



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 827**

51 Int. Cl.:
C07C 209/16 (2006.01)
C07C 211/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05754875 .2**
96 Fecha de presentación : **16.06.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1761477**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.03.2007**

54 Título: **Procedimiento para la síntesis continua de metilaminas.**

30 Prioridad: **18.06.2004 DE 10 2004 029 544**
09.06.2005 DE 10 2005 026 515

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.04.2011

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Bosch, Marco;**
Eberhardt, Jan;
Röttger, Roderich;
Krug, Thomas y
Melder, Johann-Peter

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

ES 2 356 827 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la síntesis continua de metilaminas.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la síntesis continua de metilaminas por medio de la reacción de metanol y/o de dimetiléter con amoníaco en presencia de un catalizador heterogéneo, empleándose como catalizador un cuerpo moldeado, que contiene un material microporoso y, al menos, un agente aglutinante.

La monometilamina (MMA) es un producto intermedio, que es empleado en la síntesis de productos farmacéuticos (por ejemplo Theophillin), de pesticidas (Carbarilo, Metam Natrium, Carbofuran), de tensioactivos, de reveladores fotográficos, de materiales explosivos y de solubilizantes tal como la *N*-metil-2-pirrolidona (NMP).

De la misma manera, la dimetilamina (DMA) es un producto intermedio sintético. Ejemplos de productos a base de dimetilamina son los fungicidas y los aceleradores de la vulcanización (bis-dimetilditiocarbamato de cinc) (Ziram), la diamida del ácido tetrametil-tioperoxidicarbónico (TMTD), la diamida del ácido tetrametil-tiocarbónico (MTMT), el agente propulsor constituido por la 1,1-dimetilhidrazina, diversos productos farmacéuticos, monómeros tal como, por ejemplo, el metacrilato de dimetilaminoetilo, los disolventes (*N,N*-dimetilformamida, *N,N*-dimetilacetamida), los catalizadores [por ejemplo el 2,4,6-bis[(dimetilamino)metil]fenol (DMP 30)], el insecticida Dimefax, los tensioactivos y las resinas intercambiadoras de iones.

La trimetilamina (TMA) es empleada en la obtención de sales de colina, de almidones catiónicos, de agentes desinfectantes, de agentes de flotación, de productos edulcorantes y de resinas intercambiadoras de iones.

La síntesis clásica de la monometilamina (MMA), de la dimetilamina (DMA) y de la trimetilamina (TMA) se lleva a cabo a partir de amoníaco y de metanol, en fase gaseosa, sobre sílice-alúmina amorfa de forma no selectiva (formas mixtas de óxido de aluminio y de óxido de silicio) a presiones comprendidas entre 10 y 50 bares. Cuando se aplican temperaturas más elevadas (350 hasta 475°C) se establece sobre estos catalizadores heterogéneos el equilibrio termodinámico o es alcanzado de manera aproximada, cuando sea suficiente el tiempo de residencia en el reactor bajo una presión dada y bajo una temperatura dada de alimentación. Lo característico para estos "catalizadores en equilibrio" consiste en que la proporción de la trimetilamina en la descarga del reactor, con relación a la suma de la monometilamina, de la dimetilamina y trimetilamina, está comprendida entre un 35 y un 60 por ciento en peso.

La distribución del producto depende de la temperatura y de la relación N/C. En este caso, puede disminuirse la proporción de la trimetilamina en la mezcla producida, cuando esté contenido un elevado exceso de amoníaco (mayor relación N/C) en la mezcla de la reacción. En el caso en que la proporción en monometilamina y/o en dimetilamina en la mezcla producida deseada, que es retirada después de la conocida elaboración, sea mayor que la que corresponde a la descarga del reactor, tienen que reciclarse hasta el reactor tanto la trimetilamina en exceso así como, también, el amoníaco que no ha reaccionado, con lo que se forman grandes corrientes en circulación de amoníaco y de trimetilamina.

El consumo mundial de trimetilamina se encuentra comprendido, con relación a la cantidad total de la metilamina, entre un 10 y un 20 por ciento en peso. Es deseable aumentar la proporción en DMA y en MMA sin aumentar el reciclaje de la mezcla de la reacción. Esto se consigue por medio del empleo de catalizadores de forma selectiva, a temperaturas comprendida entre 250 y 400°C. Se obtiene una mezcla de producto final, que está constituida, de manera preponderante, por dimetilamina y por monometilamina y que contiene, tan solo, una pequeña cantidad trimetilamina.

Las propiedades de forma selectiva son generadas cuando el diámetro de los poros del tamiz molecular es menor que el diámetro cinético de la trimetilamina, que es aproximadamente de 6,1 Å (Stud. Surf. Sci. Catal. 1993, 75, 1273 -1283). De manera preferente son empleados tamices moleculares con un diámetro de los poros menor que 5,5 Å, de forma especialmente preferente menor que 5,0 Å.

Los tamices moleculares con diámetros de los poros de 6,1 Å y por encima de este valor, pueden ser transformados con ayuda de modificaciones químicas para dar materiales de forma selectiva. Las modificaciones provocan una reducción del diámetro efectivo de los poros a valores situados por debajo de 5,5 Å, de manera preferente por debajo de 5,0 Å. Las modificaciones comprenden un intercambio parcial de iones con iones alcalinos, alcalinotérreos, de los metales de transición y/o de los lantánidos, un tratamiento del tamiz molecular con substancias, que contengan silicio y/o fósforo y/o un tratamiento del tamiz molecular con vapor de agua.

Debe citarse, de manera especial, el tratamiento en fase gaseosa de los tamices moleculares y, de manera especial de las zeolitas, con compuestos que contengan silicio.

Para estos métodos en fase gaseosa se hacen reaccionar, de manera preferente, catalizadores de mordenita con compuestos de silicio tales como SiCl₄ (JP 262540/1991; J. Catal. 1991, 131, 482; US 5,137,854) y Si(OMe)₄ o bien Si(OEt)₄ (Shokubai, 1987, 29, 322, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1982, 819). Otros ejemplos con catalizadores a base de chabazita, de erionita, de ZK-5 y de Rho y su tratamiento con compuestos, que contienen silicio, aluminio, boro y/o fósforo, están descritos en las publicaciones JP 254256/1986 y US 4,683,334.

La sililación de los catalizadores de mordenita en fase líquida con tetraalcoxisilanos está descrita en la publicación EP-A-593 086.

De igual modo, se conoce someter a un tratamiento térmico a la zeolita tratada, después de la sililación (= etapa de calcinación) (J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1984, 180, 3135; EP-A-593 086).

5 Tanto la sililación en fase líquida, como en fase gaseosa, tienen el inconveniente de que tienen que ser separados del polvo de zeolita los productos que se forman durante la reacción (HCl en el caso del SiCl_4 o bien ROH en el caso del $\text{Si}(\text{OR})_4$).

En el caso de la sililación con SiCl_4 es difícil una aplicación industrial como consecuencia de las propiedades corrosivas del HCl, que se forma en este caso.

10 Después del tratamiento con SiCl_4 son necesarias una o varias etapas, con objeto de generar una capa de SiO_2 . En el caso de la sililación del polvo de zeolita en la fase líquida con tetraalcoxisilanos $\text{Si}(\text{OR})_4$ debe ser eliminado, además del producto de disociación ROH, que se forma en este caso, también el disolvente (por regla general alcoholes con 1 hasta 6 átomos de carbono, (ciclo)alcanos con 5 hasta 8 átomos de carbono y/o tolueno) y el polvo debe ser sometido a un secado ulterior, como paso previo a que pueda ser empleado en la etapa de conformación.

15 Por lo tanto, para ambos métodos de sililación son necesarias pues etapas de trabajo adicionales con objeto de preparar un catalizador sililado. Estas etapas adicionales de trabajo y/o los productos, que se forman durante la sililación, pueden hacer que sea económica una aplicación industrial de tales métodos desde el punto de vista de los costes y/o por motivos prácticos.

20 El empleo de sílice coloidal a modo de aglutinante de SiO_2 , con objeto de llevar a cabo la obtención de cuerpos moldeados de catalizador está descrito en la publicación

"Catalyst Support and Supportes Catalysts" (A.B. Stiles), 1987, capítulo 1, en las páginas 1 hasta 9 y en el capítulo 3 en las páginas 57 hasta 62, en la publicación

25 "Applied Heterogeneous Catalysis - Design, Manufacture, Use Of Solid Catalysts" (J.-F. Lepage, J. Cosyns, P. Courty, E.B. Miller), 1987, capítulo 5, en las páginas 75 hasta 123, en la publicación

"Heterogeneous Catalysis In Industrial Practice" (C.N. Satterfield), 2ª edición, 1991, capítulo 4, en las páginas 87 hasta 130 y, de manera especial, en la página 121, así como en la publicación

"Studies en Surface Science and Catalysis" (E.B.M. Doesburg, J.H.C. Hooff), 1993, capítulo 8 en las páginas 309 hasta 332.

30 En la publicación US 6,077,984 se describe el empleo de sílice coloidal y, de manera especial, del producto Ludox® AS40 de la firma DuPont como aglutinante de SiO_2 para la conformación de polvo de ZSM-5.

35 La solicitud de patente alemana, más antigua, Nr. 10356184.6 de fecha 02.12.03 (BASF AG) se refiere a un determinado material zeolítico del tipo estructural del pentasil con un contenido en metal alcalino y en metal alcalinotérreo ≤ 150 ppm y con una especificación, en lo que respecta a las partículas primeras, de forma esférica, que está conformado con sílice coloidal a modo de agente aglutinante, y a su empleo como catalizador.

De conformidad con la publicación WO-A-01/23089 son obtenidos cuerpos moldeados de catalizador, que están constituidos por un polvo de ZSM-5 y por un aglutinante de SiO_2 con durezas al corte mayores que 1 kg. A modo de materiales aglutinantes de SiO_2 son empleadas sílices coloidales.

40 La publicación WO-A-03/092887 (DE-A1-102 19 879) (BASF AG) se refiere a un procedimiento para llevar a cabo la obtención de un soporte para catalizador, según el cual se conforma polvo de dióxido de circonio con un agente aglutinante para dar cuerpos moldeados, se secan y se calcinan, siendo el agente aglutinante un compuesto organosilícico monómero, oligómero o polímero. El objeto de la solicitud consiste, de igual modo, en el propio soporte de catalizador, preparado de este modo, en un catalizador, que contenga dicho soporte, así como en su empleo como catalizador para la deshidrogenación.

45 En la solicitud de patente JP 2000-005604 (= EP-A-967 011) se describe la conformación de tamices moleculares cristalinos con óxidos de los metales de transición, con silicatos estratificados y con arcillas, así como el empleo de los cuerpos moldeados para la obtención de forma selectiva de metilaminas a partir del metanol y del amoníaco. A título de tamices moleculares cristalinos son preferentes los silicoalumofosfatos, la mordenita y la chabazita. A título de aglutinantes son preferentes el óxido de circonio, el óxido de itrio y el óxido de titanio, estando comprendida la proporción, de manera preferente, entre un 1 y un 20 % en peso.

50 En la solicitud de patente publicada, examinada, CN-A-1 095 645 se describe el empleo de sustancias inorgánicas, que contienen silicio, como agentes aglutinantes inertes para la obtención tamices moleculares catalíticos de forma selectiva, que son empleados para la obtención de metilaminas. La proporción en peso en

5 aglutinante (referido al SiO₂ en el macarrón listo para su empleo) se encuentra situada entre un 30 y un 70 % en peso. Pueden aportarse agentes gelificantes al procedimiento de conformación, tales como el nitrato de amonio, el nitrato de sodio o el nitrato de potasio así como agentes para el ensanchamiento de los poros tales como los tensoactivos o almidones vegetales. La proporción en agentes para el ensanchamiento de los poros es, de manera preferente, menor que un 10 por ciento en peso, de manera preferente está comprendida entre un 3 y un 7 por ciento en peso.

La publicación EP 632012-A2 se refiere a un procedimiento para llevar a cabo la obtención de metilaminas a partir de metanol o de dimetiléter y de amoníaco con empleo de composiciones microporosas como catalizador.

10 La presente invención tenía como tarea, encontrar un procedimiento mejorado, desde el punto de vista económico, para llevar a cabo la obtención de metilaminas (MMA, DMA, TMA; de manera especial de DMA). El procedimiento debería vencer uno o varios de los inconvenientes de los procedimientos del estado de la técnica. El procedimiento debería presentar, de manera especial en el caso de la reacción de metanol con amoníaco, una elevada selectividad para la dimetilamina (DMA), que sea, de manera especial, mayor que en el caso del equilibrio termodinámico de la metilamina.

15 Por lo tanto, se encontró un procedimiento para la síntesis continua de metilaminas por medio de la reacción de metanol y/o de dimetiléter con amoníaco en presencia de un catalizador heterogéneo, caracterizándose dicho procedimiento porque se emplea a modo de catalizador un cuerpo moldeado, que contiene un material microporoso y, al menos, un compuesto organosilícico a título de agente aglutinante, que puede ser obtenido por medio de un procedimiento, que comprende la etapas correspondientes a

- 20 (I) la obtención de una mezcla, que contiene el material microporoso, el agente aglutinante, un agente empastante y un disolvente,
 (II) la formación de la mezcla y la compactación de la mezcla,
 (III) la conformación de la mezcla compactada, con obtención de un cuerpo moldeado,
 (IV) el secado del cuerpo moldeados y
 25 (V) la calcinación del cuerpo moldeado, que ha sido secado.

De manera sorprendente se ha encontrado, que se consigue la conformación de un material microporoso, de manera especial de un material zeolítico (por ejemplo de un polvo de zeolita) con un compuesto organosilícico (por ejemplo con una silicona) a título de agente aglutinante y que conduce a cuerpos moldeados, cuyas propiedades mecánicas (de manera especial la dureza al corte) es claramente mayor que la de los cuerpos moldeados, que han sido conformados con sílice coloidal sin que esta estabilidad mecánica mejorada tenga un efecto negativo sobre la selectividad y/o sobre la actividad del cuerpo moldeados a título de catalizador en la obtención de metilaminas.

30 El cuerpo moldeado, que es empleado en el procedimiento de conformidad con la invención, a título de catalizador, presenta una estabilidad mecánica mejorada, por ejemplo medida como dureza al corte (en Newtons (N)), por ejemplo una dureza al corte mayor o igual que 10 N.

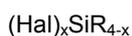
35 Por otra parte, los cuerpos moldeados, que son empleados a título de catalizador en la síntesis de forma selectiva de metilaminas, proporcionan mejores conversiones y rendimientos espacio-tiempo, selectividades más elevadas y tiempos de vida más prolongados, por ejemplo debido a que se disminuye la tendencia a la coquización.

40 En el procedimiento de conformidad con la invención, la proporción en TMA en la mezcla producida de metilaminas supone, de manera preferente, un valor menor que un 10 por ciento en peso, de manera especial menor que un 5 % en peso, respectivamente referido al peso de las tres metilaminas (MMA, DMA, TMA).

Con relación al cuerpo moldeado de catalizador, que es empleado en el procedimiento de conformidad con la invención:

El compuesto organosilícico a título de agente aglutinante (etapa I)

45 A título de materiales aglutinantes organosilícicos son adecuados los silanos monómeros, oligómeros o polímeros, los alcoxisilanos, los aciloxisilanos, los oximinosilanos, los halógenosilanos, los aminoxisilanos, los aminosilanos, los amidosilanos, los silazanos o las siliconas, como los que han sido descritos, por ejemplo, en la publicación Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A24, en la páginas 21 hasta 56, y en manual Lehrbuch der Anorganischen Chemie (A.F. Holleman, E. Wiberg), 100^a edición, capítulo 2.6.5, en las páginas 786 hasta 788. De manera especial, a éstos pertenecen los compuestos monómeros de las siguientes fórmulas (A) hasta
 50 (F):



(A)

	$(\text{Hal})_x\text{Si}(\text{OR})_{4-x}$	(B)
	$(\text{Hal})_x\text{Si}(\text{NR}^1\text{R}^2)_{4-x}$	(C)
	$\text{R}_x\text{Si}(\text{OR}^1)_{4-x}$	(D)
	$\text{R}_x\text{Si}(\text{NR}^1\text{R}^2)_{4-x}$	(E)
5	$(\text{RO})_x\text{Si}(\text{NR}^1\text{R}^2)_{4-x}$	(F)

en las que

Hal significan, de manera independiente entre sí, halógeno (F, Cl, Br o I, de manera especial Cl),

R, R¹, R² significan, de manera independiente entre sí, H o un resto, alquilo, alqueniilo, alquinilo, cicloalquilo, cicloalqueniilo, arilalquilo o arilo, en caso dado substituidos y

10 x significa un número entero situado en el intervalo comprendido entre 0 y 4.

En el caso de los restos alquilo son preferentes los restos alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono. Estos restos alquilo pueden ser lineales o ramificados. Ejemplos preferentes son metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, sec.-butilo o terc.-butilo, de manera especial metilo o etilo.

15 Como restos arilo son preferentes los restos arilo con 6 hasta 10 átomos de carbono, por ejemplo fenilo. Los restos arilalquilo preferentes son los restos arilalquilo con 7 hasta 20 átomos de carbono, de manera especial bencilo. Los restos alqueniilo preferentes son los restos alqueniilo con 2 hasta 6 átomos de carbono, de manera especial vinilo o alilo. Como restos alquinilo son preferentes los restos alquinilo con 2 hasta 6 átomos de carbono, por ejemplo etinilo o propargilo. En el caso de los restos acilo son preferentes los restos acilo con 2 hasta 6 átomos de carbono, de manera especial un acetilo. Los restos cicloalquilo preferentes son los restos cicloalquilo con 5 hasta 8 átomos de carbono, de manera especial ciclopentilo o ciclohexilo.

20 Los restos cicloalqueniilo preferentes son los restos cicloalqueniilo con 5 hasta 8 átomos de carbono, por ejemplo 1-ciclopentenilo o 1-ciclohexenilo.

Ejemplos de compuestos organosilícicos adecuados de la fórmula (A) son el SiCl₄, el Me-SiCl₃, el Me₂SiCl₂ y el Me₃SiCl.

25 **Ejemplos de compuestos organosilícicos adecuados de la fórmula (B) son el Si(OMe)₄, el ClSi(OMe)₃, el Cl₂Si(OMe)₂, el Cl₃SiOMe. (Me = metilo)**

Ejemplos de compuestos organosilícicos adecuados de la fórmula (C) son el Si(NMe₂)₄, el ClSi(NMe₂)₃, el Cl₂Si(NMe₂)₂, el Cl₃SiNMe₂.

30 Los compuestos organosilícicos adecuados de la fórmula (D) son, por ejemplo, el Si(OEt)₄, el MeSi(OEt)₃, el Me₂Si(OEt)₂ y el Me₃Si(OEt).

Los compuestos adecuados de la fórmula (E) son, por ejemplo, el Me₃Si(N(Me)COMe) y el Me₃Si(N(Me)COCH₂C₆H₅).

Un compuesto adecuado de la fórmula (F) es, por ejemplo, el (MeO)₃Si(NMe₂).

35 De manera preferente es empleado, a título de agente aglutinante, una silicona cíclica de la fórmula [-SiO(OR)(R')-]_x o una silicona lineal de la fórmula RO-[SiO(OR)(R')-]_x-R o una mezcla de estas siliconas, significando R y R' (de manera independiente entre sí) grupos alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono (tal como se ha definido más arriba), de manera especial metilo, etilo, y significando x un número situado en el intervalo comprendido entre 2 y 50, de manera especial un número situado en el intervalo comprendido entre 3 y 20.

40 Los materiales aglutinantes, que son muy especialmente preferentes, son las metilsiliconas, por ejemplo las marcas Silres® de la firma Wacker, por ejemplo el producto Sitres® MSE100.

Para llevar a cabo la conformación son preferentes los materiales aglutinantes organosilícicos exentos de halógeno, con objeto de evitar una corrosión durante la preparación del cuerpo moldeado o bien cuando es empleado cuerpo moldeado en la reacción catalítica.

45 De manera preferente, los compuestos organosilícicos, que son empleados a título de agente aglutinante, son líquidos bajo condiciones normales o son empleados en forma de una solución, de manera preferente en un disolvente orgánico no polar tal como el hexano, el tolueno y/o el ciclohexano. De este modo es humedecido de mane uniforme el componente activo microporoso, que presenta una gran superficie, en el momento de llevar a cabo la formación de la mezcla con el compuesto organosilícico. Con ocasión de la calcinación del cuerpo moldeado de catalizador son quemados los restos orgánicos del agente aglutinante organosilícico. En este caso se forma SiO₂,

que se presenta distribuido de una forma muy fina en el cuerpo moldeado. De aquí resulta un elevado reforzamiento de la aglutinación entre las partículas primarias del componente activo microporoso y una estabilidad mecánica muy buena del cuerpo moldeado de catalizador obtenido. Por medio de la combustión de los restos orgánicos del agente aglutinante organosilícico, se generan poros adicionales. Del mismo modo, estos poros están distribuidos de una manera muy uniforme como consecuencia de la distribución uniforme del agente aglutinante organosilícico en el cuerpo moldeado. De esta manera se aumenta la porosidad total del soporte del catalizador.

De manera preferente se transforma por medio de la calcinación del cuerpo moldeado de conformidad con la etapa V al menos un 80 por ciento en peso, de manera especial al menos un 95 por ciento en peso, del compuesto organosilícico en SiO₂ altamente dispersado. La proporción en peso del SiO₂ altamente dispersado, formado de este modo, en el cuerpo moldeado de catalizador, listo para su utilización, se encuentra situada, de manera preferente, en el intervalo comprendido entre un 5 y un 70 % en peso, de manera especial en el intervalo comprendido entre un 10 y un 50 % en peso, de manera muy especialmente preferente en el intervalo comprendido entre un 10 y un 30 % en peso.

El material microporoso, de manera especial zeolítico (etapa I)

De manera preferente, el material microporoso es un tamiz molecular con un diámetro de los poros menor que 5 Å. En este caso deben ser citados, en particular, los tamices moleculares de los tipos asignados, de conformidad con la difracción de los rayos X, a las estructuras ABW, ACO, AEI, AEN, AFN, AFT, AFX, ANA, APC, APD, ATN, ATT, ATV, AWO, AWW, BIK, BRE, CAS, CDO, CHA, DDR, DFT, EAB, EDI, ERI, ESV, GIS, GOO, ITE, ITW, JBW, KFI, LEV, LTA, MER, MON, MOR, MTF, PAU, PHI, RHO, RTE, RTH, RUT, SAS, SAT, SAV, THO, TSC, UEI, UFI, VNI, YUG, ZON así como a las estructuras mixtas constituidas por dos o por varias de las estructuras, que han sido citadas más arriba. De manera preferente, el tamiz molecular es un aluminosilicato cristalino (= material zeolítico), un silicoalumofosfato cristalino y/o un alumofosfato cristalino. Son especialmente preferentes los aluminosilicatos cristalinos, de manera especial las zeolitas.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos con estructuras ordenadas en forma de canal y en forma de jaula, que presentan microporos, que son, de manera preferente, de un tamaño aproximadamente menor que 0,9 nm. La red cristalina de tales zeolitas está constituida por tetraedros de SiO₄ y de AlO₄, que están unidos a través de puentes comunes de oxígeno. Se encuentra una recopilación de las estructuras conocidas, por ejemplo, en la publicación de los autores W.M. Meier, D.H. Olson y Ch. Baerlocher, "Atlas of Zeolites Structure Types", Elsevier, 5ª edición, Amsterdam 2001.

De igual modo pueden ser empleados, a elección tamices moleculares con un diámetro de los poros mayor que 5 Å, cuyo diámetro efectivo de los poros haya sido llevado a un valor menor que 5 Å por medio de una o de varias modificaciones químicas. asignados, de conformidad con la difracción de los rayos X, a las estructuras BEA, EUO, FAU, FER, HEU, MEL, MFI, MOR, MWW y OFF así como a las estructuras mixtas constituidas por dos o por varias de las estructuras, que han sido citadas más arriba. El tamiz molecular preferente es un aluminosilicato cristalino (= material zeolítico), un silicoalumofosfato cristalino y/o un alumofosfato cristalino. Son especialmente preferentes los aluminosilicatos cristalinos, de manera especial las zeolitas.

Una descripción general de las modificaciones químicas está dado en el capítulo 3 y, de manera especial, en capítulo 3.1, 3.3 y 3.5 de la publicación "Catalysis and Zeolites; Fundamentals and Applications" (Springer Verlag, Heidelberg, 1999, p. 81-179). Las modificaciones abarcan el intercambio parcial del tamiz molecular con iones alcalinos, alcalinotérreos, de los metales de transición y/o de los lantánidos de manera análoga a la de la publicación EP-A-0125 616, un tratamiento del tamiz molecular con compuestos que contengan boro y aluminio de manera análoga a la de la publicación WO-A-99/02483, con compuestos que contengan silicio de manera análoga a la de las publicaciones JP-B2-300 1162, EP-A-593 086 y KR 2002/0047532 o con compuestos que contengan fósforo de manera análoga a la de las publicaciones WO-A-99/02483 y WO-A1-2004/002937, así como un tratamiento del tamiz molecular con agua (vapor) de manera análoga a la de la publicación EP-A-0130 407. Las modificaciones pueden ser repetidas varias veces y pueden ser combinadas entre sí.

De entre los tamices moleculares, que han sido citados más arriba, serán empleadas, de manera preferente, las zeolitas de los tipos asignados, de conformidad con la difracción de los rayos X, a las estructuras CHA, ERI, EUO, FAU, FER, HEU, KFI, LEV, LTA, MEL, MFI, MOR, OFF, PHI, RHO así como a las estructuras mixtas constituidas por dos o por varias de las estructuras, que han sido citadas más arriba.

A título de zeolita es especialmente preferente la mordenita con propiedades de puerto pequeño (small-port) como se ha descrito en la publicación "Catalysis and Zeolites; Fundamentals and Applications" (Springer Verlag, Heidelberg, 1999, p. 41 - 42). La mordenita small-port puede ser preparada por vía sintética, de conformidad con los métodos conocidos por el técnico en la materia o puede ser empleada en forma de producto natural.

El material microporoso de conformidad con (I) se presenta, de manera preferente, al menos en parte en la forma H⁺ y/o en la forma NH₄⁺. De manera especialmente preferente, el material microporoso de conformidad con (I) es empleado, al menos en parte en la forma H⁺ y de manera particularmente preferente en más de un 60 % (referido al número de los centros de los ácidos de Brønsted en la zeolita) en la forma H⁺.

En lo que concierne a las partículas primarias del material microporoso de conformidad con (I), son preferentes tamaños de las partículas menores que 10 μm , de manera especial menores que 5 μm y de manera especial, tamaños menores que 2 μm . La distribución del tamaño de las partículas del material microporoso debería encontrarse, al menos en un 80 %, de manera preferente al menos en un 90 %, en el intervalo del tamaño preferente de las partículas.

La geometría de las partículas primarias no está sometida a ningún tipo de limitación. De manera preferente, serán empleadas partículas primarias con una relación de aspecto mayor que 1, de manera preferente mayor que 2 y de manera especialmente preferente mayor que 5. La relación de aspecto se define como la relación entre la longitud (en μm) y el diámetro (en μm) de las partículas primarias. Las partículas primarias pueden presentarse en el polvo de manera individual o en forma de aglomerados, que están constituidos por, como mínimo, dos, de forma típica por dos hasta cincuenta partículas primarias.

El tamaño y la geometría de las partículas primarias, tal como se describen en el ámbito de la presente invención, pueden ser determinados, por ejemplo, por medio de los procedimientos de microscopía electrónica SEM (Scanning Electron Microscopy) y TEM (Transmission Electron Microscopy). La distribución del tamaño de las partículas primarias puede ser determinada, por ejemplo, con ayuda de la medición de la distribución del tamaño de las partículas por medio de la difracción láser.

La superficie específica del material zeolítico cristalino preferente, determinada de conformidad con la norma DIN 66131 (BET), tiene un valor, de manera preferente, al menos de 200 m^2/g y, de manera particularmente preferente, al menos de 300 m^2/g . A modo de ejemplo, la superficie específica se encuentra situada en el intervalo comprendido entre 200 y 650 m^2/g y de manera especial se encuentra situada en el intervalo comprendido entre 300 y 550 m^2/g .

El volumen de los poros del material zeolítico cristalino preferente, determinado de conformidad con la norma DIN 66134 (Langmuir; $p/p_0 = 0,9995$), tiene un valor, de manera preferente, al menos de 0,5 ml/g , de manera especialmente preferente, al menos de 0,6 ml/g y, de manera particularmente preferente, al menos de 0,75 ml/g . A modo de ejemplo, el volumen de los poros se encuentra situado en el intervalo comprendido entre 0,5 y 1,5 ml/g , de una manera aún más preferente se encuentra en el intervalo comprendido entre 0,6 y 1,4 ml/g y de manera particularmente preferente se encuentra situado en el intervalo comprendido entre 0,75 y 1,3 ml/g .

El disolvente (etapa I)

A título de disolventes son adecuados, por ejemplo, los éteres acíclicos o cíclicos, de manera especial alifáticos con 2 hasta 12 átomos de carbono, tales como el dietiléter, el di-n-propiléter o sus isómeros, el metil-terc.-butiléter (MTBE), el THF, el pirano, o las lactonas, tal como la gamma-butilolactona, los poliéteres, tales como el monoglimento, el diglimento etc., los hidrocarburos aromáticos o alifáticos, tales como el benceno, el tolueno, el xileno, en pentano, el ciclopentano, el hexano y el éter de petróleo, o sus mezclas y, de manera especial, también la N-metilpirrolidona (NMP) o el agua o los disolventes y los diluyentes orgánicos acuosos del tipo que ha sido citado más arriba.

De manera especialmente preferente se empleará el agua como disolvente, que también puede ser un diluyente.

Pueden aportarse al agua tanto ácidos de Brönsted así como, también, bases de Brönstedt.

Los ácidos de Brönstedt adecuados son, por ejemplo, el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico, el ácido nítrico o los ácidos carboxílicos, los ácidos dicarboxílicos o los ácidos oligocarboxílicos o policarboxílicos tales como, por ejemplo, el ácido nitrilotriacético, el ácido sulfosalicílico o el ácido etilendiaminatetraacético.

Las bases de Brönstedt adecuadas son las alquilaminas primarias, secundarias y terciarias, el amoníaco, así como los hidróxidos de las tierras raras, los hidróxidos de los metales alcalinos y los hidróxidos de los metales alcalinotérreos.

La proporción en ácidos de Brönstedt o bien en base de Brönstedt en el disolvente (por ejemplo agua) se encuentra comprendida, de manera especial, entre un 0,5 y un 50 por ciento en peso, de manera preferente se encuentra comprendida entre un 1 y un 25 por ciento en peso, de manera especialmente preferente entre un 1,5 y un 10 % en peso.

El aporte del disolvente hace que la mezcla tenga la consistencia correcta para llevar a cabo la elaboración ulterior en la etapa de conformación. La proporción en disolvente se encuentra situada, de manera preferente, en el intervalo comprendido entre un 0,5 y un 80 % en peso, de una manera aun más preferente esta situada en el intervalo comprendido entre un 1 y un 50 % en peso, de una manera aun más preferente se encuentra situada en el intervalo comprendido entre un 2 y un 40 % en peso, y de una manera especialmente preferente se encuentra situada en el intervalo comprendido entre un 3 y un 30 % en peso, respectivamente referido a la masa total de la mezcla de conformidad con etapa I.

El agente empastante (etapa I)

En la obtención de la mezcla de conformidad con (I) es aportado, al menos, un agente empastante (= aditivo orgánico).

5 A título de aditivos (= agente empastante) pueden ser empleados todos los compuestos adecuados para esta finalidad. De manera preferente estos son los polímeros orgánicos, de manera especial hidrófilos tales como, por ejemplo, la celulosa, los derivados de la celulosa, tal como por ejemplo la metilcelulosa, los almidones, tal como por ejemplo el almidón de patata, los poliacrilatos, los polimetacrilatos, el alcohol polivinílico, la polivinilpirrolidona (PVP), el poliisobuteno (PIB) o el politetrahidrofurano (PTHF).

10 De manera especial, pueden ser empleados a título de agentes empastantes aquellos compuestos que actúen, también como formadores de poros.

El agente empastante es empleado, de manera preferente, en forma producto sólido.

En una forma de realización especialmente preferente del procedimiento de conformidad con la invención, el agente empastante es eliminado al menos en un 90 % por medio de una calcinación en la etapa V, como se describe más adelante..

15 El aporte del agente empastante hace que la mezcla tenga la consistencia correcta para la elaboración ulterior en la etapa de conformación. La proporción en agente empastante se encuentra situada, de manera preferente, en el intervalo comprendido entre un 0,5 y un 80 por ciento en peso, de una manera más preferente está situada en el intervalo comprendido entre un 1 y un 50 % en peso, de una manera más preferente está situada en el intervalo comprendido entre un 2 y un 40 por ciento en peso, y de una manera especialmente preferente está situada en el intervalo comprendido entre un 3 y un 30 % en peso, respectivamente referido a la masa total de la mezcla de conformidad con etapa I.

20

Formadores de poros (opcional, etapa I)

25 La mezcla, que está constituida por el agente aglutinante, por el material microporoso, de manera especial zeolítico, por el agente empastante y por el disolvente de conformidad con I, puede ser combinada con, al menos, otro compuesto para llevar a cabo la elaboración ulterior y para la formación de una masa plástica. De manera preferente deben citarse en este caso, entre otros, los formadores de poros.

30 A título de formadores de poros pueden ser empleados en el procedimiento de conformidad con la invención todos aquellos compuestos, que proporcionen un determinado tamaño de los poros, una determinada distribución del tamaño de los poros y/o un determinado volumen de los poros con relación al cuerpo moldeado listo para su aplicación.

35 De manera preferente, en el procedimiento de conformidad con la invención son empleados polímeros a título de formadores de poros, que puedan ser dispersados, suspendidos y/o emulsionados en agua o en mezclas acuosas de disolventes orgánicos. En este caso, los polímeros preferentes son los compuestos vinílicos polímeros tales como, por ejemplo, los óxidos de polialquileno, tales como los óxidos de polietileno, el poliestireno, los poliacrilatos, los polimetacrilatos, las poliolefinas, las poliamidas y los poliésteres, los hidratos de carbono, tales como la celulosa o los derivados de la celulosa, tal como, por ejemplo, la metilcelulosa, o los azúcares o las fibras naturales. Otros formadores de poros adecuados son la pulpa o el grafito.

40 De la misma manera, también son preferentes los compuestos orgánicos ácidos, que pueden ser eliminados en la etapa V por medio de una calcinación, tal como se ha descrito más adelante. En este caso deben ser citados los ácidos carboxílicos, de manera especial los ácidos carboxílicos con 1 hasta 8 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, el ácido fórmico, el ácido oxálico y/o el ácido cítrico. De la misma manera, es posible emplear dos o varios de estos compuestos ácidos.

45 Cuando sean empleados formadores de poros con ocasión de la obtención de la mezcla de conformidad con etapa 1, el contenido de la mezcla de conformidad con (I) en formadores de poros se encontrará situado, de manera preferente, en el intervalo comprendido entre un 0,5 y un 80 % en peso, de manera preferente en el intervalo comprendido entre un 1 y un 50 % en peso y de manera especialmente preferente, en el intervalo comprendido entre un 2 y un 30 % en peso, respectivamente referido a la cantidad del material microporoso, de manera especial zeolítico en la mezcla de conformidad con (I).

50 Cuando sea deseable para la distribución del tamaño de los poros, que debe ser alcanzada, puede ser empleada, así mismo, una mezcla constituida por dos o por varios formadores de poros.

Los formadores de poros son eliminados al menos en un 90 % en peso en una forma de realización especialmente preferente del procedimiento de conformidad con la invención, tal como se describe más adelante, en la etapa V por medio de una calcinación con obtención del cuerpo moldeado poroso. De acuerdo con una forma de realización preferente del procedimiento de conformidad con la invención son obtenidos en este caso cuerpos

moldeados, que presentan volúmenes de los poros, determinados de conformidad con la norma DIN 66134, con un valor de al menos 0,3 ml/g, de manera preferente situado en el intervalo comprendido entre 0,4 y 1,0 ml/g y de manera particularmente preferente situado en el intervalo comprendido entre por encima de 0,4 ml/g hasta 0,8 ml/g.

5 La superficie específica del cuerpo moldeado resultante, que es empleado en el procedimiento de conformidad con la invención, determinada de conformidad con la norma DIN 66131, toma un valor, de manera preferente, de al menos 200 m²/g y de manera especial toma un valor de al menos 250 m²/g.

A modo de ejemplo, la superficie específica está situada en el intervalo comprendido entre 200 hasta 550 m²/g y de manera preferente está situada en el intervalo comprendido entre 250 hasta 500 m²/g.

Formación de la mezcla y compactación (etapa II)

10 Una vez llevada a cabo la obtención de la mezcla de conformidad con (I), se homogeneiza la mezcla, por ejemplo durante un período de tiempo situado en el intervalo comprendido entre 10 y 180 minutos. De manera especialmente preferente son empleados para llevar a cabo la homogeneización, entre otras, amasadoras, amoladoras o extrusoras. Cuando se trabaje a pequeña escala, la mezcla será amasada, de manera preferente.
15 Cuando se trabaje a mayor escala, industrial, se efectuará de manera preferente un amolado para llevar a cabo la homogeneización.

Con ocasión de la homogeneización se trabajará, de manera preferente, a temperaturas situada en el intervalo comprendido entre aproximadamente 10°C hasta el punto de ebullición del disolvente y a presión normal o a presión ligeramente mayor que la atmosférica. A continuación puede ser aportado, en caso dado, al menos uno de los compuestos que han sido descritos más arriba. La mezcla, obtenida de este modo será homogeneizada, de
20 manera preferente será amasada, hasta que se forme una masa plástica que pueda ser transformada en macarrón.

La mezcla homogeneizada se conforma en una etapa subsiguiente.

Conformación de la mezcla compactada con obtención un cuerpo moldeado (etapa III)

25 Para llevar a cabo esta etapa son preferentes aquellos procedimientos, con los que se realice la conformación por medio de una extrusión en extrusoras usuales, por ejemplo para forman macarrones con un diámetro situado, de de manera preferente, entre 1 y 10 mm y de manera especialmente preferente situado entre 2 y 5 mm. Los dispositivos de extrusión de este tipo están descritos, por ejemplo, en la publicación Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4ª edición, tomo 2, página 295 y siguientes, 1972.

Junto al empleo de una extrusora, se empleará también, de manera preferente, una prensa de extrusión para llevar a cabo la conformación.

30 Sin embargo, en principio pueden ser empleados para llevar a cabo la conformación, todos los dispositivos y respectivamente todos los procedimientos de amasado y de conformación conocidos y/o adecuados. Entre otros deben citarse en este caso:

- (i) la formación de briquetas, es decir el prensado mecánico con o sin aporte de agente aglutinante adicional;
- (ii) la formación de pellets, es decir la compactación por medio de movimientos circulares y/o giratorios;
- 35 (iii) la sinterización, es decir que el material, que debe ser conformado, es sometido a un tratamiento térmico.

A modo de ejemplo, la conformación puede ser elegida entre los grupos siguientes, quedando incluida explícitamente la combinación de, al menos, dos de estos métodos: la formación de briquetas por medio de prensas de troquetas, de prensas de cilindros, de prensas de cilindros anulares, la formación de briquetas sin agentes aglutinantes; la formación de pellets, la fusión, las técnicas de centrifugación, la decantación, la formación de
40 espuma, el secado por pulverización; la combustión en hornos verticales, en hornos de convección, en parillas mecánicas, en hornos giratorios, el amolado.

La compactación puede tener lugar a la presión ambiente o a una presión mayor que la presión ambiente, por ejemplo en un intervalo de presiones comprendido entre 1 bar hasta varios cientos de bares. Por otra parte, la compactación puede tener lugar a la temperatura ambiente o a una temperatura mayor que la temperatura ambiente, por ejemplo situada en un intervalo de temperaturas comprendido entre 20 y 300°C. Cuando un secado y/o una combustión constituyan parte integrante de la etapa de conformación, podrán ser imaginadas temperaturas de hasta 1.500°C inclusive. Por último, la compactación puede tener lugar en la atmósfera ambiente o en una atmósfera controlada. Las atmósferas controladas son, por ejemplo, las atmósferas de gas protector, la atmósfera reductora y/o las atmósferas oxidantes.

50 La forma del cuerpo moldeado, obtenido de conformidad con la invención, puede ser elegida de manera arbitraria. De manera especial son posibles, entre otras, esferas, formas ovales, cilindros o tabletas.

De manera especialmente preferente se lleva a cabo la conformación, en el ámbito de la presente

invención, por medio de una extrusión de la mezcla obtenida de conformidad con etapa II, siendo obtenidos como cuerpos extruidos, de una manera más preferente, macarrones de forma esencialmente cilíndrica con un diámetro situado en el intervalo comprendido entre 0,5 y 20 mm, de manera preferente situado en el intervalo comprendido entre 1 y 10 mm.

- 5 En los cuerpos extruidos la relación de longitud : diámetro tomo, al menos, un valor de 0,7, de manera especial al menos de 1, de manera preferente situada en el intervalo desde mayor que 1 hasta 20, de manera especialmente preferente en el intervalo comprendido entre 2 y 10.

Secado del cuerpo moldeado (etapa IV)

- 10 La etapa (III) va seguida, en el ámbito de la presente invención, de manera preferente, por al menos una etapa de secado. Esta etapa de secado, al menos única, se lleva a cabo en este caso a temperaturas situadas en el intervalo comprendido entre, de manera preferente, 80 y 160°C, de manera especial entre 90 y 145°C y de manera especialmente preferente entre 100 y 130°C, siendo el tiempo necesario para el secado, de manera preferente, de 6 horas o mayor, por ejemplo está situado en el intervalo comprendido entre 6 y 24 horas. Sin embargo, también son posibles menores tiempo de secado, en función del contenido en humedad del material que debe ser secado, tales como, por ejemplo, aproximadamente 1, 2, 3, 4, o 5 horas.

- 15 A modo de ejemplo puede ser desmenuzado el cuerpo extruido, obtenido de manera preferente, antes y/o después de la etapa de secado. En este caso se obtiene, de manera preferente, un granulado o una granalla con un tamaño de partícula situado en el intervalo comprendido entre 0,1 y 5 mm, de manera especial comprendido entre 0,5 y 2 mm.

20 Calcinación del cuerpo moldeado (etapa V)

La etapa (IV) va seguida por, al menos, una etapa de calcinación. La calcinación se lleva a cabo a temperaturas situadas de manera preferente en el intervalo comprendido entre 350 y 750°C y de manera especial entre 450 y 700°C.

- 25 La calcinación puede ser llevada a cabo bajo cualquier atmósfera gaseosa adecuada, siendo preferente el aire y/o el aire empobrecido.

La calcinación de conformidad con (V) también puede ser llevada a cabo en presencia de hidrógeno, de nitrógeno, de helio, de argón y/o de vapor o de mezclas de los mismos.

- 30 Por otra parte, la calcinación se lleva a cabo, de manera preferente en un horno de mufla, en un horno giratorio y/o en un horno de calcinación de solera, siendo el tiempo necesario para la calcinación, de manera preferente, de 1 hora o más, por ejemplo se encuentra situado en el intervalo comprendido entre 1 y 24 horas o se encuentra situado en el intervalo comprendido entre 3 y 12 horas. Por lo tanto, es posible en el ámbito del procedimiento de conformidad con la invención, por ejemplo, llevar a cabo la calcinación del cuerpo moldeado una vez, dos veces o con mayor frecuencia, respectivamente durante, al menos, 1 h, tal como por ejemplo respectivamente en el intervalo comprendido entre 3 y 12 h, pudiendo permanecer constantes o pudiendo ser modificadas de manera continua o de manera discontinua las temperaturas durante una etapa de calcinación.
- 35 Cuando se efectúe la calcinación dos veces o con mayor frecuencia, pueden ser diferentes o iguales las temperaturas de calcinación en las etapas individuales.

- 40 Después de la etapa de calcinación, el material calcinado puede ser desmenuzado por ejemplo. En este caso se obtiene, de manera preferente, un granulado o una granalla con un tamaño de partícula situado en el intervalo comprendido entre 0,1 y 5 mm, de manera especial comprendido entre 0,5 y 2 mm.

Los cuerpos moldeados obtenidos presentan durezas que se encuentran situadas, por ejemplo, en el intervalo comprendido entre 2 y 150 N (Newtons), de manera especialmente preferente en el intervalo comprendido entre 5 y 100 N y de una forma muy especialmente preferente toman, al menos, un valor de 10 N, por ejemplo se encuentran situadas en el intervalo comprendido entre 10 y 75 N.

- 45 La dureza, que ha sido descrita más arriba fue determinada en el ámbito de la presente invención en un aparato de la firma Zwick, tipo BZ2.5/TS1S con una carga inicial de 0,5 N, con una velocidad de empuje de la carga inicial de 10 mm/minuto y con una velocidad de ensayo subsiguiente de 1,6 mm/minuto. El aparato tenía un plato giratorio fijo y un punzón de movimiento libre con cuchillas montadas de 0,3 mm de espesor. El punzón móvil con las cuchillas estaba unido con una caja dinamométrica con objeto de registrar la fuerza y se movía durante la medición hacia el plato giratorio fijo, sobre el que se encontraba el cuerpo moldeado de catalizador, que debía ser ensayado.
- 50 El aparato de ensayo estaba controlado por medio de un ordenador, que registró y evaluó los resultados de la medición. Los valores individuales representan valores medios de las mediciones realizadas, respectivamente, con 10 cuerpos moldeado de catalizador.

- 55 Después de la calcinación (etapa V) puede ser tratado el cuerpo moldeado, de manera opcional, con un ácido de Broenstedt concentrado o diluido o con una mezcla constituida por dos o más ácidos de Broenstedt. Los

ácidos adecuados son, por ejemplo, el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico, el ácido nítrico o los ácidos carboxílicos, los ácidos dicarboxílicos o los ácidos oligocarboxílicos o policarboxílicos tales como, por ejemplo, el ácido nitrilotriacético, el ácido sulfosalicílico o el ácido etilendiaminatetraacético.

5 Este tratamiento se lleva a cabo en fase líquida, opcionalmente acuosa, a una temperatura preferente situada en el intervalo comprendido entre 10 y 120°C y durante un período de tiempo preferente situado en el en el intervalo comprendido entre 0,5 y 12 horas.

De manera preferente, este tratamiento, al menos único, con al menos un ácido de Broenstedt va seguido por una etapa de secado y/o por, al menos, una etapa de calcinación, que se lleva a cabo, respectivamente, bajo las condiciones que han sido descritas más arriba.

10 De conformidad con otra forma preferente de realización del procedimiento de conformidad con la invención, los macarrones de catalizador pueden ser sometidos, con objeto de mejorar su dureza, a un tratamiento con vapor de agua, después de lo cual se lleva a cabo de nuevo, de manera preferente, al menos un secado y/o al menos una calcinación. A modo de ejemplo, el cuerpo moldeado calcinado es sometido al tratamiento con vapor de agua después de, al menos, una etapa de secado y, al menos, de una etapa de calcinación subsiguiente y, por
15 último, es secado de nuevo al menos una vez y/o es calcinado al menos una vez.

Empleo del cuerpo moldeado de catalizador en el procedimiento para la síntesis continua de metilaminas por medio de la reacción de metanol y/o de dimetiléter con amoníaco:

20 Se llevó a cabo la obtención de las metilaminas sobre el catalizador del procedimiento de conformidad con la invención, por medio de la reacción de amoníaco y de metanol y/o de dimetiléter en fase gaseosa a presión elevada y a temperatura elevada. Puede aportarse, a elección, a la mezcla de la reacción, o bien la mezcla de la reacción puede contener, agua, monometilamina, dimetilamina y/o trimetilamina.

25 La carga de catalizador, expresada en kilogramos de metanol por kilogramo de catalizador por hora, se encuentra situada, de manera preferente, en el intervalo comprendido entre 0,1 y 2,0 h⁻¹, de manera especial en el intervalo comprendido entre 0,2 y 1,5 h⁻¹, de una manera muy especialmente preferente se encuentra situada en el intervalo comprendido entre 0,4 y 1,0 h⁻¹.

La relación molar N/C, referida a la suma de las materias primas, se encuentra situada, de manera preferente, en el intervalo comprendido entre 0,6 y 4,0, de manera especial entre 0,8 y 2,5, de manera muy especial entre 1,0 y 2,0.

30 De manera preferente, la reacción se lleva a cabo a una temperatura situada en el intervalo comprendido entre 250 y 450°C, de manera especial entre 280 y 350°C, de manera muy especial entre 290 y 330°C.

La presión absoluta de la reacción se encuentra situada, de manera preferente, en el intervalo comprendido entre 5 y 50 bares, de manera especial entre 10 y 30 bares, de manera particular entre 15 y 25 bares.

35 De manera preferente, la conversión del metanol toma un valor ≥ 85 %, de manera especialmente preferente se encuentra comprendida entre un 90 % y un 99 %, de manera especial está comprendida entre un 90 % y un 95 %.

De manera preferente, la selectividad de la reacción, con relación a la monometilamina, a la dimetilamina y a la trimetilamina toma un valor ≥ 95 %, de manera especialmente preferente toma un valor ≥ 98 %.

40 Con el procedimiento de conformidad con la invención se obtienen las metilaminas, de manera preferente, en una relación en peso entre monometilamina (MMA) : dimetilamina (DMA) : trimetilamina (TMA) = < 35 : > 55 : \leq 10, de manera especial en una relación MMA: DMA: TMA = ≤ 35 : ≥ 60 : ≤ 5 .

De manera especialmente preferente, la reacción se lleva a cabo bajo condiciones isotermas, es decir con una desviación máxima de +/- 20°C, de manera preferente de +/- 5°C, de manera especialmente preferente de +/- 10°C, de manera especial de +/- 5°C, de una forma muy preferente de +/- 4°C, con respecto a la temperatura de la reacción predeterminada.

45 Los reactores adecuados a este respecto son los reactores de haces de tubos o los reactores isotérmicos tales como, por ejemplo, lo que han sido descritos en la publicación DE-A-34 14 717 (Linde AG, "Lindereaktor"), en la publicación EP-A1-534 195 (BASF AG) y en la publicación WO-A1-04/048313 (BASF AG) para la síntesis de las metilaminas, o los reactores adiabáticos con refrigeración intermedia.

50 La elaboración de la descarga del reactor puede ser llevada a cabo de acuerdo con los procedimientos conocidos por el técnico en la materia, por ejemplo de conformidad con la publicación DD-125 533 (VEB Leuna-Werke).

En el procedimiento para llevar a cabo la obtención de las metilaminas con el catalizador de forma selectiva, de conformidad con la invención, es preferente la conexión con un reactor que contenga un catalizador en equilibrio

de conformidad con las publicaciones US 4,485,261 y PEP-Review, No. 89-3-4.

Con objeto de garantizar un tiempo de vida prolongado del catalizador de forma selectiva, la proporción en aldehídos y, de manera especial, la proporción en formaldehído en la alimentación debería ser, de manera preferente, menor que 0,15 g por kg de catalizador por hora (véase la publicación EP-A-342 999).

5 En realizaciones especiales de la invención, el dimetiléter (DME), que es empleado en caso dado, la trimetilamina (TMA) y/o la monometilamina (MMA), que es empleada en caso dado, están constituidos por una corriente re ciclo correspondiente, procedente del producto elaborado de la reacción del procedimiento.

Regeneración del cuerpo moldeado de catalizador después de la síntesis continua de las metilaminas por medio de la reacción de metanol y/o dimetiléter con amoníaco:

10 En otra forma de realización del procedimiento de conformidad con la invención se lleva a cabo la regeneración del catalizador después del empleo, independientemente de su forma, por ejemplo después de la disminución de la actividad y/o de la selectividad, por medio de un procedimiento, según el cual se verifica la regeneración por medio de una combustión específica (por ejemplo a una temperatura situada en el intervalo comprendido entre 350 y 650°C) de los depósitos responsables de la desactivación. En este caso se trabajará, de
15 manera preferente, en una atmósfera de gas inerte, que contenga una cantidad exactamente definida de oxígeno o de sustancias suministradoras de oxígeno. Un procedimiento de regeneración de este tipo está descrito, entre otras publicaciones, en la WO-A-98/55228 y en la DE-A1-197 23 949 y, de manera especial, para catalizadores destinados a llevar a cabo la obtención de las metilaminas en la publicación JP-08 157 428 y en la publicación EP-A-0118 193, cuya divulgación respectiva queda incluida en toda su extensión en el objeto la presente solicitud por
20 medio de la referencia a las mismas.

Después de la regeneración quedan acrecentadas la actividad y/o la selectividad del catalizador, en comparación con el estado inmediatamente anterior al de la regeneración.

25 El catalizador de zeolita empleado de conformidad con la invención, que debe ser regenerado, es calentado bien en un dispositivo de conversión (reactor) o bien en un horno externo en una atmósfera, que contienen desde 0,1 hasta aproximadamente 20 partes en volumen de sustancias suministradoras de oxígeno, de manera especialmente preferente desde 0,1 hasta 20 partes en volumen de oxígeno, hasta una temperatura situada en el intervalo comprendido entre 250°C y 800°C, de manera preferente comprendida entre 400°C y 650°C y, de manera especial, comprendida entre 425°C y 500°C. El calentamiento se lleva a cabo en este caso, de manera preferente, con una velocidad de calentamiento comprendida entre 0,1°C/minuto y 20°C/minuto, de manera preferente
30 comprendida entre 0,3°C/minuto y 15°C/minuto y, de manera especial, comprendida entre 0,5°C/minuto y 10°C/minuto.

El catalizador es calentado, durante esta fase de calentamiento, hasta una temperatura a la que comiencen a descomponerse los depósitos, que son orgánicos en la mayoría de los casos, que se encuentran en el mismo, mientras que es regulada la temperatura al mismo tiempo a través del contenido en oxígeno y, de este modo, no
35 aumenta del tal modo que se produzcan deterioros de la estructura del catalizador. El aumento lento de la temperatura o bien la residencia a baja temperatura por medio del ajuste del contenido en oxígeno correspondiente y de la potencia de caldeo, constituye una etapa esencial en el caso de elevadas cargas orgánicas del catalizador, que debe ser regenerado, con objeto de impedir un recalentamiento local del catalizador.

40 La combustión de los depósitos orgánicos habrá concluido cuando se produzca una caída de la temperatura de la corriente de los gases de escape en la salida del reactor, a pesar de que sean crecientes las cantidades de sustancias suministradoras de oxígeno en la corriente gaseosa y/o a pesar del aumento de la concentración en oxígeno en la descarga del reactor, hasta el valor inicial. El tiempo necesario para llevar a cabo el tratamiento se encuentra situado, de manera preferente, respectivamente entre 1 y 30 h, de manera preferente se encuentra
45 situado entre aproximadamente 2 y aproximadamente 20 horas y, de manera especial, se encuentra situado entre aproximadamente 3 y aproximadamente 10 horas.

El enfriamiento subsiguiente del catalizador, que ha sido regenerado de este modo, se llevará a cabo, de manera preferente, de tal modo que el enfriamiento no se produzca de una manera demasiado rápida dado, en otro caso, podría ser influenciada negativamente la resistencia mecánica del catalizador.

50 Puede ser necesario someter al catalizador, una vez llevada a cabo la regeneración, por calcinación, tal como se ha descrito más arriba, a un enjuagado con agua y/o con ácidos diluidos tale como, por ejemplo, el ácido clorhídrico, con objeto de eliminar la carga inorgánica del catalizador (trazas de álcali, etc) que queda remanente, en caso dado, debido a las impurezas de los eductos. A continuación puede llevarse a cabo un nuevo secado y/o una nueva calcinación del catalizador.

55 En otra forma de realización del procedimiento de conformidad con la invención, se lleva acabo un lavado del catalizador, desactivado al menos en parte, como paso previo al calentamiento de conformidad con el procedimiento de regeneración con un disolvente en el reactor de conversión o en un reactor externo, con objeto de retirar el producto valorizable aún adherido. En este caso se llevará a cabo el lavado de tal modo, que ciertamente

5 puedan desprenderse del catalizador los respectivos productos valorizables adheridos sobre el mismo, pero de modo que la temperatura y que la presión no sean elegidos con un valor tal que sean retirados también los depósitos, que son orgánicos en la mayoría de los casos. En este caso, el catalizador es simplemente enjuagado, de manera preferente, con un disolvente adecuado. De este modo son adecuados para este proceso de lavado todos aquellos disolventes en los que se disuelva bien el correspondiente producto de la reacción. La cantidad empleada de disolvente así como la duración del proceso de lavado, no son críticos. El proceso de lavado puede ser repetido varias veces y puede ser llevado a cabo a temperatura elevada, Cuando se utilice CO₂ a título de disolvente es preferente una presión supercrítica, en otro caso puede llevarse a cabo el proceso de lavado bajo la presión normal o bien bajo presión elevada o subcrítica. De manera general, el catalizador es secado una vez concluido el proceso de lavado. Aún cuando el proceso de secado no es crítico, en general, la temperatura del secado no debería sobrepasar en gran medida a la temperatura de ebullición del disolvente empleado para el lavado, con objeto de evitar una evaporación espontánea del disolvente en los poros, de manera especial en los microporos, dado que esto podría conducir, así mismo, a deterioros del catalizador.

15 Una realización preferente del procedimiento de obtención consiste en que no tiene que ser interrumpido el procedimiento continuo, de conformidad con la invención, para la síntesis de las metilaminas durante la regeneración del catalizador de conformidad con la invención, con objeto de aumentar de este modo el rendimiento del procedimiento. Esto puede conseguirse por medio del empleo de, al menos, dos reactores conectados en paralelo, que pueden hacerse trabajar de manera alternativa.

20 La regeneración del catalizador puede ser llevada a cabo de tal manera, que sea desacoplado de la correspondiente etapa de reacción, al menos, uno de los reactores conectados en paralelo y se efectúe la regeneración del catalizador contenido en este reactor, estando disponible siempre en cada etapa, al menos, un reactor para llevar a cabo la conversión del educto o de los eductos en el transcurso del procedimiento continuo.

Ejemplos

25 Las superficie BET (m²/g) y los volúmenes de los poros (ml/g) fueron determinados de conformidad con la norma DIN 66131 y respectivamente de conformidad con la norma DIN 66134.

Análisis por medio de cromatografía gaseosa GC:

30 Las descargas de la reacción fueron analizadas por medio de la cromatografía gaseosa en línea. La separación de las metilaminas se llevó a cabo en este caso en una columna de GC optimizada para aminas de cadena corta (Varian CP-Volamine), para la detección se empleó un detector de la conductibilidad térmica (WLD). Se determinó el contenido en metanol no transformado, deduciéndose a partir del mismo la actividad del catalizador.

La determinación / medición de la dureza al corte se llevó a cabo como se ha descrito en la publicación WO-A-04/108280 (BASF AG):

35 Las durezas al corte se midió en un aparato de la firma Zwick (tipo: BZ2.5/TS1S; carga inicial: 0,5 N, velocidad de la carga inicial: 10 mm/minuto; velocidad de ensayo: 1,6 mm/minuto) y son los valores medios respectivamente de 10 macarrones de catalizador medidos.

La dureza al corte fue determinada en detalle de la manera siguiente (véase también más arriba en la descripción):

40 Se sometieron cuerpos extruidos a una fuerza creciente por medio de una cuchilla de 0,3 mm de espesor, hasta que el cuerpo extruido era separado. La fuerza necesaria para ello es la dureza al corte en N (Newtons). La determinación se llevó a cabo en un dispositivo de ensayo de la firma Zwick, Ulm, con plato giratorio fijo y punzón vertical, con movimiento libre, con cuchilla de 0,3 mm de espesor. El punzón móvil con la cuchilla estaba conectado con una caja dinamométrica con objeto de registrar la fuerza y se movía durante la medición hacia el plato giratorio fijo, sobre el que se encontraba el cuerpo moldeado de catalizador, que debía ser ensayado. El aparato de ensayo estaba controlado por medio de un ordenador, que registró y evaluó los resultados de la medición. A partir de una muestra de catalizador perfectamente removida se tomaron 10 cuerpos extruidos rectos, exentos de grietas dentro de lo posible, con una longitud media comprendida entre 2 y 3 veces el diámetro, se determinaron sus durezas al corte y a continuación se extrajo el valor medio.

Ejemplo comparativo 1

50 Se mezclaron durante 60 minutos 150 g de mordenita sintética small-pore (forma H, Si/Al = 6,0) junto con 71 ml de agua, 93 g del producto Ludox® AS40 (= sílice coloidal) y 7,5 g de metilcelulosa en un amasador mecánico. A continuación se formó la pasta en una prensa extrusora para formar macarrones de 2 mm. Los macarrones se secaron durante 16 horas a 120°C y, a continuación, fueron calcinados en un horno de mufla durante 5 horas a 500°C con aporte de aire. Se obtuvieron 164 g de catalizador. La dureza al corte de los macarrones fue de 2,1 N. Los macarrones de catalizador fueron fragmentados a través de un tamiz de 1,6 mm y se recogió la fracción comprendida entre 1,6 y 0,5 mm.

Ejemplo 1

5 La obtención se llevó a cabo de manera análoga a la del ejemplo comparativo 1 a partir de 105 g de mordenita sintética small-port (forma H, Si/Al = 6,0), 73 ml de agua, 37 g del producto Silres® MSE100 (= metilsilicona en tolueno) y 5,2 g de metilcelulosa. Se obtuvieron 109 g de catalizador. La dureza al corte de los macarrones fue de 25 N. Los macarrones de catalizador fueron fragmentados a través de un tamiz de 1,6 mm y se recogió la fracción comprendida entre 1,6 y 0,5 mm.

Ejemplo 2

10 La obtención se llevó a cabo de manera análoga a la del ejemplo comparativo 1 a partir de 150 g de mordenita sintética small-port (forma H, Si/Al = 6,0), 52 ml de agua, 93 g del producto Ludox® AS40, 11 g del producto Silres® MSE100 y 7,5 g de metilcelulosa. Se obtuvieron 164 g de catalizador. La dureza al corte de los macarrones fue de 5,4 N. Los macarrones de catalizador fueron fragmentados a través de un tamiz de 1,6 mm y se recogió la fracción comprendida entre 1,6 y 0,5 mm.

Ejemplo de síntesis 1

15 Se cargaron 25 ml del catalizador procedente del ejemplo comparativo 1 en un reactor tubular, calentado eléctricamente, (longitud 50 cm, diámetro 12 mm). El catalizador se calentó a 320°C durante la noche, bajo una corriente de nitrógeno. A continuación se dosificaron NH₃ (18,1 g/h) y metanol (18,9 g/h) a 20 bares. Al cabo de un tiempo de marcha de 10 horas se sometió la descarga de la reacción a una cromatografía gaseosa.

La conversión del metanol fue del 99,6 %. La proporción en monometilamina (MMA), en dimetilamina (DMA) y en trimetilamina (TMA), referido a las tres metilaminas formadas, fue de 29 : 46 : 25 % en peso.

Ejemplo de síntesis 2

20 La realización del ensayo se llevó a cabo de manera análoga a la del ejemplo de síntesis 1 pero, sin embargo, con el catalizador procedente del ejemplo 1. Al cabo de 10 horas la conversión del metanol fue del 98,3 %, la relación entre MMA : DMA : TMA fue de 34 : 65 : 1 % en peso (referido a las tres metilaminas formadas).

25 Al cabo de un tiempo de marcha de 30 horas la conversión del metanol fue del 97,5 % y la relación entre MMA : DMA : TMA fue de 34 : 65 : 1 % en peso (referido a las tres metilaminas formadas).

Ejemplo de síntesis 3

La realización del ensayo se llevó a cabo de manera análoga a la del ejemplo de síntesis 1 pero, sin embargo, con el catalizador procedente del ejemplo 2. Al cabo de 10 horas la conversión del metanol fue del 98,8 %, la relación entre MMA : DMA : TMA fue de 33 : 63 : 4 % en peso (referido a las tres metilaminas formadas).

30 Al cabo de un tiempo de marcha 30 horas la conversión del metanol fue del 98,4 % y la relación entre MMA : DMA : TMA fue de 33 : 63 : 4 % en peso (referido a las tres metilaminas formadas).

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la síntesis continua de metilaminas por medio de la reacción de metanol y/o de dimetiléter con amoníaco en presencia de un catalizador heterogéneo, **caracterizado porque** a título de catalizador es empleado un cuerpo moldeado que contiene un material microporoso y, al menos, un compuesto organosilícico a título de agente aglutinante, que puede ser preparado por medio de un procedimiento la etapas correspondientes a

- 5 (I) la obtención de una mezcla, que contiene el material microporoso, el agente aglutinante, un agente empastante y un disolvente,
- (II) la formación de la mezcla y la compactación de la mezcla,
- (III) la conformación de la mezcla compactada, con obtención de un cuerpo moldeado,
- (IV) el secado del cuerpo moldeados y
- 10 (V) la calcinación del cuerpo moldeado, que ha sido secado.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** es empleada una silicona a título de agente aglutinante en el procedimiento para la obtención del cuerpo moldeado de catalizador.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** es empleada una metilsilicona a título de agente aglutinante en el procedimiento para la obtención del cuerpo moldeado de catalizador.

- 15 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** es empleada en el procedimiento para la obtención del cuerpo moldeado de catalizador, a título de agente aglutinante, una silicona cíclica de la fórmula $[-\text{SiO}(\text{OR})(\text{R}')-]_x$ o una silicona lineal de la fórmula $\text{RO}-[\text{SiO}(\text{OR})(\text{R}')-]_x-\text{R}$ o un mezcla de estas siliconas, significando R y R' grupos alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono y significando x un número situado en el intervalo comprendido entre 2 y 50.

- 20 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** se transforma al menos un 80 % en peso del compuesto organosilícico en SiO_2 altamente dispersado por medio de la calcinación del cuerpo moldeado de conformidad con (V) y la proporción en peso del SiO_2 altamente dispersado, formado de este modo, en el cuerpo moldeado se encuentra situada en el intervalo comprendido entre un 5 y un 70 % en peso.

- 25 6.- Procedimiento según la reivindicación precedente, **caracterizado porque** la proporción en peso del SiO_2 altamente dispersado, formado, en el cuerpo moldeado se encuentra situada en el intervalo comprendido entre un 10 y un 50 % en peso.

7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la calcinación de conformidad con (V) se lleva a cabo en presencia de aire, de hidrógeno, de nitrógeno, de helio, de argón y/o de vapor o de mezclas de los mismos.

- 30 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** en el procedimiento para la obtención del cuerpo moldeado de catalizador el material microporoso de conformidad con (I) es un silicato cristalino, un alumosilicato cristalino (= material zeolítico), un silicoalumofosfato cristalino y/o un alumofosfato cristalino.

- 35 9.- Procedimiento según la reivindicación precedente, **caracterizado porque** el alumosilicato cristalino es una zeolita y presenta el tipo estructural MOR, CHA, ERI, KFI, RHO, BEA, FAU, OFF, NES, HEU, FER, MFI o MEL.

10.- Procedimiento según la reivindicación precedente, **caracterizado porque** la zeolita es una mordenita con propiedades small-port.

- 40 11.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizado porque** el material zeolítico presenta una superficie específica (de conformidad con la norma DIN 66131 (BET)) de al menos $200 \text{ m}^2/\text{g}$ y contiene poros con un volumen de los poros de, al menos, $0,5 \text{ ml/g}$ (de conformidad con la norma DIN 66134 (Langmuir)).

12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** en el procedimiento para la obtención del cuerpo moldeado de catalizador, el disolvente de conformidad con (I) está constituido por agua.

- 45 13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** en el procedimiento para la obtención del cuerpo moldeado de catalizador, el agente empastante de conformidad con (I) está constituido por la celulosa, por un derivado de la celulosa y/o por un almidón.

14.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** en el procedimiento para la obtención del cuerpo moldeado de catalizador, la mezcla de conformidad con (I) contiene, de manera adicional, al menos un formador de poros.

- 15.- Procedimiento según la reivindicación precedente, **caracterizado porque** el formador de poros está constituido por un óxido de polialquileo, por un poliacrilato, por pulpa y/o por grafito.
- 5 16.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** en el procedimiento para la obtención del cuerpo moldeado de catalizador se lleva a cabo la conformación de conformidad con (III) por medio de una extrusión.
- 17.- Procedimiento según la reivindicación precedente, **caracterizado porque** el diámetro de los cuerpos extruidos está situado en el intervalo comprendido entre 0,5 y 20 mm y la relación entre la longitud y el diámetro se encuentra situada en el intervalo comprendido entre 0,7 y 10.
- 10 18.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** en el procedimiento para la obtención del cuerpo moldeado de catalizador se lleva a cabo la calcinación de conformidad con (V) a una temperatura situada en el intervalo comprendido entre 350 y 750°C y durante un periodo de tiempo situado en el intervalo comprendido entre 1 y 24 horas.
- 19.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el cuerpo moldeado de catalizador presenta dureza al corte de, al menos, 10 N.
- 15 20.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el cuerpo moldeado de catalizador presenta una superficie específica (de conformidad con la norma DIN 66131 (BET)) de, al menos, 200 m²/g y contiene poros con un volumen de los poros de, al menos, 0,3 ml/g (de conformidad con la norma DIN 66134 (Langmuir)).
- 20 21.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el material microporoso está presente en el cuerpo moldeado de catalizador de conformidad con la reivindicación 1 (I), al menos en parte en la forma H⁺ y/o en la forma NH₄⁺.
- 22.- Procedimiento para la síntesis continua de metilaminas según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la corriente de alimentación contiene monometilamina, dimetilamina y/o trimetilamina, además de contener metanol y/o dimetiléter y amoníaco.
- 25 23.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la relación molar N/C en la mezcla de alimentación se encuentra situada en el intervalo comprendido entre 0,6 y 4,0.
- 24.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la temperatura de la reacción se encuentra situada en el intervalo comprendido entre 250 y 450°C.
- 30 25.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la presión absoluta se encuentra situada en el intervalo comprendido entre 5 y 50 bares.
- 26.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la carga de catalizador, expresada en kilogramos de metanol por kilogramo de catalizador por hora, se encuentra situada en el intervalo comprendido entre 0,1 y 2,0 h⁻¹.
- 35 27.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la proporción en trimetilamina (TMA) en la mezcla producida es menor que un 10 % en peso referido a la suma de las metilamina.
- 28.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** se lleva a cabo una regeneración del catalizador empleado por medio de una combustión específica de los depósitos responsables de la desactivación.