(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 790 750**

(51) Int. CI.:

C07C 209/02 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
C07C 211/46 (2006.01)
B01J 29/84 (2006.01)
B01J 29/83 (2006.01)
B01J 37/18 (2006.01)
B01J 37/14 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.02.2016 PCT/EP2016/053743**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **06.10.2016 WO16155948**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.02.2016 E 16707020 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020 EP 3277423**

(54) Título: **Aminación directa de hidrocarburos**

(30) Prioridad:

02.04.2015 EP 15162425

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.10.2020

(73) Titular/es:

HUNTSMAN INTERNATIONAL LLC (100.0%)
500 Huntsman Way
Salt Lake City, UT 84108, US

(72) Inventor/es:

CORMA CANOS, AVELINO y
CONCEPCION HEYDORN, PATRICIA

(74) Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

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

DESCRIPCIÓN

Aminación directa de hidrocarburos

La invención se refiere a un procedimiento para la aminación directa de hidrocarburos que pueden estar sustituidos, preferentemente hidrocarburos aromáticos que pueden estar sustituidos usando amoníaco para aminación en presencia de un catalizador que cataliza la aminación, y se define por las reivindicaciones. Más en particular, la invención se refiere a la aminación directa de benceno para preparar anilina.

La anilina se fabrica actualmente usando dos etapas de fabricación separadas, a saber, nitración de benceno en nitrobenceno seguida de hidrogenación en anilina. Aunque ambas reacciones se llevan a cabo eficazmente en los procedimientos comerciales actuales, todavía se obtendrán importantes beneficios de capital y coste variable si el benceno se puede convertir en anilina en una sola etapa del procedimiento. La aminación directa de hidrocarburos tales como el benceno por medio de catalizadores también es conocida en la técnica. Dichos procedimientos se describen, por ejemplo, en el documento DE19634110 donde se usa un catalizador de óxido metálico reducible en presencia de un oxidante para formar anilina a partir de benceno. También se describe el uso de catalorreactantes para la aminación directa de benceno con amoníaco. Por ejemplo, el documento US 2009/0292144 describe la reactividad de un catalizador mixto de óxido metálico para la aminación directa de benceno, donde el catalizador se preparó mediante técnicas de coprecipitación e incluye Ni, Cu, Zr, Mo como óxidos metálicos. Los catalorreactantes, en primer lugar, consumen el hidrógeno generado por la reacción de aminación y llevan el equilibrio de la reacción hacia el producto. El catalizador se regenera a continuación en una etapa separada.

Los procedimientos descritos en la técnica anterior proporcionan aminación directa donde la selectividad y el rendimiento en el espacio-tiempo son bajos. Además, los catalizadores usados para la aminación directa se deben activar a altas temperaturas, lo que afecta negativamente a la reacción requerida y estimula la descomposición del amoníaco en nitrógeno e hidrógeno. Esta reacción secundaria altera negativamente el equilibrio de la reacción y reduce drásticamente el rendimiento de anilina.

Por lo tanto, un objetivo es proporcionar un procedimiento para la aminación directa de hidrocarburos que pueden estar sustituidos, donde la selectividad para generar el hidrocarburo aminado es alta, mientras que al mismo tiempo se logra un alto rendimiento en el espacio-tiempo. Además, un objetivo es que la descomposición del amoníaco usado en la aminación directa se limite al mínimo, o que el amoníaco no se descomponga en absoluto.

Estos objetivos, entre otros, se cumplen, al menos parcialmente, mediante un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones. En particular, estos objetivos se cumplen mediante un procedimiento para preparar hidrocarburos aromáticos aminados que pueden estar sustituidos, que comprende las etapas de hacer reaccionar un hidrocarburo aromático con amoníaco en presencia de un catalizador que tiene una estructura microporosa cristalina, en el que el catalizador comprende un tamiz molecular de aluminofosfato de vanadio (VAPO), que está impregnado con níquel y cobre y que se reduce con hidrógeno molecular y/o tamiz molecular de aluminofosfato (AlPO), que está impregnado con níquel y cobre y que se trata por reducción o calcinación, y en el que el hidrocarburo aromático puede estar sustituido. Se ha descubierto que estos catalizadores potencian el funcionamiento de la aminación. Estos catalizadores pueden aminar hidrocarburos en presencia de amoníaco, en los que la selectividad de la reacción es alta y el rendimiento en el espacio-tiempo de los hidrocarburos aminados que se logra es alto. Además, estos catalizadores no provocan la descomposición de amoníaco en hidrógeno y nitrógeno como reacción secundaria. Además, se ha descubierto que especialmente VAPO proporciona un rendimiento alto de anilina cuando el benceno se amina con amoníaco. Además, el catalizador se puede regenerar varias veces y no se produce descomposición de amoníaco durante la reacción de aminación.

De acuerdo con la presente invención, un catalizador que tiene una estructura microporosa cristalina, significa que es posible proporcionar un patrón de difracción de rayos X del catalizador y que el catalizador tiene poros que son más pequeños que 20 Å.

Un catalizador de tamiz molecular es, en general, un catalizador con una estructura microporosa compuesta de aluminosilicato cristalino y pertenece a una clase de materiales conocidos como zeolitas. También existen catalizadores de tamiz molecular sin zeolita y comprenden los aluminofosfatos y aluminosilicatofosfatos cristalinos. Los catalizadores de tamiz molecular usados en el procedimiento de acuerdo con la presente invención son aluminofosfatos cristalinos (AlPO) y aluminofosfatos que están sustituidos con vanadio (VAPO). El catalizador de tamiz molecular también puede incluir otros componentes tales como aglutinantes, rellenos, como arcilla y, opcionalmente, otros agentes catalíticamente activos tales como óxidos de metales de tierras raras, óxidos de metales de transición o componentes de metales nobles.

De acuerdo con la presente invención, con selectividad se entiende la cantidad de hidrocarburos que se convierten en los hidrocarburos aminados deseados por parte de los hidrocarburos totales que han reaccionado. Como ejemplo, en caso de que el hidrocarburo sea benceno, selectividad significa la cantidad de benceno que se

convierte en anilina por la cantidad total de benceno que ha reaccionado. Cuando el número es mayor, la selectividad es mejor. Cuando la selectividad es baja, esto significa que se forman más productos secundarios. Los productos secundarios típicos en la conversión de benceno en anilina en presencia de amoníaco son tolueno, benzonitrilo, bifenilo y carbazol.

Sin limitación a teoría alguna, se cree que las especies de vanadio en una aminación de benceno pueden activar el amoníaco incrementando la electrofilia de modo que sea posible un ataque nucleófilo del benceno. El oxígeno estructural adicional en el catalizador sólido puede oxidar el hidrógeno producido en agua. De esta manera, el equilibrio de la reacción se desplaza hacia el lado del producto.

El catalizador de tamiz molecular usado en el procedimiento de acuerdo con la invención está impregnado con níquel y cobre. Más preferentemente, el catalizador de tamiz molecular está impregnado con óxidos de níquel y/u óxidos de cobre. Lo más preferentemente, los catalizadores están impregnados con óxido de níquel y óxido de cobre. Cuando los catalizadores de A1PO y VAPO están impregnados con óxidos de níquel y cobre, el rendimiento de los hidrocarburos convertidos es incluso mayor que cuando no se usan óxidos de níquel o cobre o cuando se usa solo níquel o solo cobre. También la selectividad de la reacción es mucho mayor. Preferentemente, el contenido de níquel está entre un 1 y un 30 % en peso, más preferentemente entre un 1 y un 10 % en peso en comparación con el peso total del catalizador. Preferentemente, el contenido de cobre está entre un 1 y un 30 % en peso, más preferentemente entre un 1 y un 10 % en peso en comparación con el peso total del catalizador. Un ejemplo de un catalizador adecuado es un soporte de VAPO o un soporte de A1PO que está impregnado con un 7,7 % en peso de níquel y un 3,8 % en peso de cobre.

En otro modo de realización, el catalizador de tamiz molecular usado en el procedimiento de acuerdo con la invención se trata adicionalmente. Este tratamiento es calcinación o reducción. La calcinación se puede realizar usando, por ejemplo, aire u oxígeno. La reducción se puede producir usando, por ejemplo, hidrógeno molecular, hidracina, sales de borohidruro (por ejemplo, $LiBH_4$, $NaBH_4$) o amoníaco.

El catalizador se reduce en presencia de hidrógeno molecular. Preferentemente, el catalizador se activa por medio de reducción *in situ* en el reactor. La reducción con hidrógeno se produce preferentemente a una temperatura entre 100 °C y 300 °C, más preferentemente entre 150 °C y 250 °C, lo más preferentemente a aproximadamente 200 °C. La reducción se realiza preferentemente durante entre 40 y 150 minutos, preferentemente entre 60 y 90 minutos, más preferentemente alrededor de 80 minutos. Se ha descubierto que un tiempo de reducción de 80 minutos puede dar lugar a un rendimiento incrementado. La reducción con hidrógeno reduce los metales en el catalizador.

En otro modo de realización, el catalizador se calcina con aire, preferentemente a una temperatura entre 300 y 800 °C, más preferentemente entre 400 y 600 °C, incluso más preferentemente a alrededor de 500 °C. La calcinación con aire se realiza preferentemente durante entre 40 y 150 minutos, preferentemente entre 50 y 80 minutos, más preferentemente alrededor de 60 minutos. La calcinación con oxígeno oxida los metales en el catalizador.

Cuando el catalizador comprende VAPO, el catalizador se reduce con hidrógeno molecular. Esto proporciona muy buenos resultados en la selectividad y el rendimiento.

Los catalizadores de VAPO y A1PO que se pueden usar en el procedimiento de la invención tienen una estructura microporosa. Preferentemente, la estructura microporosa se define por el código de tipo estructural proporcionado por la Asociación Internacional de Zeolitas seleccionado del grupo que consiste en AFI, AEL, ATO, AEI, AET, AFN, AFO, AFT, ATV, CHA, ERI, LEV, SOD y VFI. Los catalizadores más preferentes para la invención son los que tienen un código de tipo estructural de AFI, AEL o ATO. Estos corresponden a AlPO-5, AlPO-11 y AlPO-31, respectivamente, para los catalizadores de A1PO, y VAPO-5, VAPO-11 y VAPO-31, respectivamente, para los catalizadores de VAPO.

Los hidrocarburos aromáticos pueden estar sustituidos. Los hidrocarburos aromáticos sustituidos pueden tener uno, dos, tres o más sustituyentes, que pueden ser iguales o diferentes, cada uno reemplazando un átomo de hidrógeno. Los sustituyentes son halógeno (por ejemplo, F, CI, Br y I), hidroxilo, hidroxilo protegido, amino, amino protegido, carboxilo, carboxilo protegido, ciano, metilsulfonilamino, alcoxi, aciloxi, nitro y haloalquilo inferior. El término "sustituido" usado en el presente documento se refiere a restos que tienen uno, dos, tres o más sustituyentes, que pueden ser iguales o diferentes, cada uno reemplazando un átomo de hidrógeno. Los ejemplos de sustituyentes incluyen, pero no se limitan a, halógeno (por ejemplo, F, CI, Br y I), hidroxilo, hidroxilo protegido, amino, amino protegido, carboxilo, carboxilo protegido, ciano, metilsulfonilamino, alcoxi, alquilo, arilo, aralquilo, aciloxi, nitro y haloalquilo inferior. Ejemplos de hidrocarburos aromáticos que pueden estar sustituidos son benceno, bifenilo, naftaleno, antraceno, criseno, fenantreno, pireno, indeno, bencenos alquilados tales como tolueno, o-, m-, p-xileno, etilbenceno, o-, m-, p-dietilbenceno, propilbenceno, cumeno, mesitileno, hidroxibencenos tales como fenol, o-, m-, p-cresol, xilenoles; alcoxibencenos, tales como anisol, etoxibenceno, propoxibenceno; aromáticos halogenados tales como fluorobenceno; aromáticos alquilados halogenados tales como trifluorometilbenceno; aromáticos que contienen nitrógeno tales como nitrobenceno, benzonitrilo, tolunitrilo,

piridina, picolina, quinolona, isoquinolina, quinaldina, anilina y aminoaromáticos N-, N,N-alquilados tales como metilanilina, dimetilanilina, o-, m-, p-toluidina. Los productos obtenidos son las arilaminas o heteroarilaminas aminadas correspondientes. Un hidrocarburo aromático especialmente preferente es benceno que se puede convertir en anilina de acuerdo con el procedimiento de la invención. La anilina se puede usar, por ejemplo, para la producción de isocianatos, tintes y productos químicos del procesamiento del caucho.

En un modo de realización, la aminación se produce a una temperatura entre 400 y 700 °C, preferentemente entre 400 y 500 °C, lo más preferentemente a una temperatura de alrededor de 450 °C. Preferentemente, la aminación se produce a una presión entre 50 y 150 bares, preferentemente a una presión entre 70 y 100 bares, más preferentemente a aproximadamente 80 bares al comienzo de la reacción. En estas condiciones, se puede obtener un mayor rendimiento del compuesto aromático sustituido con amina formado. Durante la aminación, la presión puede variar y puede estar 0 y 20 bares más o menos que al comienzo de la aminación. Típicamente, la presión puede variar con 10 bares más o menos que la presión al comienzo de la reacción.

Preferentemente, el procedimiento de aminación se realiza en un procedimiento discontinuo, preferentemente en un procedimiento continuo. Los reactores adecuados son reactores de depósito agitado y reactores tubulares.

La cantidad relativa de hidrocarburo aromático y amoníaco depende de la reacción de aminación que se lleve a cabo. En general, se usan cantidades estequiométricas del hidrocarburo y el amoníaco. Pero para desplazar el equilibrio hacia el lado del producto, es preferente usar un reactante en exceso estequiométrico en el procedimiento de aminación directa. Se da preferencia al empleo de amoníaco en exceso estequiométrico.

El hidrocarburo y el amoníaco se pueden introducir en el reactor en forma gaseosa o líquida. La fase preferente depende de la condición de reacción usada y de los reactantes empleados. En la preparación de anilina sintetizada a partir de benceno y amoníaco, ambos reactantes se insertan preferentemente como un líquido en el reactor. Dentro del reactor, el amoníaco y el benceno son gaseosos y/o forman una mezcla supercrítica.

En un modo de realización, la aminación se produce a una velocidad espacial por hora en peso de entre 0,5 y 1,5 h^{-1}, preferentemente entre 0,6 y 1,0 h^{-1}, más preferentemente de alrededor de 0,8 h^{-1}. La velocidad espacial por hora en peso (WHSV) es el caudal del hidrocarburo aromático (en gramos/hora) por masa de catalizador (en gramos) usada. Se ha descubierto que a dicha WHSV el rendimiento del producto aminado incrementa en comparación con una WHSV que es mayor que el intervalo preferente.

Las características, rasgos característicos y ventajas anteriores de la presente invención pueden llegar a ser evidentes a partir de los siguientes ejemplos que ilustran a modo de ejemplo los principios de la invención, sin limitar el alcance de la invención.

La presente invención se describe con respecto a modos de realización particulares.

Se debe apreciar que la expresión "que comprende", usada en las reivindicaciones, no se debe interpretar restringida a los medios enumerados después de esta; no excluye otros elementos o etapas. Por tanto, se debe interpretar que especifica la presencia de los rasgos característicos, etapas o componentes indicados como se menciona, pero no excluye la presencia o adición de uno o más de otros rasgos característicos, etapas o componentes, o grupos de los mismos. Por tanto, el alcance de la expresión "un dispositivo que comprende los medios A y B" no se debe limitar a los dispositivos que consisten únicamente en los componentes A y B. Significa que, con respecto a la presente invención, los únicos componentes relevantes del dispositivo son A y B.

A lo largo de la presente memoria descriptiva, se hace referencia a "un modo de realización". Dichas referencias indican que un rasgo característico particular, descrito en relación con el modo de realización, está incluido en al menos un modo de realización de la presente invención. Por tanto, las apariciones de la frase "en un modo de realización" en diversos lugares a lo largo de la presente memoria descriptiva no todas se refieren necesariamente al mismo modo de realización, aunque podrían hacerlo. Además, los rasgos característicos o características particulares se pueden combinar de cualquier manera adecuada en uno o más modos de realización, como sería evidente para un experto en la técnica.

Ejemplos

Configuración del reactor y procedimiento experimental

Un reactor tubular (longitud = 31 cm, diámetro interno = 0,43 cm) se carga con 600 mg de catalizador en el centro del tubo (tamaño de partícula entre 0,2-0,6 mm) y el espacio restante se llena con carborundo. El lecho catalítico tiene una longitud de 6,9 cm. Los catalizadores se han activado "*in situ*" antes de la reacción catalítica de aminación. La activación del catalizador se ha realizado bajo un flujo de aire (190 ml/min) a 500 °C durante 30, 60 o 120 min (ejemplos 1, 2, 4, 6 y 9) o bajo un flujo de hidrógeno (100 % de H_2, a 60 ml/min) a 450 °C durante 90 min (ejemplos 3 y 5) o a 200 °C durante 60 u 80 min (ejemplos 7, 8, 10). Después de eso, el reactor se purga con nitrógeno durante 30 minutos y la temperatura se lleva hasta 450 °C. A continuación, se introduce

amoníaco en el reactor por medio de una bomba de jeringa hasta alcanzar una presión interna de 80 bares (± 10 bares) que fluctúan durante la reacción). Después de equilibrar la presión, la reacción se inicia con un flujo de 1,61 ml/h de amoníaco (9,2 equiv., Linde 99,98 %) y 0,565 ml/h de benceno (1,0 equiv., Aldrich 99,9 %) añadidos de forma continua al sistema. La reacción se desarrolla 140 o 300 minutos. Para cada muestra, el efluente del reactor se recoge en metanol durante 3 minutos a -2 °C usando dodecano como patrón externo de GC. A continuación, la muestra se analiza por cromatografía de gases (VARIAN CP3800 con detector FID, columna HP5 de 30 m).

Síntesis de los catalizadores de VAPO

El soporte de VAPO-5 se prepara de acuerdo con la literatura (P.Concepción, J.M. Lopez Nieto, J. Peres-Pariente J. Mol. Catal. A: Chem. 97 (1995) 173). En detalle, se agitaron 13 g de ácido ortofosfórico (Aldrich, 85 % en peso), 30 g de H_2O miliQ y 6,7 g de pseudoboehmita (CATAPAL 70 % en peso de Al_2O_3) conjuntamente durante 2 h. Se añadieron lentamente 7,5 g de trietilamina (Aldrich 99 % en peso) con agitación y se mantuvieron durante otras 2 h con agitación (solución A). En un recipiente separado, se mezclaron 2,5 g de trietilamina, 10 g de H_2O miliQ y 1,2 g de V_2O_5 (Aldrich, 99,6 % en peso) con agitación a 40 °C durante ~1 h hasta la disolución completa de la sal de vanadio (solución B). La solución B se añadió lentamente a la solución A y se mantuvo durante otras 2 h con agitación. En este punto, se obtiene un gel homogéneo con un pH de ~5,6. El gel se introduce en autoclaves de acero inoxidable con revestimiento de PTFE de 60 ml y se calienta a 200 °C durante 16 h. Posteriormente, los autoclaves se enfriaron en agua fría, se centrifugaron a 10 000 rpm, se lavaron y se secaron a 80 °C. El sólido se calcina en aire a 550 °C durante 8 h en aire. Para alcanzar la temperatura de calcinación, el material se calienta a 2 °C/min. La carga de vanadio en el VAPO-5 preparado es de un 0,5 % en peso. Después de esto, se aplican técnicas de impregnación húmeda para introducir el níquel y/o cobre en el catalizador. Se usó un 7 % en peso de carga de níquel en las muestras de VAPO-Ni (ejemplos 4 y 5 en la tabla 1), en detalle, se disolvieron 296 mg ($Ni(OAc)_2(H_2O)_4$) (Panreac, 95 % en peso) en 5 ml de agua a través de calentamiento ligeramente a 40 °C para preparar una solución salina. La solución se añadió gota a gota con agitación sobre 1 g de VAPO-5. El sólido final se secó a 100 °C durante 12 h, seguido de calcinación con aire a 500 °C/min durante 8 h con una tasa de calentamiento de 2 °C/min. En las muestras de VAPO-Ni,Cu (ejemplos 6 a 8 en la tabla 1) se usó un 7 % en peso de níquel y un 3,5 % en peso de cobre. En detalle, se disolvieron (296 mg, 1,19 mmol) ($Ni(OAc)_2(H_2O)_4$) (Panreac, 95 %) y (128 mg, 0,28 mmol) $Cu(NO_3)_4(H_2O)_5$ (Aldrich 98 %) en 1,5 ml de agua a través de calentamiento ligeramente a 40 °C para preparar una solución salina. A continuación, la solución salina se usa adicionalmente para la impregnación de la muestra de VAPO. Posteriormente, el material impregnado se seca durante la noche a 100 °C seguido de calcinación al aire a 500 °C/min durante 8 h con una tasa de calentamiento de 2 °C/min. La posterior calcinación se realiza "*in situ*" en el reactor de flujo de acuerdo con las condiciones establecidas en la tabla con una tasa de calentamiento de 2 °C/min.

Síntesis del catalizador de ALPO

El ALPO-5 se preparó de acuerdo con la siguiente receta: se agitaron 13 g de ácido ortofosfórico (Aldrich, 85 % en peso), 40 g de H_2O miliQ y 6,7 g de pseudoboehmita (CATAPAL 70 % en peso de Al_2O_3) conjuntamente durante 2 h. Después de eso, se añadieron lentamente 10 g de trietilamina (Aldrich 99 % en peso) con agitación y se mantuvieron durante otras 2 h con agitación. El gel se introduce en autoclaves de acero inoxidable con revestimiento de PTFE de 60 ml y se calienta a 200 °C durante 16 h. Después de esto, los autoclaves se enfriaron en agua fría, se centrifugaron a 10 000 rpm, se lavaron y se secaron a 80 °C. El sólido se calcina en aire a 550 °C durante 8 h en aire con una tasa de calentamiento de 2 °C/min. Después de esto, se aplican técnicas de impregnación húmeda para introducir el níquel y el cobre sobre la muestra de ALPO-5. El procedimiento sintético es el mismo que el descrito anteriormente en las muestras de VAPO-5-NiCu usando, en lugar de VAPO-5, ALPO-5.

Ejemplo comparativo 1

El catalizador se preparó mediante técnicas de coprecipitación e incluye Ni, Cu, Zr y Mo como óxidos metálicos. El catalizador se sintetizó de acuerdo con el ejemplo 1 del documento US 2009/0292144 A1. La reacción de aminación de benceno se produjo en la configuración de reacción descrita anteriormente. A 350 °C y 80 bares no se formó anilina. Sin embargo, incrementando la temperatura de reacción hasta 450 °C se obtuvo un rendimiento promedio de un 0,43 % (véase el ejemplo 1 en la tabla 1). Los productos secundarios que se forman son tolueno, benzonitrilo, bifenilo y carbazol.

Ejemplos comparativos 2-5

El VAPO-5 preparado como se describe anteriormente se usó en la configuración de reacción y procedimiento como se describen anteriormente.

La reacción de aminación se produjo como se describe anteriormente en el procedimiento experimental de la patente. El VAPO-5 mostró actividad de aminación directa de benceno y se formó anilina (véase el ejemplo 2-5 en la tabla 1). La activación del catalizador *in situ* en el reactor con aire o hidrógeno no cambió los resultados.

Además, se usó VAPO-5 impregnado con níquel (preparado como se describe anteriormente) para aminar benceno en la configuración de reacción como se describe anteriormente. La reacción se produjo como se describe anteriormente en el procedimiento experimental de la patente.

Se descubrió que introduciendo níquel en VAPO, el rendimiento máximo no cambiaba, pero el rendimiento promedio incrementaba (véase el ejemplo 4 de la tabla 1).

Ejemplos 6-8 de acuerdo con la invención

El Ni,Cu-VAPO-5 preparado como se describe anteriormente se usó en la configuración de reacción y procedimiento como se describen anteriormente.

Se descubre que por impregnación de VAPO-5 con Ni y Cu, la actividad del catalizador incrementaba, especialmente cuando el catalizador se reduce con hidrógeno a 200 °C. Reduciendo a 200 °C durante 60 minutos, el rendimiento alcanzado fue de un 1 % a los 140 minutos de tiempo de reacción (véase 7). Incrementando el tiempo de reducción, de 60 min a 80 min, a la misma temperatura de 200 °C, se formaba un rendimiento máximo de un 3,3 % a los 160 minutos de tiempo de reacción y se obtenía un rendimiento promedio de un 1 %. Además, la selectividad de la reacción fue muy alta. Se observa carbazol, benzonitrilo, bifenilo, tolueno y difenilamina solo en pequeñas cantidades durante la reacción. El cálculo de la selectividad no incluye la pérdida de benceno dentro del reactor a través de coquización o adsorción simple. El catalizador se ha regenerado calentando *in situ* en aire a 500 °C durante 2 horas, a continuación reduciéndolo en hidrógeno a 200 °C durante 80 minutos. Después de cada ciclo, el catalizador se sometió a prueba nuevamente usando el procedimiento descrito anteriormente. Se ha descubierto que 9 ciclos de regeneración se completaban con éxito sin disminución en el funcionamiento del catalizador.

Ejemplo 9 y 10 de acuerdo con la invención

Se usó aluminofosfato común impregnado con níquel y cobre (véase anteriormente) en la configuración de la reacción. El procedimiento de síntesis y la configuración de la reacción son como se describen anteriormente.

El material de A1PO proporcionó casi el mismo resultado con la activación tanto con hidrógeno como con aire. También el catalizador de A1PO que estaba impregnado con Ni y Cu mostró buenos resultados.

Tabla 1 resultados de experimentos en los ejemplos 1-10 * ejemplo comparativo. El catalizador preparado de acuerdo con el ejemplo 1 del documento US 2009/0292144 A1; ** ejemplos comparativos; WHSV es la velocidad espacial por hora en peso

Muestra	Catalizador	WHSV	Tratamiento de catalizador	Condición de reacción	Rendimiento medio, rendimiento más alto	Selectividad
1*	Ni, Cu, Zr, Mo	0,83 h^{-1}	Aire a 500 °C	450 °C, 80 bares	0,43 %, 0,88 %	90 %
2**	VAPO-5	0,83 h^{-1}	Aire a 500 °C, 2 h	450 °C, 80 bares	0,05 %, 0,15 %	69 %
3**	VAPO-5	0,83 h^{-1}	H_2 a 450 °C, 1,5 h	450 °C, 80 bares	0,06 %, 0,15 %	63 %
4**	VAPO-Ni	0,83 h^{-1}	Aire a 500 °C 30 min	450 °C, 80 bares	0,09 %, 0,14 %	67 %
5**	VAPO-Ni	0,83 h^{-1}	H_2 a 450 °C 1,5 h	450 °C, 80 bares	<0,01 %, 0,03 %	67 %
6	VAPO-Ni, Cu	0,83 h^{-1}	Aire a 500 °C 60 min	450 °C, 80 bares	0,06 %, 0,11 %	56 %
7	VAPO-Ni, Cu	0,83 h^{-1}	H_2 a 200 °C 60 min	450 °C, 80 bares	0,66%, 1,01%	89%
8	VAPO-Ni, Cu	0,83 h^{-1}	H_2 a 200 °C 80 min	450 °C, 80 bares	0,98 %, 3,31 %	92 %
9	AlPO-Ni, Cu	0,83 h^{-1}	Aire a 500 °C 60 min	450 °C, 80 bares	0,85 %, 1,52 %	88 %
10	AlPO-Ni, Cu	0,83 h^{-1}	H_2 a 200 °C 80 min	450 °C, 80 bares	0,52 %, 1,47 %	87 %

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar hidrocarburos aromáticos aminados, que comprende las etapas de hacer reaccionar un hidrocarburo aromático con amoníaco en presencia de un catalizador que tiene una estructura microporosa cristalina, en el que el catalizador comprende un tamiz molecular de aluminofosfato de vanadio (VAPO) que está impregnado con níquel y cobre y que se reduce con hidrógeno molecular y/o tamiz molecular de aluminofosfato (AlPO) que está impregnado con níquel y cobre y que se trata por reducción o calcinación, y en el que el hidrocarburo aromático puede estar sustituido.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el contenido de níquel está entre un 1 y un 30 % en peso, más preferentemente entre un 1 y un 10 % en peso en comparación con el peso total del catalizador.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el contenido de cobre está entre un 1 y un 30 % en peso, más preferentemente entre un 1 y un 10 % en peso en comparación con el peso total del catalizador.

4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador se reduce en presencia de hidrógeno molecular.

5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la reducción con hidrógeno molecular se produce a una temperatura entre 100 y 300 °C, preferentemente entre 150 y 250 °C.

6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la reducción con hidrógeno molecular se produce durante entre 50 y 100 minutos, preferentemente entre 60 y 90 minutos, más preferentemente aproximadamente 80 minutos.

7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la calcinación con aire se produce a una temperatura entre 400 y 700 °C, preferentemente entre 450 y 550 °C.

8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador tiene un código de tipo estructura proporcionado por la Asociación Internacional de Zeolitas seleccionado del grupo que consiste en AFI, AEL, ATO, AEI, AET, AFN, AFO, AFT, ATV, CHA, ERI, LEV, SOD, VFI y lo más preferentemente AFI, AEL o ATO.

9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el hidrocarburo aromático es benceno.

10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los catalizadores se tratan a una temperatura entre 350 y 700 °C.

11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la aminación se produce a una temperatura entre 400 y 700 °C, preferentemente entre 400 y 500 °C.

12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la aminación se produce a una presión entre 50 y 150 bares, preferentemente a una presión entre 70 y 100 bares.