxígeno gaseoso. Los óxidos de metal reducidos adecuados son los óxidos de hierro, níquel, cobalto, estaño, antimonio, bismuto y cobre.

La memoria US 3 919 155 comprende la aminación directa de hidrocarburos aromáticos, en donde como catalizador de níquel/óxido de níquel, en donde el catalizador puede contener adicionalmente óxidos y carbonatos de circonio, estroncio, bario, calcio, magnesio, zinc, hierro, titanio, aluminio, silicio, cerio, torio, uranio y metales alcalinos.

La memoria US 3 929 889 también se refiere a la aminación directa de hidrocarburos aromáticos con amoníaco en un catalizadores de níquel/óxido de níquel, en donde el en catalizador se ha reducido en parte el níquel y posteriormente se reoxida para obtener un catalizador con una proporción de níquel y óxido de níquel de 0,001 : 1 a 10 : 1.

La memoria US 4 001 260 presenta un procedimiento para la aminación directa de hidrocarburos aromáticos con amoníaco, en donde se utiliza, a su vez, un catalizador de níquel/óxido de níquel, aplicado sobre óxido de circonio, y reducido antes de la implementación de la reacción de aminación con amoníaco.

La memoria US 4 031 106 comprende, a su vez, la aminación directa de hidrocarburos aromáticos con amoníaco en un catalizador de níquel/óxido de níquel en un portador de dióxido circonio, que contiene, a su vez, un óxido, seleccionado de entre óxido de lantano y metales de tierras raras.

5 La memoria DE 196 34 110 describe la aminación no oxidativa a una presión de 10 - 500 bar y a una temperatura de 50-900 °C, en donde la conversión se lleva a cabo en presencia de un catalizador ácido heterogéneo, modificado con platinoides ligeros y pesados.

La memoria WO 00/09473 describe un procedimiento para la obtención de aminas a través de la aminación directa de hidrocarburos aromáticos en un catalizador, que contiene al menos un óxido de vanadio.

10 La memoria WO 99/10311 describe un procedimiento para la aminación directa de hidrocarburos aromáticos a una temperatura de < 500 °C y una presión de < 10 bar. Como catalizador se selecciona uno que contiene al menos un metal seleccionado de los metales de transición, lantánidos y actínidos, preferentemente Cu, Pt, V, Rh y Pd. Se prefiere que la aminación directa para incrementar la selectividad y/o la conversión se realice en presencia de un oxidante.

15 La memoria WO 01/32600 publica un proceso para la aminación directa de benzol en presencia de oxígeno y un catalizador o catalizadores que contienen un óxido de metal que se puede reducir, por ejemplo, CuO o NiO y un metal, por ejemplo, platino, paladio o plata, en donde eventualmente es preciso agregar hidrógeno adicional a la reacción.

20 La memoria WO 00/69804 comprende un procedimiento para la aminación directa de hidrocarburos aromáticos, en donde se utiliza, como catalizador, y en donde como catalizador se utiliza un complejo que contiene un metal noble y un óxido de metal reducido. A su vez, se prefieren los catalizadores que contienen paladio y óxido de níquel o paladio y óxido de cobalto.

25 La mayoría de los procedimientos mencionados a su vez, parten de un mecanismo para la aminación directa, como se describe en el resumen de la memoria WO 00/69804. Luego se lleva a cabo, primero, la obtención catalizada por un metal (noble) del compuesto amina a partir del hidrocarburo aromático y amoníaco y en un segundo paso la "absorción" del hidrógeno que se obtiene en el primer paso, con un óxido de metal que se puede reducir. Las mismas reflexiones mecanicistas son las que fundan el procedimiento en la memoria WO 00/09473, en donde el hidrógeno se absorbe con oxígeno de los óxidos de vanadio (página 1, líneas 30 a 33). El mismo mecanismo también fundamenta la memoria US 4 001 260, como se puede observar en las realizaciones y en la imagen en la columna 2, líneas 16 a 44.

30 El objeto de la presente invención es desarrollar un procedimiento especialmente económico para la aminación de hidrocarburos, especialmente, un procedimiento para la conversión de benzol con amoníaco, en donde se hace posible un procedimiento preferentemente continuo con una selectividad en lo posible elevada y/o la mayor conversión posible. El objetivo se alcanza suministrando un oxidante a la mezcla de reacción, preferentemente, aire, oxígeno, CO, CO₂, NO y/o N₂O, de modo especialmente preferido, oxígeno, y convirtiendo el oxidante con el
35 hidrógeno obtenido en la aminación, en presencia de un catalizador (ii) que cataliza dicha conversión con hidrógeno.

40 Sorprendentemente se descubrió que se puede incrementar bastante la conversión en la aminación directa con catalizadores metálicos (por ejemplo, Ni, Fe, Co, Cu, EM o sus aleaciones, en donde EM representa metales nobles), en comparación con la conversión de equilibrio, si el hidrógeno obtenido en la conversión del hidrocarburo con amoníaco se extrae con oxidantes y su conversión con el hidrógeno en presencia de los catalizadores correspondientes. Sorprendentemente se comprobó que utilizando el catalizador (ii) no se influye negativamente en la aminación directa, sino que gracias a la rápida eliminación del hidrógeno se incrementa la conversión.

45 En los sistemas conocidos descritos al comienzo, metálicos-de óxidos metálicos, tras cierto tiempo el cataloreactante debe recargar "oxígeno". Esto significa interrupciones costosas, dado que la aminación y la reactivación usualmente no se llevan a cabo en las mismas condiciones (de presión y temperatura). Por ello, el reactor usualmente debe ser distendido, lavado e inertizado, el catalizador debe ser reactivado y llevado nuevamente a las condiciones de reacción. La selectividad de toda la reacción se modifica con el contenido de reacción del reactante de calor y debe ser compensada con modificaciones procedimentales (presión, proporción de amoníaco y sustancias aromáticas y/o temperatura). Con este sistema no se alcanza una selectividad suficiente para el balance de C como así también de N, dado que el amoníaco se somete a combustión a través de los óxidos de
50 metal o a través del oxígeno adsorbido en la superficie, formando N₂ y H₂O. Por ello es difícil o prácticamente imposible la facilitación de una solución integral con los sistemas de óxido de metal.

Dichas desventajas se evitan con la eliminación acorde a la invención del hidrógeno fuera del sistema de reacción. El procedimiento acorde a la invención posibilita una aminación directa muy eficiente, selectiva y económica.

- Acorde a la invención, a la mezcla de reacción se agrega el oxidante es agregado preferentemente, aire, oxígeno, CO, CO₂, NO y/o N₂O, de modo especialmente preferido, oxígeno, y se convierte el oxidante con el hidrógeno obtenido en la aminación, en presencia de un catalizador (ii). En el procedimiento acorde a la invención, el oxidante puede ser suministrado a la zona de reacción del reactor, eventualmente, junto con otros correactantes, co-catalizadores u otros reactivos, dependiendo de la aminación realizada. Por ejemplo, en el caso de la aminación de benzol se puede agregar a la zona de reacción del reactor, oxígeno o un gas que contiene oxígeno a modo de correactante. La cantidad relativa del oxígeno gaseoso que puede ser conducido a la zona de reacción, es variable y depende de, entre otros, el sistema de catalizador utilizado. La proporción molar del oxígeno gaseoso respecto del benzol puede ser de, por ejemplo, 0,05 a 1 hasta 1 a 1, preferentemente, de 0,1 a 1 hasta 0,5 a 1.
- 10 Acorde a la invención, el hidrógeno obtenido en la aminación es convertido con el oxidante, en donde en el procedimiento primero se convierte el hidrocarburo con amoníaco en presencia del catalizador (i) y posteriormente se agrega el oxidante a la mezcla de reacción. a su vez, el oxidante puede ser agregado junto con el feed (suministro), es decir, el benzol y el amoníaco. Sin embargo, se prefiere agregar el oxidante tras una primera zona de aminación en uno o varios puntos.
- 15 El procedimiento acorde a la invención se lleva a cabo de modo que en una primera cámara de reacción, por ejemplo, un reactor o una parte del reactor se convierten los hidrocarburos con amoníaco en presencia del catalizador (i), luego se agrega el oxidante a la mezcla de reacción y en una cámara de reacción posterior, por ejemplo, un reactor o una parte del reactor, se convierte el oxidante con el hidrógeno obtenido en la aminación, en presencia del catalizador (ii), que cataliza dicha conversión con hidrógeno, en donde durante o tras la oxidación de
- 20 hidrógeno se convierte el hidrocarburo con amoníaco en presencia del catalizador (i). A su vez, el procedimiento puede estar realizado de modo que los catalizadores (i) y (ii) se encuentren en lechos respectivamente separados, el oxidante sea agregado a la mezcla de reacción antes de un lecho de catalización con el catalizador (ii) y al lecho con el catalizador (ii) le siga un lecho con el catalizador (i). Luego puede estar conectado, a su vez, un lecho de catalización con el catalizador (ii).
- 25 El procedimiento acorde a la invención, es decir, la aminación de hidrocarburos, especialmente, la conversión de benzol con amoníaco, se realiza en presencia de compuestos que catalizan la aminación (catalizadores (i)).
- Como catalizadores (i) pueden utilizarse, para la aminación directa de hidrocarburos, especialmente, los catalizadores conocidos para la aminación directa de benzol con amoníaco en anilina. Dichos catalizadores están descritos ampliamente en la literatura de patentes y son muy conocidos. Dado que, según el procedimiento acorde a
- 30 la invención, se puede realizar una extracción del hidrógeno por medio de la reacción con oxidante adicional, también pueden utilizarse catalizadores que no presentan componentes reactivos ante hidrógeno. Como catalizadores se pueden utilizar, por ejemplo, catalizadores metálicos, por ejemplo, aquellos a base de níquel, hierro, cobalto, cobre, metales nobles o aleaciones de dichos metales. Como metales nobles (EM) se pueden utilizar todos los metales nobles, por ejemplo, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt y Au, en donde los metales nobles Ru y Rh no se utilizan, preferentemente, solos, sino en una aleación con otros metales de transición, por ejemplo, Co, Cu, Fe y níquel o sus
- 35 mezclas. Dichas aleaciones se utilizan, preferentemente, utilizando otros metales nobles, por ejemplo, son interesantes las aleaciones NiCuEM; CoCuEM; NiCoCuEM, NiMoEM, NiCrEM, NiReEM, CoMoEM, CoCrEM, CoReEM, FeCuEM, FeCoCuEM, FeMoEM, FeReEM sobre portadores, a su vez, EM es un metal noble, especialmente, Ag y/o Au.
- 40 El catalizador puede ser utilizado en forma convencional, por ejemplo como polvo o como sistema utilizable en un lecho fijo (por ejemplo, barras, esferas, comprimidos, anillos, en donde los componentes catalíticamente activos eventualmente se encuentran sobre un material portante. Como materiales portantes se pueden utilizar, por ejemplo, óxidos inorgánicos, por ejemplo, ZrO₂, SiO₂, Al₂O₃, MgO, TiO₂, B₂O₃, CaO, ZnO, BaO, ThO₂, CeO₂, Y₂O₃ y las
- 45 mezclas de dichos óxidos, por ejemplo, óxido de magnesio y aluminio, preferentemente, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, óxido de magnesio y aluminio y SiO₂, de modo especialmente preferido, ZrO₂ y óxido magnesio y aluminio. Por ZrO₂ se entiende tanto el ZrO₂ puro como así también el ZrO₂ normal que contiene Hf.
- Los catalizadores utilizados preferentemente en el procedimiento acorde a la invención pueden regenerarse, por ejemplo, conduciendo una atmósfera reductiva (por ejemplo, de H₂) por encima o a través del catalizador, o primero una atmósfera oxidativa y luego una reductiva.
- 50 Se prefiere utilizar el catalizador (i) en compuestos que contienen Ni, Co, Fe, Cu o combinaciones de dichos elementos, preferentemente, se utilizan como catalizador (i) los compuestos que contienen Ni-Cu-X, Fe-Cu-X y/o Co-Cu- X, en donde X es Ag o Mo, de modo especialmente preferido, la combinación de Ni-Cu y/o Fe-Cu, especialmente, sus combinaciones con un elemento adicional de dotación Ni-Cu-X, Fe-Cu-X, en donde X es Ag o Mo. Son preferidas, sobre todo, las aleaciones de NiCu(Ag o Mo) y/o FeCu(Ag o Mo). En ese caso, los
- 55 catalizadores, es decir, los elementos en el catalizador (i) pueden hallarse en forma reducida u oxidada.

En el catalizador (i), el porcentaje en peso de los elementos Ni, Co y Fe juntos, es decir, la proporción del peso total de dichos elementos, sin que sea necesario que todos los elementos estén presentes en el catalizador, es de entre

0,1 % en peso y 75 % en peso, especialmente, de entre 1 % en peso y 70 % en peso, especialmente, entre 2 % en peso y 50 % en peso y el porcentaje en peso de Cu es de entre 0,1 % en peso y 75 % en peso, preferentemente, entre 0,1 % en peso y 25 % en peso, de modo especialmente preferido, entre 0,1 % en peso y 20 % en peso, especialmente, entre 2,5 % en peso y 10 % en peso, en relación al peso total del catalizador (i). Además, el catalizador (i) puede contener material portante.

El porcentaje en peso del elemento de dotación X en relación con el peso total del catalizador (i) es de, preferentemente, entre 0,01 % en peso y 8 % en peso, de modo especialmente preferido, de entre 0,1 % en peso y 5 % en peso, especialmente, entre 0,5 % en peso y 4 % en peso.

Preferentemente, catalizadores (i) o (ii) que contienen lechos de catalización, son cargados con 0,1 a 5, preferentemente, 0,2 a 2, especialmente, 0,3 a 1,5 kg de hidrocarburo por litro de lecho de canalización por hora. Preferentemente, los catalizadores (i) y (ii) son diferentes, de modo especialmente preferido, los catalizadores (i) y (ii) son de material diferente, especialmente, el catalizador (i) contiene elementos que no contiene el catalizador (ii).

Acorde a la invención, se utilizan uno o múltiples catalizadores (ii) para eliminar el hidrógeno que se obtiene en el sistema de reacción durante la aminación. Se pueden utilizar catalizadores usuales conocidos que catalizan la oxidación del hidrógeno, preferentemente, aquellos que catalizan la conversión de oxígeno con hidrógeno. Dichos catalizadores son conocidos y cuentan con múltiples descripciones. Preferentemente, se utilizan como catalizador (ii) compuestos que contienen Pt y/o Pd/Ag, de modo especialmente preferido, aquellos que presentan Pt y/o Pd/Ag, es decir, Pd y Ag, sobre un portador, especialmente, SiO₂ puro, Al₂O₃ puro, ZrO₂ y/o TiO₂ puro como portador. Como "puro" se entiende el portador con impurezas en un % en peso < 0,5. De modo especialmente preferido, en el catalizador (ii) el porcentaje en peso de Pt es de entre 0,0001 % en peso y 1 % en peso, preferentemente, entre 0,001 % en peso y 0,5 % en peso, especialmente, entre 0,01 % en peso y 0,1 % en peso, en relación al peso total del catalizador.

Con el procedimiento de afinación acorde a la invención, los hidrocarburos pueden ser cualquier tipo de hidrocarburos, como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos cicloalifáticos, sustituidos indistintamente y que pueden presentar dentro de su cadena o anillo o anillos heteroátomos y enlaces dobles o triples. Preferentemente, en el procedimiento de aminación acorde a la invención se utilizan hidrocarburos aromáticos y heteroaromáticos. Los productos correspondientes son las arilaminas o heteroarilaminas correspondientes.

Por hidrocarburo aromático se entiende, en el sentido de la presente invención, un hidrocarburo cíclico insaturado con uno o múltiples anillos y exclusivamente enlaces aromáticos C-H. Preferentemente, el hidrocarburo aromático presenta uno o múltiples anillos de 5 o 6 eslabones.

Por hidrocarburo heteroaromático se entienden aquellos hidrocarburos aromáticos en los que uno o múltiples de los átomos de carbono del anillo aromático están sustituidos por un heteroátomo seleccionado entre N, O y S.

Los hidrocarburos aromáticos o heteroaromáticos pueden estar sustituidos o insustituidos. Por hidrocarburo aromático o heteroaromático sustituido se entienden los compuestos en los que uno o múltiples átomos de hidrógeno unidos a un átomo o heteroátomo de carbono del anillo aromático, está intercambiado por otro radical. Dichos radicales son, por ejemplo, radicales sustituidos o insustituidos alquilo, alqueniilo, alquinilo, heteroalquilo, heteroalqueniilo, heteroalquinilo, cicloalquilo y/o cicloalquinilo. Por I demás se pueden utilizar los siguientes radicales: halógeno, hidroxilo, alcoxi, ariloxi, amino, amido, tio y fosfino. Los radicales preferidos de hidrocarburos aromáticos o heteroaromáticos están seleccionados entre alquilo C₁₋₆, alqueniilo C₁₋₆, alquinilo C₁₋₆, cicloalquilo C₃₋₈, cicloalqueniilo C₃₋₈, alcoxi, ariloxi, amino y amido, en donde las indicaciones de C₁₋₆ se refieren a la cantidad de átomos de carbono en la cadena principal del radical alquilo, del radical alqueniilo o del radical alquinilo y la denominación C₃₋₈ se refiere a la cantidad de átomos de carbono del anillo cicloalquilo o cicloalqueniilo. Además es posible que los sustituyentes (radicales) del hidrocarburo sustituido aromático o heteroaromático presente otros sustituyentes.

La cantidad de sustituyentes (radicales) del hidrocarburo aromático o heteroaromático es indistinta. En un modo de realización preferido, el hidrocarburo aromático o heteroaromático presenta, sin embargo, al menos un átomo de hidrógeno unido directamente a un átomo de carbono o un heteroátomo del anillo aromático. De esta manera, un anillo de 6 eslabones presenta, preferentemente, 5 o menos sustituyentes (radicales) y un anillo de 5 eslabones, preferentemente, 4 o menos sustituyentes (radicales). De modo preferido, un anillo aromático o heteroaromático de 6 eslabones presenta 4 o menos sustituyentes, de modo especialmente preferido, 3 o menos sustituyentes (radicales). Un anillo aromático o heteroaromático de 5 eslabones porta, preferentemente, 3 o menos radicales, de modo especialmente preferido, 2 o menos radicales.

En un modo de realización especialmente preferido del procedimiento acorde a la invención, se utiliza un hidrocarburo aromático o heteroaromático de la fórmula general,

$$(A)-(B)_n.$$

en donde los símbolos tienen los siguientes significados:

A es independiente arilo o heteroarilo, preferentemente, A está seleccionado entre fenilo, difenilo, difenimetano, bencilo, dibencilo, naftilo, antraceno, piridilo y quinolina;

5 n es una cifra de 0 a 5, preferentemente, de 0 a 4, especialmente, en el caso en que A es un anillo arilo o heteroarilo de 6 eslabones; en el caso en que A sea un anillo arilo o heteroarilo de 5 eslabones, n es, preferentemente, 0 a 4; independientemente del tamaño del anillo n es, de modo especialmente preferido, 0 a 3, de modo especialmente preferido, 0 a 2 y, sobre todo, 0 a 1; a su vez, los demás átomos de carbono o heteroátomos, que no portan sustituyentes B o heteroátomos de A portan átomos de hidrógeno o, eventualmente, ningún sustituyente;

10 B está seleccionado, independientemente entre sí, del conjunto conformado por alquilo, alquenilo, alquinilo, alquilo sustituido, alquenilo sustituido, alquinilo sustituido, heteroalquilo sustituido, heteroalquilo sustituido, heteroalquenilo, heteroalquenilo sustituido, heteroalquinilo, heteroalquinilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquenilo, cicloalquilo sustituido, cicloalquenilo sustituido, halógeno, hidroxilo, alcoxi, ariloxi, carbonilo, amino, amido, tio y fosfino; preferentemente, B está seleccionado, independientemente entre sí, entre alquilo C₁₋₆, alquenilo C₁₋₆, alquinilo C₁₋₆,
15 cicloalquilo C₃₋₈, cicloalquenilo C₃₋₈, alcoxi, ariloxi, amino y amido.

La expresión independientemente entre sí significa que si n es 2 o más, los sustituyentes B pueden ser radicales iguales o diferentes de los grupos mencionados.

20 Por alquilo se entienden, acorde a la presente declaración, radicales hidrocarburos acíclicos saturados de cadena ramificada o no ramificada. Ejemplos de radicales alquilo adecuados son metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, t-butilo, i-butilo, etc. Se utilizan preferentemente los radicales alquilo con 1 a 50 átomos de carbono, especialmente, con 1 a 20 átomos de carbono, de modo preferente, con 1 a 6 átomos de carbono, y sobre todo con 1 a 3 átomos de carbono.

25 Por alquenilo se entienden, acorde a la presente declaración, los radicales hidrocarburo acíclicos ramificados o no ramificados, que presentan, al menos, un doble enlace carbono-carbono. Los radicales alquenilo adecuados son, por ejemplo 2-propenilo, vinilo, etc. Preferentemente, los radicales alquenilo presentan 2 a 50 átomos de carbono, de modo preferido, 2 a 20 átomos de carbono, de modo especialmente preferido, 2 a 6 átomos de carbono y sobre todo 2 a 3 átomos de carbono. Además se entienden por alquenos aquellos radicales que presentan una orientación cis o bien trans (una orientación alternativa E o Z).

30 Por alquinilo se entienden, acorde a la presente declaración, los radicales hidrocarburo acíclicos ramificados o no ramificados, que presentan, al menos, un triple enlace carbono-carbono. Preferentemente, los radicales alquinilo presentan 2 a 50 átomos de carbono, de modo preferido, 2 a 20 átomos de carbono, de modo especialmente preferido, 1 a 6 átomos de carbono y sobre todo 2 a 3 átomos de carbono.

35 Por alquilo sustituido, alquenilo sustituido y alquinilo sustituido se entienden los radicales alquilo-alquenilo y alquinilo, en los que uno o múltiples átomos de hidrógeno unidos a un átomo de carbono están sustituidos por otro grupo. Ejemplos de dichos grupos son heteroátomos, halógeno, arilo, arilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquenilo, cicloalquilo sustituido, cicloalquenilo sustituido y sus combinaciones. Ejemplos de radicales alquilo sustituidos adecuados son bencilo, trifluorometilo y otros.

40 Por los términos heteroalquilo, heteroalquenilo y heteroalquinilo se entienden los radicales alquilo alquenilo y alquinilo en donde uno o múltiples de los átomos de carbono en la cadena de carbono están sustituidos por N, O y S. El enlace entre el heteroátomo y otro átomo de carbono puede ser, a su vez, saturado o eventualmente insaturado.

45 Por cicloalquilo se entienden, acorde a la presente declaración, los radicales hidrocarburo cíclicos saturados no aromáticos que están conformados por un solo anillo o por múltiples anillos condensados. Los radicales cicloalquilo adecuados son, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclooctanilo, biciclooctilo etc. Preferentemente, los radicales cicloalquilo presentan 3 a 50 átomos de carbono, de modo preferido, 3 a 20 átomos de carbono, de modo especialmente preferido, 3 a 8 átomos de carbono y sobre todo 3 a 6 átomos de carbono.

Por cicloalquenilo se entienden, acorde a la presente declaración, los radicales hidrocarburo cíclicos parcialmente insaturados no aromáticos que están conformados por un solo anillo o por múltiples anillos condensados. Los radicales cicloalquenilo adecuados son, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexenilo, ciclooctenilo etc. Preferentemente,

los radicales cicloalquenilo presentan 3 a 50 átomos de carbono, de modo preferido, 3 a 20 átomos de carbono, de modo especialmente preferido, 3 a 8 átomos de carbono y sobre todo 3 a 6 átomos de carbono.

Los radicales cicloalquilo y cicloalquenilo sustituidos son radicales cicloalquilo y cicloalquenilo en donde uno o múltiples átomos de hidrógeno de cualquier átomo de carbono del anillo de carbono están sustituidos por otro grupo.

5 Dichos grupos son, por ejemplo, halógeno, alquilo, alquenilo, alquinilo, alquilo sustituido, alquenilo sustituido, alquinilo sustituido, arilo, arilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquenilo, cicloalquilo sustituido, cicloalquenilo sustituido, un radical alifático heterocíclico, un radical alifático heterocíclico sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, alcoxi, ariloxi, borilo, fosfino, amino, sililo, tio, seleno y sus combinaciones. Ejemplos de radicales cicloalquilo y cicloalquenilo sustituidos son 4-dimetilaminociclohexilo, 4,5-dibromociclohept-4-enilo, entre otros.

10 Por arilo se entienden, en el sentido de la presente declaración, los radicales aromáticos que presentan un único anillo aromático o múltiples anillos aromáticos condensados, unidos por un enlace covalente o a través de una unidad adecuada, por ejemplo, una unidad metileno o etileno. Dichas unidades también pueden ser unidades carbonilo, por ejemplo, como en benzofenol, o unidades de oxígeno, como en el difeniléter, o unidades de nitrógeno, como en la difenilamina. El o los anillos aromáticos son, por ejemplo, fenilo, naftilo, difenilo, difeniléter, difenilamina y
15 benzofenona. Preferentemente, los radicales arilo presentan 6 a 50 átomos de carbono, de modo preferido, 6 a 20 átomos de carbono, de modo especialmente preferido, 6 a 8 átomos de carbono.

Los radicales arilo sustituidos son radicales arilo, en donde uno o múltiples átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono del radical arilo, están sustituidos por uno o múltiples otros grupos. Otros grupos adecuados son alquilo, alquenilo, alquinilo, alquilo sustituido, alquenilo sustituido, alquinilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquenilo, cicloalquilo sustituido, cicloalquenilo sustituido, heterociclo, heterociclo sustituido, halógeno, alquilo de sustitución
20 halógena (por ej. CF_3), hidroxilo, amino, fosfino, alcoxi, tio y tanto hidrocarburos cíclicos saturados como insaturados condensados en el o los anillos aromáticos o unidos por un enlace, o a través de un grupo adecuado. Los grupos adecuados ya han sido mencionados.

Por heterociclo se entiende, acorde a la presente declaración, un radical cíclico saturado o parcialmente insaturado o insaturado, en donde uno o múltiples átomos de carbono del radical están sustituidos por un heteroátomo, por
25 ejemplo, N, O o S. Ejemplos de radicales heterociclo son el piperazinilo, morfolinilo, tetrahidropiranilo, tetrahidrofurano, piperidinilo, pirolidinilo, oxazolinilo, piridilo, pirazilo, piridazilo, pirimidilo.

Los radicales heterociclo sustituidos son radicales heterociclo, en donde uno o múltiples átomos de hidrógeno unidos a uno de los átomos anulares, están sustituidos por otro grupo. Otros grupos adecuados son halógeno, alquilo, alquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, alcoxi, ariloxi, borilo, fosfino, amino, sililo, tio, seleno y sus combinaciones.
30

Por radicales alcoxi se entienden los radicales de la fórmula general $-\text{OZ}^1$, en donde Z^1 está seleccionado de alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, sililo y sus combinaciones. Radicales alcoxi adecuados son, por ejemplo, metoxi, etoxi, benciloxi, t-butoxi, etc. Por ariloxi se
35 entienden los radicales de la fórmula general $-\text{OZ}^1$, en donde Z^1 está seleccionado entre arilo, arilo sustituido, heteroarilo; heteroarilo sustituido y sus combinaciones. Los radicales ariloxi adecuados son fenoxi, fenoxi sustituido, 2-piridinoxi, 8-quinolinoxi, entre otros.

Por radicales amino se entienden los radicales de la fórmula general $-\text{NZ}^1\text{Z}^2$, en donde Z^1 y Z^2 están seleccionados independientemente entre sí entre hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, alcoxi, ariloxi, sililo y sus combinaciones.
40

Los hidrocarburos aromáticos o heteroaromáticos utilizados preferentemente en el procedimiento de aminación acorde a la invención están seleccionados entre benzol, difenilmetano, naftalina, antraceno, tolueno, xileno, fenol y anilina así como piridina, pirazina, piridazina, pirimidina y quinolina. A su vez, también es posible utilizar mezclas de
45 los hidrocarburos aromáticos o heteroaromáticos mencionados. De modo preferido se utilizan los hidrocarburos aromáticos, benzol, naftalina, antraceno, tolueno, xileno, piridina, fenol y anilina, de modo especialmente preferido, benzol, tolueno y piridina.

Preferentemente, sobre todo, se utiliza el benzol en el procedimiento de aminación acorde a la invención, de modo que el producto sea anilina.

50 Como compuesto a través del cual se introduce el grupo amino, se utiliza de modo especialmente preferido el amoníaco. Esto significa que, acorde a la invención, los hidrocarburos, especialmente, el benzol, se convierte, de modo especialmente preferido, con amoníaco. Eventualmente también pueden utilizarse compuestos que en las condiciones de reacción disocian el amoníaco.

Para la obtención de aminas mono y di-alquil-N,(N)-substituidas, aromáticas, por ejemplo, de mono y/o dimetilnilina, también pueden utilizarse mono y di-alquilaminas, preferentemente, mono y di(m)etilamina.

Las condiciones de reacción en el procedimiento de aminación acorde a la invención dependen, entre otros, del hidrocarburo aromático por aminorar y del catalizador utilizado.

- 5 La aminación, preferentemente, la aminación de benzol, es decir, la conversión de benzol con amoníaco, se lleva a cabo, en general, a temperaturas de 200 a 800 °C, preferentemente, de 300 a 700 °C, de modo preferido, a 325 a 600 °C y especialmente, de 350 a 500 °C.

- 10 La presión de reacción en la aminación, sobre todo, en la aminación de benzol, es decir, en la conversión de benzol con amoníaco, es de, preferentemente, 1 a 900 bar, de modo especialmente preferido, de 1 a 300 bar, sobre todo, de 5 a 125 bar, especialmente, de 15 a 110 bar.

- 15 El tiempo de permanencia en el procedimiento de aminación acorde a la invención, preferentemente, en la aminación de benzol, en general es de 15 minutos a 8 horas, preferentemente, de 15 minutos a 4 horas, de modo especialmente preferido, de 15 minutos a 1 hora, en la realización de un procedimiento discontinuo. En la realización de un procedimiento preferentemente continuo, el tiempo de permanencia en general es de 0,1 segundo a 20 minutos, preferentemente, de 0,5 segundos a 10 minutos. Para el procedimiento preferentemente continuo el "tiempo de permanencia" significa, en este contexto, el tiempo de permanencia en el catalizador, para el catalizador de lecho fijo, entonces, el tiempo de permanencia en el lecho de catalización, para reactores de lecho fluidizado se considera la parte de síntesis del reactor (parte del reactor en la cual se encuentra el catalizador).

- 20 La cantidad relativa de hidrocarburos utilizados y de componentes amina depende de la reacción de aminación y de las condiciones de reacción. En general se utilizan, al menos, cantidades estequiométricas de hidrocarburos y de componentes amina. Usualmente se prefiere, sin embargo, utilizar un componente de reacción en un excedente estequiométrico para alcanzar un desplazamiento del equilibrio del lado del producto deseado y, con ello, una mayor conversión. Se prefiere utilizar el componente amina en un excedente estequiométrico.

- 25 El procedimiento de aminación acorde a la invención puede ser ejecutado de modo continuo, discontinuo o semicontinuo. Los reactores adecuados son, con ello, tanto reactores de recipiente agitado como así también reactores de tubo. Los típicos reactores son, por ejemplo, reactores de alta presión de recipiente agitado, autoclaves, reactores de lecho fijo, de lecho móvil, de capa fluidizada, de capa fluidizada circulante, de baño de sal, termocambiadore de placas como reactores, reactor de bandejas con o sin intercambio térmico o salida/suministro de corrientes parciales entre las bandejas, en ciertas realizaciones, como reactores de flujo radial o axial, recipiente agitado continuo, reactor discontinuo, etc. en donde se debe utilizar el reactor adecuado para cada condición de reacción deseada (temperatura, presión y tiempo de permanencia). Los reactores pueden utilizarse, respectivamente, como reactor individual (single reactor), como serie de reactores individuales y/o en forma de dos o más reactores paralelos. Los reactores pueden ser accionados en un funcionamiento AB (funcionamiento alterno). El procedimiento acorde a la invención puede ser realizado como reacción de lotes, reacción semicontinua o reacción continua. Dependiendo del procedimiento de aminación a realizar, del estado de agregación del hidrocarburo aromático a aminorar y de la naturaleza del catalizador utilizado, que contiene nitrógeno, pueden variar la construcción especial del reactor y la realización de la reacción. Preferentemente, el procedimiento acorde a la invención se lleva a cabo en un reactor de recipiente agitado de alta presión, en un reactor de lecho fijo o en un reactor de lecho fluidizado.

- 40 En un modo de realización especialmente preferido, en la aminación del benzol en anilina se utiliza un reactor de lecho fijo o de lecho fluidizado, en donde existe una disposición interna de la membrana y se elimina el hidrógeno en la parte de síntesis. otra ventaja de la membrana, que puede ser atravesada por un flujo de lavado, es que permite un buen control del calor en el reactor: el calor de reacción puede ser aumentado o, preferentemente, reducido calentando o refrigerando el flujo de lavado.

- 45 El hidrocarburo y el componente amina pueden ser agregados a la zona de reacción del reactor respectivo en forma gaseosa o líquida La fase preferida depende, en cada caso, de la aminación realizada así como del reactor utilizado. En un modo de realización preferido, por ejemplo, en la obtención de anilina a partir de benzol, el benzol y el amoníaco se encuentran en la zona de reacción, preferentemente, en forma de reactantes gaseosos. Habitualmente, el benzol es agregado en forma de líquido, calentado y evaporado, en donde se forma un gas, mientras que el amoníaco se halla en la zona de reacción o bien en forma gaseosa o en fase supercrítica. También es posible que el benzol se encuentre, al menos, en fase supercrítica junto con el amoníaco.

El hidrocarburo y el componente amina pueden ser agregados juntos a la zona de reacción del reactor, por ejemplo, como flujo premezclado de reactantes, o por separado. En el caso de agregarlos por separado, el hidrocarburo y el componente amina se agregan o bien al mismo tiempo o desplazados en el tiempo o sucesivamente a la zona de

reacción del reactor. Preferentemente, la adición del componente amina y del hidrocarburo se llevan a cabo desplazados temporalmente.

Preferentemente, además de la conversión química del hidrógeno, éste también puede extraerse físicamente de la mezcla de reacción.

- 5 Por "extracción física" se entiende que el hidrógeno se elimina de la mezcla de reacción en forma física, preferentemente, selectiva.

Se prefiere que la extracción física del hidrógeno de la mezcla de reacción, extrayendo el hidrógeno de la mezcla de reacción a través de una membrana permeable al hidrógeno, preferentemente, selectiva al hidrógeno, preferentemente, realizando una difusión del hidrógeno fuera de la mezcla de reacción. La difusión del hidrógeno es, a su vez, iniciada preferentemente por la gradiente de concentración entre los sistemas de reacción (lado de retentato), creando hidrógeno, preferentemente, a través de la reacción de bencol con amoníaco, y el espacio del otro lado de la membrana (lado de permeato). El hidrógeno difundido en el lado del permeato puede ser reducido, es decir, eliminado, preferentemente, mediante transporte, por ejemplo, con un flujo de gas o baja presión, y/o por reacción química, por ejemplo, por reducción del compuesto orgánico en la fase gaseosa, por ejemplo, de bencol en ciclohexano o formando agua, preferentemente, en un gas que contiene oxígeno, como por ejemplo, aire, preferentemente, por reacción catalizada con oxígeno y/o aire. De esta manera la gradiente de concentración entre el lado de retentato y el lado de permeato, que acciona la difusión, es mantenida o incrementada.

Preferentemente, la membrana permeable al hidrógeno puede ser parte de un reactor y, por ejemplo, dividir al menos en parte la cámara de reacción en la cual se convierte, preferentemente, bencol con amoníaco. Preferentemente, con ello se puede llevar a cabo el procedimiento acorde a la invención de modo que la aminación, preferentemente, la conversión de bencol con amoníaco, se lleve a cabo en un reactor de membrana con una separación de hidrógeno integrada, a través de una membrana permeable al hidrógeno.

Preferentemente, la membrana presenta una permeabilidad para el hidrógeno de más de $10 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \times \text{h} \times \text{bar})$, especialmente, de $> 50 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \times \text{h} \times \text{bar})$, en donde en teoría $n=0,5$ y en la realidad es, entre 0,5 y 0,6, con ello, preferentemente, n es entre 0,5 y 0,6, sobre todo, $n = 0,5$. La permeabilidad (P) puede ser calculada a partir del flujo de hidrógeno (en $\text{m}^3 / (\text{m}^2, \text{h})$) y las presiones parciales de hidrógeno:

$$P = \frac{\text{Flujo de hidrógeno}}{P''_{\text{retentato}} - P''_{\text{permeato}}}$$

La membrana es, preferentemente, lo más selectiva posible al hidrógeno. Es decir, la membrana preferentemente es hermética, o sea, presenta una selectividad al $\text{H}_2 / \text{N}_2 > 1000$. Utilizando dichas membranas se asegura que sólo una cantidad reducida del educto (hidrocarburo, amoníaco) y/o del producto (especialmente, anilina) accedan al lado del permeato de la membrana. Para las membranas preferentemente de aleación con Pd y Pd, los eductos e hidrocarburos no pueden difundirse a través de la membrana.

La membrana presenta, preferentemente, un espesor de entre $0,1 \mu\text{m}$ y $25 \mu\text{m}$, de modo especialmente preferido, entre $0,5 \mu\text{m}$ y $10 \mu\text{m}$, sobre todo, entre $1 \mu\text{m}$ y $5 \mu\text{m}$.

La membrana puede estar constituida en forma autoportante, debido a los costos materiales generalmente elevados, puede ser ventajoso fijar la membrana sobre una capa de soporte cerámica y/o metálica (membrana "composite" o compuesta). Esto brinda la ventaja de que la membrana se estabiliza y además se hacen posibles espesores de vana menores. Las membranas habituales pueden ser adquiridas, por ejemplo, en NGK en Japón o en Johnson Matthey.

Como membranas adecuadas se puede pensar, por ejemplo, en membranas mesoporosas inorgánicas, membranas microporosas inorgánicas, membranas poliméricas, membranas sobre la base de metales del cuarto o quinto subgrupo, revestidas de paladio, membranas metálicas nanocrystalinas, membranas de conducción mixta y preferentemente, membranas sobre la base de paladio o aleaciones de paladio.

Las membranas inorgánicas mesoporosas son, por ejemplo, aquellas con un tamaño de poros inferior a 50 nm , por ejemplo, sobre la base de Al_2O_3 .

Las membranas inorgánicas microporosas son, por ejemplo, aquellas con un tamaño de poros inferior a 2 nm , por ejemplo, sobre la base de cribas moleculares cerámicas o de carbono. Como membranas de criba molecular cerámicas se pueden utilizar aquellas zeolíticas, por ejemplo, del tipo MFI (ZSM-5 o silicalita), portadas

eventualmente sobre Al_2O_3 , y amorfas, por ejemplo, aquellas de SiO_2 . Las membranas de criba molecular de carbono se pueden obtener por carbonización de polímeros orgánicos, por ejemplo, poliimida.

Las membranas poliméricas son membranas "composite" de una capa polimérica hermética de selectividad al hidrógeno sobre un portador inorgánico.

- 5 Como membranas sobre la base de metales del subgrupo 4 y/o 5, revestidas de paladio, se pueden utilizar, por ejemplo, aquellas en las que, sobre un portador no poroso sobre la base de un metal no noble, preferentemente, vanadio, niobio y/o tantalio, se hallan una o, preferentemente, dos capas de paladio o aleaciones de paladio.

Se puede pensar también en membranas de TiN, capas metálicas nanocristalinas, por ejemplo, platino o rutenio sobre Al_2O_3 o membranas amorfas.

- 10 Además son adecuadas las membranas de conducción mixta con una conductividad electrónica y también iónica.

- Se prefieren, sin embargo, las membranas basadas en paladio o aleaciones de paladio. Como aleaciones pueden utilizarse, especialmente, aquellas de paladio con plata y/o cobre. A su vez, se prefieren especialmente las membranas sobre la base de una aleación que contiene paladio y con entre 23 % en peso y 25 % en peso de plata, en relación al peso total de la aleación. La aleación contiene, a su vez, de modo especialmente preferido, entre 75 % en peso y 77 % en peso de paladio, en relación al peso total de la aleación. A su vez, se prefieren especialmente las membranas sobre la base de una aleación que contiene paladio y con entre 34 % en peso y 46 % en peso de cobre, en relación al peso total de la aleación. La aleación contiene, a su vez, de modo especialmente preferido, entre 54 % en peso y 66 % en peso de paladio, en relación al peso total de la aleación. Las membranas de paladio o de aleación de paladio pueden ser dotadas, además, con metales de tierras raras, por ejemplo, gadolinio. A su vez, las membranas de paladio o aleación de paladio pueden contener otros metales usuales en cantidades habituales, que no restringen o al menos no restringen de manera considerable la permeabilidad y la selectividad del hidrógeno. También dichas membranas preferidas pueden disponerse sobre estructuras de base porosas que fijan y estabilizan la membrana en sí. La estructura porosa puede estar basada, por ejemplo, en cerámica, metal o un polímero orgánico, por ejemplo, TiO_2 y/o Al_2O_3 . La obtención de la membrana metálica, preferentemente hermética (preferentemente, paladio o una aleación de paladio) sobre un portador poroso es conocida y puede llevarse a cabo por aplicación galvánica, pulverización catódica o CVD (Chemical Vapor Deposition o deposición química en fase vapor) o, preferentemente, a través del revestimiento conocido, químico en húmedo, sin corriente.

- Como ya ha sido mencionado, la membrana separa el lado del retentato (lado de reacción) del lado del permeato, en donde el hidrógeno obtenido en el lado del retentato accede a través de la membrana al lado del permeato, en donde el hidrógeno es eliminado por reacción, preferentemente, con oxígeno o un flujo que contiene oxígeno, por ejemplo, aire, preferentemente, en presencia de catalizadores, y/o transporte de sustancia, sobre todo, mediante un flujo de gas ("gas sweep" o gas de lavado). La eliminación selectiva del hidrógeno en el lado del permeato posibilita una reducción notable de la presión parcial del hidrógeno en el lado del retentato de la membrana (= lado de reacción) y posibilita la obtención de las conversiones elevadas de bencol deseadas (>5 mol %, >10 mol %, >20 mol % en relación a la cantidad de bencol agregada) con una mayor selectividad de anilina (>95 %, >98 %, >99 %, selectividad de anilina: mol anilina/ suma de todos los productos obtenidos en mol (=conversión de bencol)).

Tras la aminación se puede llevar a cabo el aislamiento del producto deseado según un procedimiento conocido por el especialista.

Ejemplo 1: Obtención del catalizador de aminación (i)

- 40 La obtención del catalizador se lleva a cabo acorde a la memoria DE-A 44 28 004:

- Una solución acuosa de nitrato de níquel, nitrato de cobre y acetato de circonio, con 4,48 % en peso de Ni (calculado como NiO), 1,52 % en peso de Cu (calculado como CuO) y 2,28 % en peso de Zr (calculado como ZrO_2), se precipita al mismo tiempo en un recipiente agitador con un flujo constante con una solución acuosa al 20 % de carbonato de sodio a una temperatura de 70 °C, de modo que con un electrodo de cristal se mantiene el valor del pH medido en 7,0. La suspensión obtenida se filtra y la torta de filtrado se lava con agua desmineralizada, hasta que la conductividad eléctrica del material filtrado alcanza aproximadamente los 20 PS. Luego a la torta de filtrado húmeda se incorpora mucho heptamolibdato de amonio, de modo que se obtiene luego la mezcla de óxido indicada a continuación. Posteriormente la torta de filtrado es secada a una temperatura de 150 °C en un armario de secado o en un secador por rociado. La mezcla de hidróxido y carbonato obtenida se temple ahora a una temperatura de 430 a 460 °C durante un periodo de tiempo de 4 horas. La especie oxidada obtenida presenta la siguiente composición: 50 % en peso de NiO, 17 % en peso de CuO, 1,5 % en peso de MoO_3 y 31,5 % en peso de ZrO_2 . La reducción se lleva a cabo a 290 °C, en donde la tasa de calentamiento es de 3 °C/minuto. Primero se redujo 50 minutos con un 10 % de H_2 en N_2 , posteriormente, 20 minutos con 25 % de H_2 en N_2 , luego 10 minutos con 50 % de H_2 en N_2 , luego, 10 minutos con 75 % de H_2 en N_2 y finalmente, 3 horas con 100% de H_2 . En el caso de las indicaciones en % se trata

de % en volumen. La pasivación de la especie oxídica reducida se lleva a cabo en aire enrarecido (aire en N₂ con una proporción de O₂ de, como máximo, 5 % en volumen).

Ejemplo 2: Obtención del catalizador de aminación (i)

- 5 Se obtiene una solución de 132 mL de agua, 27,84g de Ni(NO₃)₂ * 6H₂O, 61,68g de Cu(NO₃)₂*2.H₂O y 3,52 g de AgNO₃. 200 g del material portante ZrO₂ se impregna de la mitad de la solución de impregnación y posteriormente se seca a 120 °C durante 12 h al aire. Luego el catalizador es impregnado con el resto de la solución y se seca a 120 °C durante 12 h al aire. Posteriormente se calienta el catalizador durante 4 h a 400 °C. El catalizador obtenido contiene 7,3 % en peso de Cu, 2,4 % en peso de Ni y 0,98 % en peso de Ag.

Ejemplo 3: Obtención de un catalizador de oxidación (ii)

- 10 Pt impregnado sobre Al₂O₃

- 15 Nitrato de Pt (la cantidad de nitrato de Pt se obtiene a partir de la composición del sistema catalizador obtenido) se disolvió en agua destilada, obteniendo una solución acuosa al 2 % en peso. Un material portante de Al₂O₃ es impregnado con dicha solución. Tras el secado a 120 °C y la calcinación durante 4 horas a 450 °C se obtiene un sistema catalizador con 0,001 - 0,1 % en peso de Pt, en donde Pt y el material portante juntos dan un 100 % en peso.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Procedimiento para la aminación de hidrocarburos con amoníaco en presencia de un catalizador (i), que cataliza la aminación, en donde los hidrocarburos pueden ser cualquier tipo de hidrocarburos, como hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos cicloalifáticos, sustituidos indistintamente y que pueden presentar dentro de su cadena o anillo o anillos heteroátomos y enlaces dobles o triples, **caracterizado porque** en una primera cámara de reacción se convierten los hidrocarburos con amoníaco en presencia del catalizador (i), luego se agrega el oxidante a la mezcla de reacción y en una cámara de reacción posterior se convierte el oxidante con el hidrógeno obtenido en la aminación, en presencia del catalizador (ii), que cataliza dicha conversión con hidrógeno, en donde durante o tras la oxidación de hidrógeno se convierte el hidrocarburo con amoníaco en presencia del catalizador (i).
- 10 **2.** Procedimiento acorde a la reivindicación 1, **caracterizado porque** los catalizadores (i) y (ii) se encuentran en lechos respectivamente separados, el oxidante es agregado a la mezcla de reacción antes de un lecho de catalización con el catalizador (ii) y al lecho con el catalizador (ii) le sigue un lecho con el catalizador (i).
- 15 **3.** Procedimiento acorde a la reivindicación 1, **caracterizado porque** como catalizador (i) se utilizan los compuestos que contienen Ni, Co, Fe, Cu o combinaciones de dichos elementos.
- 20 **4.** Procedimiento acorde a la reivindicación 1, **caracterizado porque** como catalizador (i) se utilizan compuestos que contienen Ni-Cu-X, Fe-Cu-X y/o Co-Cu-X, en donde X es Ag o Mo.
- 25 **5.** Procedimiento acorde a la reivindicación 1, **caracterizado porque** como catalizador (ii) se utilizan compuestos que contienen Pt y/o Pd y Ag.
- 30 **6.** Procedimiento acorde a la reivindicación 1 o 4, **caracterizado porque** en el catalizador (i) el porcentaje en peso de los elementos Ni, Co y Fe juntos son entre el 0,1 % en peso y 75 % en peso, y el porcentaje en peso de Cu es de entre 0,1 % en peso y 75 % en peso, respectivamente, en relación al peso total del catalizador (i).
- 35 **7.** Procedimiento acorde a la reivindicación 4, **caracterizado porque** el porcentaje en peso del elemento de dotación X en relación al peso total del catalizador (i) es de entre 0,01 % en peso y 8 % en peso, en relación al peso total del catalizador (i).
- 40 **8.** Procedimiento acorde a la reivindicación 5, **caracterizado porque** en el catalizador (ii) el porcentaje en peso de Pt es de entre 0,0001 % en peso y 1 % en peso en relación al peso total del catalizador (ii).
- 45 **9.** Procedimiento acorde a la reivindicación 1, **caracterizado porque** el lecho de catalización que contiene los catalizadores (i) y (ii) es cargado con 0,1 a 5 kg de hidrocarburos por litro de lecho de canalización y por hora.
- 50 **10.** Procedimiento acorde a la reivindicación 1, **caracterizado porque** la aminación se lleva a cabo de manera continua.
- 55 **11.** Procedimiento acorde a la reivindicación 1, **caracterizado porque** la afinación se lleva a cabo a temperaturas de entre 200 y 800°C.
- 60 **12.** Procedimiento acorde a la reivindicación 1, **caracterizado porque** la aminación se lleva a cabo a presiones de entre 1 y 900 bar.
- 65 **13.** Procedimiento acorde a la reivindicación 1, **caracterizado porque** se elimina adicionalmente en forma física el hidrógeno de la mezcla de reacción.
- 70 **14.** Procedimiento acorde a la reivindicación 13, **caracterizado porque** la aminación se lleva a cabo en un reactor de membrana con separación de agua integrada a través de una membrana permeable al hidrógeno.