

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 522**

51 Int. Cl.:

**B01J 21/12** (2006.01)

**B01J 21/04** (2006.01)

**B01J 35/10** (2006.01)

**C07C 211/04** (2006.01)

**C07C 209/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2006 E 06793698 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **18.06.2008 EP 1931466**

54 Título: **Cuerpo moldeado que contiene un silicato de aluminio y un óxido de aluminio y procedimiento para la producción continuada de metilaminas**

30 Prioridad:

**29.09.2005 DE 102005046815**

**18.10.2005 DE 102005049746**

**01.06.2006 EP 06114868**

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

**01.02.2013**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Ludwigshafen  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**BOSCH, MARCO;  
RÖTTGER, RODERICH;  
EBERHARDT, JAN;  
KRUG, THOMAS;  
WEBER, THEODOR;  
ROSS, KARL-HEINZ y  
JULIUS, MANFRED**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 394 522 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

Cuerpo moldeado que contiene un silicato de aluminio y un óxido de aluminio y procedimiento para la producción continuada de metilaminas.

5 La presente invención se refiere a un cuerpo moldeado que contiene un silicato de aluminio y un óxido de aluminio, a un procedimiento para su producción y a un procedimiento para la producción continua de metilaminas mediante la reacción de metanol y/o dimetil éter con amoniaco.

La monometilamina (MMA) es un producto intermedio, que puede utilizarse en la síntesis de productos farmacéuticos (por ejemplo, teofilina), pesticidas (carbarilo, metam sódico, carbofurano), tensioactivos, reveladores fotográficos, explosivos y disolventes tales como N-metil-2-pirrolidona (NMP).

10 La dimetilamina (DMA) es igualmente un producto intermedio sintético. Ejemplos para productos a base de dimetilamina son fungicidas y aceleradores de la vulcanización (zinc-bis-dimetilditiocarbamato) (ziram), diamida del ácido tetrametiltioperoxidicarbónico (TMTD), diamida del ácido tetrametilcarbónico (MTMT), el propelente 1,1-dimetilhidrazina, diferentes productos farmacéuticos, monómeros como por ejemplo, metacrilato de dimetilaminoetil, disolventes (N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida), catalizadores [por ejemplo, 2,4,6-bis[(dimetilamino)metil]fenol (DMP 30)], el insecticida Dimefax, tensioactivos y resinas de intercambio iónico.

La trimetilamina (TMA) se utiliza en la producción de sales de colina, almidones catiónicos, desinfectantes, agentes de flotación, edulcorantes y resinas de intercambio iónico.

20 La síntesis de monometilamina (MMA), dimetilamina (DMA) y trimetilamina (TMA) se realiza a partir de amoniaco y metanol en la fase gaseosa por ejemplo en alúmina amorfa, o sílice-alúmina (mezclas de óxido de aluminio y óxido de silicio) a presiones de desde 10 hasta 50 bar. En la aplicación de temperaturas superiores (de 350 a 475°C) en estos catalizadores heterogéneos se produce el equilibrio termodinámico o casi se alcanza, cuando el tiempo de estadía en el reactor a presión dada y a temperatura de alimentación dada es suficiente (véase: *Catalysis Today*, 1997, 37, páginas 71 - 102).

25 Para la alquilación del amoniaco, monometilamina (MMA) y/o dimetilamina (DMA) con metanol (= reacción de aminación) se aplica que la velocidad de reacción aumenta en el orden  $\text{NH}_3 < \text{MMA} < \text{DMA}$ . De manera correspondiente el porcentaje de TMA en los "catalizadores de equilibrio" amorfos en el paso directo, con respecto a la suma de MMA, DMA y TMA, se encuentra entre el 35 y el 75 por ciento en peso. La distribución de producto depende de la temperatura y de la razón N/C (véase: *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43, páginas 5123 - 5132).

30 El consumo mundial de trimetilamina se encuentra con respecto a la cantidad total de las metilaminas a menos del 20 por ciento en peso (véase: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5ª edición, A16, páginas 535 - 541). Por tanto es necesario, aumentar el porcentaje de DMA y MMA en la mezcla de reacción. Esto se logra mediante recirculación de TMA y amoniaco en el catalizador, en la síntesis se convierte TMA en una mezcla de MMA, DMA y TMA (= reacción de transalquilación). El procedimiento para la producción de metilaminas a partir de metanol y amoniaco, combinándose la reacción de afinación y transalquilación, se denomina proceso de Leonard (véase: el documento US 3.387.032, "Alkylamines" PEP Report n.º 138, 1981, (SRI International, Menlo Park, California) e Hydrocarbon Process 1979, 58, páginas 194 ss.). Mediante la recirculación la mezcla de producto puede ajustarse según sea necesario; un ejemplo típico es una mezcla compuesta por un 34% en peso de MMA, 46% en peso de DMA y 20% en peso de TMA ("Alkylamines" PEP Report n.º 138, 1981).

40 En el documento US 1.875.747 (Martin *et al.*) se describe la producción de metilaminas a partir de  $\text{NH}_3$  y MeOH en catalizadores de silicato de aluminio a temperaturas entre 300 y 500°C. El silicato de aluminio puede utilizarse como sólido sintético o en forma de tierra arcillosa.

45 En el documento EP-A-64 380 (DuPont) se describe un catalizador, que se obtendrá mediante el tratamiento de un silicato de aluminio con las sales básicas de sodio, potasio, litio, bario o estroncio, encontrándose el porcentaje de Na, K, Li, Ba o Sr entre el 0,1 y 6% en peso. Del mismo modo se menciona el uso del catalizador para la producción de metilaminas a partir de metanol y amoniaco, pudiendo ajustarse el porcentaje de monometilamina (MMA) mediante un aumento del porcentaje alcalino o alcalinotérreo.

50 En el documento DD-A-266 096 (VEB Leuna) se describe un procedimiento para la producción de metilaminas en un catalizador de deshidratación de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , pulverizándose un vehículo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - o  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  en el lecho fluidizado con una suspensión con contenido en ácido nítrico de boemita y caolina finamente molidas en agua y presentando el catalizador esférico tras la activación térmica a desde 400 hasta 600°C una densidad aparente de desde 0,5 hasta 0,6 kg/l, un contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de desde el 70 hasta el 80% así como un volumen de poro de desde 0,75 hasta 0,85 ml/g, debiendo presentar el volumen de poro en la zona de los poros con un diámetro por debajo de 15 nm al menos 0,3 ml/g y en la zona de los poros con un diámetro por encima de 15 nm al menos 0,4 ml/g y de

aquí a su vez en la zona de los poros con un diámetro por encima de 100 nm al menos 0,2 ml/g. Los catalizadores según la invención tiene supuestamente un tiempo de permanencia un 20% más largo y tras la degradación presenta menos deposiciones carbonadas y cuerpos moldeados destruidos. El porcentaje de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entre el 70 y el 80% corresponde a una razón Al/Si molar entre 2,7 y 4,7.

5 En el documento DD-A-149 213 (VEB Leuna) se da a conocer un procedimiento para la producción de metilaminas en catalizadores con acción de deshidratación, que contienen óxido de aluminio activo, utilizándose un catalizador producido a base de caolina y pseudoboemita, que además de óxido de aluminio contiene del 12 al 18% en peso de dióxido de silicio, cuyo volumen de poro total es mayor de 0,5 ml/g, ascendiendo el porcentaje de los poros con un diámetro menor de 4 nm a al menos el 30% y mayor de 15 nm a como máximo el 10% y siendo su tamaño de grano  
10 o grosor de pared menor de 4 nm. Según los datos, el catalizador pudo hacerse funcionar 13 meses sin una desactivación significativa [ $U(\text{MeOH}) > 99\%$ ], la deposición sobre el catalizador de degradación contenía aproximadamente el 1,2% en peso de carbono. El porcentaje de  $\text{SiO}_2$  entre el 12 y el 18% corresponde a una razón Al/Si molar entre 5,4 y 8,6.

15 En el documento EP-A-62 428 (= US 4.370.503) se describe el uso de un catalizador compuesto por del 88 al 99% en peso de alúmina y del 1 al 13% en peso de sílice para la producción de metilaminas a partir de metanol o dimetil éter y amoniaco. Las distribuciones de peso de sílice y alúmina corresponden a una razón Al/Si molar de desde 7,9 hasta 116,7. El catalizador está presente habitualmente como comprimido con un diámetro y/o una longitud de desde 3 hasta 13 mm. El volumen de poro de los comprimidos se encuentra entre 0,2 y 0,8 ml/g, la superficie BET entre 100 y 250  $\text{m}^2/\text{g}$ .

20 En el documento DD-A-108 275 (Becker *et al.*) se describe un procedimiento para la producción de metilaminas en catalizadores dispuestos de manera fija, compuestos por óxido de aluminio y/o silicatos de aluminio, utilizándose el catalizador en forma de cordón hueco, cuyo diámetro total asciende a desde 3 hasta 10 mm y cuyo diámetro de espacio hueco asciende a desde 1 hasta 5 mm, con al menos un 30% de los poros con un diámetro mayor de 100 Å, una superficie de al menos 130  $\text{m}^2/\text{g}$  y una acidez de como máximo  $2,0 \times 10^{-5}$  mol  $\text{NH}_3/\text{g}$ . En comparación con el  
25 cordón macizo, supuestamente, al usar el cordón hueco se midió una pérdida de presión un 41% menor, se formaron menos componentes secundarios, pudo reducirse la deposición de compuestos pobres en hidrógeno y pudo aumentarse el tiempo de permanencia del catalizador un 30%.

30 En el documento SU-A1-1766 499 (Chem. Abstr. 120: 57149) se describe la producción de un catalizador de sílice-alúmina. La ventaja con respecto al estado de la técnica consiste según la descripción en el uso de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  en lugar de pseudoboemita, la disminución de la razón de masa de caolina con respecto a hidróxido de aluminio de 50 a 10, la adición de un elemento que se ha vuelto a moler en la producción de catalizador y la peptización de la mezcla antes de la extrusión con  $\text{HNO}_3$ , seguido de un tratamiento con una disolución amoniacal. Con las medidas, supuestamente, puede aumentarse la actividad y mejorarse la propiedad mecánica de los cuerpos moldeados.

35 En el documento SU-A1-1766 500 (Chem. Abstr. 120: 57148) basándose en el documento SU-A1-1766 499 se describe el uso ventajoso de ácido fórmico en lugar de ácido nítrico para la peptización de la masa de extrusión.

40 En el documento DE-A-1 543 731 (Leonard) se enseña un procedimiento para la producción de aminas mediante la reacción de amoniaco con alcoholes, éteres y mezclas de los mismos en la fase de vapor y en presencia de catalizadores, presentando el catalizador una base de gel de sílice, sobre la que se aplican óxido de aluminio activo y trazas de productos intermedios de sal metálica. El catalizador se desactiva en parte antes del uso mediante un tratamiento con vapor de agua a 1 - 50 atmósferas. El catalizador contiene habitualmente entre el 12 y el 13% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Mediante el tratamiento de vapor se reduce la superficie total del catalizador a  $90 \pm 20$   $\text{m}^2/\text{g}$  y se ajusta el volumen de poro a  $0,34 \pm 0,10$  ml/g y el diámetro de poro a  $74 \pm 10$  Å. Mediante la desactivación del silicato de aluminio y la aplicación de sales de plata, renio, molibdeno y cobalto, supuestamente, pudo elevarse el porcentaje de DMA en la mezcla de reacción desde el 32 hasta el 35% en peso a  $> 50\%$  en peso.

45 Según los datos del informe PEP mencionado anteriormente de 1981, que habla de la producción de alquilaminas, especialmente metilaminas, el tiempo de permanencia de un catalizador de silicato de aluminio asciende a aproximadamente 1,5 años. ("Alkylamines", M. Arné, Process Economics Program Report n.º 138, 1981, California, EE.UU., páginas 19 - 41).

50 El tiempo de permanencia de los catalizadores de silicato de aluminio descritos del estado de la técnica se encuentra en como máximo 2 años.

La solicitud de patente alemana DE-A-102004062718, (BASF AG) se refiere a un procedimiento para la producción de metilaminas a partir de metanol en presencia de un tamiz molecular ácido, selectivo de forma y en presencia de hidrógeno.

Para el desarrollo de un catalizador para el procedimiento de metilamina se desea que el catalizador sea activo tanto para la reacción de aminación como para la de transalquilación en las condiciones de reacción predeterminadas. Por reacción de aminación se entiende la reacción de amoniaco, MMA y/o DMA con metanol y/o dimetil éter con separación de agua. La transalquilación es la reacción de MMA, DMA y/o TMA consigo misma o con amoniaco (véase: Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, 1996, vol. A16, páginas 535 - 541 y Catalysis Today 1997, 37, páginas 71 - 102).

Las dos reacciones se catalizan de manera ácida, de modo que la acidez del catalizador, que se determina mediante la densidad y fuerza de los centros ácidos de Lewis y/o de Brönsted, es de importancia decisiva (véase: Ind. Eng. Chem. Res. 2004, 43, páginas 5123 - 5132). La acidez del catalizador debería optimizarse según la invención de tal modo, que sea posible una activación de los eductos mediante la formación de complejos con el centro activo, aunque los complejos no sean tan estables, que se formen coque y/o precursores de coque o se desactiven los centros activos. Una posibilidad de influir en la acidez del catalizador es el ajuste de la razón Al/Si molar.

Una vez ajustada la acidez del catalizador, según la invención se optimiza el tiempo de estadía de los eductos y productos en los cuerpos moldeados de catalizador, de modo que es posible una difusión suficiente de los eductos y productos de y a los centros activos así como del medio de reacción en y desde los poros del catalizador, en las condiciones de reacción dadas. Como los catalizadores de sílice-alúmina en general no son microporosos, una optimización de la porosidad del catalizador significa una optimización de los macroporos (diámetro de poro > 25 nm) y/o mesoporos (diámetro de poro 1 - 25 nm).

Para el uso del catalizador a escala de producción debe seleccionarse la geometría del cuerpo moldeado de tal manera, que la pérdida de presión en el reactor sea lo más reducida posible. Además, los cuerpos moldeados en las condiciones de reacción dadas, deben ser mecánicamente tan estables, que sean posibles niveles de llenado de, por ejemplo, hasta 40 m y se minimice la formación de desgaste durante la reacción.

La presente invención se basó por tanto en el objetivo de encontrar un catalizador mejorado y un procedimiento económico mejorado para la producción de metilaminas. En particular, el procedimiento garantizará un tiempo de permanencia del catalizador de más de 2 años con una conversión de metanol elevada (por ejemplo > 95%).

A este respecto se encontró un cuerpo moldeado que contiene un silicato de aluminio y óxido de aluminio, que se caracteriza porque el cuerpo moldeado presenta una razón Al/Si molar en el intervalo de desde 10 hasta 35 y para poros con un diámetro mayor de 1 nm una distribución de poros al menos bimodal, correspondiendo el volumen de los poros del cuerpo moldeado con un diámetro mayor de 10 nm a al menos el 40% del volumen de poro total del cuerpo moldeado.

Los volúmenes de poro se determinan con porosimetría de Hg según la norma DIN 66134.

Además se encontró un procedimiento para la producción del cuerpo moldeado mencionado anteriormente, que se caracteriza porque comprende las etapas de

(I) producir una mezcla, que contiene el silicato de aluminio, en este caso en particular arcilla, el óxido de aluminio como aglutinante, un agente de formación de pasta y un disolvente,

(II) mezclar y compactar la mezcla,

(III) moldear la mezcla compactada obteniendo un cuerpo moldeado,

(IV) secar el cuerpo moldeado y

(V) calcinar el cuerpo moldeado secado,

y se encontró un procedimiento para la producción continua de metilaminas mediante la reacción de metanol y/o dimetil éter con amoniaco en presencia de un catalizador heterogéneo, que se caracteriza porque como catalizador se utilizan los cuerpos moldeados mencionados anteriormente.

En el procedimiento según la invención el tiempo de permanencia del catalizador según la invención asciende a más de 3 años, en particular a más de 4 años, y se encuentra por ejemplo en el periodo de tiempo de desde 3,5 hasta 6 años.

Con respecto a la producción y las propiedades de los cuerpos moldeados según la invención, que se utilizan en el procedimiento según la invención como catalizador:

## El silicato de aluminio (etapa I)

5 Como silicato de aluminio se utilizan preferiblemente arcillas y dentro de éstas en particular preferiblemente los silicatos laminares del grupo de los caolines (véase: Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición, 2000 edición electrónica, capítulo 2 y Lehrbuch der Anorganischen Chemie, A.F. Holleman, E. Wiberg, de Gruyter-Verlag, Berlín, 91ª-100ª edición, 1985, páginas 771 - 776). De manera muy especialmente preferida se utiliza caolinita {fórmula bruta:  $\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]$ }.

10 La caolinita es un componente fundamental del caolín, que entre otras cosas se obtiene en yacimientos en Georgia, Inglaterra, los Estados Unidos, Brasil, Alemania, la República Checa, España, Rusia y Australia (véase: Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición, 2000 edición electrónica, capítulo 3.1). El caolín natural contiene además de caolinita cantidades reducidas de feldespato, mica y cuarzo y puede limpiarse mediante procedimientos conocidos por el experto; a este respecto se trata, en particular, de los procedimientos "dry process" y "wet process" mencionados en Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición, 2000 edición electrónica, capítulo 4.1. De manera sintética la caolinita puede obtenerse mediante síntesis hidrotermal a partir de ácido polisilícico e hidróxido de aluminio a  $\text{pH} < 7$ .

15 La arcilla, preferiblemente el caolín y de manera especialmente preferida la caolinita, contiene preferiblemente trazas de titanio, hierro, sodio y potasio. El porcentaje de estos elementos se encuentra preferiblemente para titanio entre el 0,1 y el 1,0% en peso, para hierro entre el 0,1 y el 1,0% en peso, para potasio entre el 0,1 y el 5,0% en peso y para sodio entre el 0,1 y el 5,0% en peso.

20 El porcentaje de silicato de aluminio, en particular de arcilla, preferiblemente caolín y de manera especialmente preferida caolinita, en el cordón de catalizador acabado se encuentra entre el 1 y el 30% en peso, preferiblemente entre el 2 y el 20% en peso y de manera especialmente preferida entre el 5 y el 15% en peso.

## El aglutinante óxido de aluminio (etapa I)

Como aglutinante se utilizan óxidos del aluminio y de manera especialmente preferida  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

25 Como precursor para el óxido de aluminio en la etapa I se añade hidróxido de aluminio y/u óxido/hidróxido de aluminio a la mezcla. Como hidróxido de aluminio puede utilizarse tanto el  $\text{Al}(\text{OH})_3$  sintético como la hidrargilita [ $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ ] natural. Como óxido/hidróxido de aluminio [ $\gamma\text{-Al}(\text{O})\text{OH}$ ] se utilizan preferiblemente boemita y/o seudoboemita.

En una forma de realización especial se utiliza una mezcla a partir de hidróxido de aluminio y/u óxido/hidróxido de aluminio y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  como precursor.

30 En la etapa de calcinación según V se convierte en particular al menos el 80% del hidróxido de aluminio y/u óxido/hidróxido de aluminio utilizado en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

El porcentaje de aglutinante en el cuerpo moldeado acabado, por ejemplo el cordón, asciende en particular a al menos el 50% en peso y se encuentra preferiblemente entre el 50 y el 99% en peso, de manera especialmente preferida entre el 75 y 95% en peso.

## 35 El disolvente (etapa I)

Como disolvente, que también puede ser un diluyente, se utiliza en particular agua.

Al agua se le puede añadir tanto ácidos de Brönsted como bases de Brönsted.

40 Ácidos de Brönsted adecuados son por ejemplo ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico o ácidos carboxílicos, ácidos dicarboxílicos o ácidos oligo o policarboxílicos, tales como por ejemplo ácido nitrilotriacético, ácido sulfosalicílico o ácido etilendiaminotetraacético.

Preferiblemente se utiliza como ácido de Brönsted ácido fórmico o ácido nítrico.

Bases de Brönsted adecuadas son alquilaminas primarias, secundarias o terciarias, amoniaco, así como hidróxidos metálicos de alcalinotérreos, alcalinos o de tierras raras.

Preferiblemente se utiliza amoniaco como base de Brönsted.

El porcentaje de ácidos de Brönsted y/o bases de Brönsted en el disolvente (por ejemplo agua) se encuentra especialmente entre el 0,5 y el 99% en peso, preferiblemente entre el 1 y el 50% en peso, de manera especialmente preferida entre el 5 y el 25% en peso.

5 La adición del disolvente hace que la mezcla tenga la consistencia correcta para el procesamiento posterior en la etapa de moldeado. El porcentaje de disolvente se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde el 0,5 hasta el 80% en peso, de manera adicionalmente preferida en el intervalo de desde el 0,8 hasta el 50% en peso, de manera adicionalmente preferida en el intervalo de desde el 1 hasta el 40% en peso, y de manera especialmente preferida en el intervalo de desde el 1,5 hasta el 30% en peso, en cada caso con respecto a la masa total de la mezcla según la etapa I.

10 En una forma de realización especial la mezcla se trata en primer lugar con una disolución de un ácido de Brönsted (por ejemplo ácido fórmico) y a continuación con una disolución de una base de Brönsted (por ejemplo  $\text{NH}_3$ ).

El agente de formación de pasta (etapa I)

En la producción de la mezcla según (I) se añade al menos un agente de formación de pasta (= aditivo orgánico).

15 Como agente de formación de pasta pueden utilizarse todos los compuestos adecuados para ello. Preferiblemente son polímeros orgánicos, en particular hidrófilos tales como por ejemplo celulosa, derivados de la celulosa, tales como por ejemplo metilcelulosa, almidón, tal como por ejemplo almidón de patata, poliacrilatos, poli(acrilato de metilo), poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona (PVP), poliisobuteno (PIB) o politetrahidrofurano (PTHF).

En particular pueden introducirse compuestos como agentes de formación de pasta, que también actúan como formadores de poros.

20 En una forma de realización especialmente preferida del procedimiento según la invención, como se describe a continuación, se elimina el agente de formación de pasta en la etapa V mediante calcinación a al menos el 90% en peso.

25 La adición del agente de formación de pasta hace que la mezcla tenga la consistencia correcta para el procesamiento posterior en la etapa de moldeado. El porcentaje de agente de formación de pasta se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde el 0,5 hasta el 80% en peso, de manera adicionalmente preferida en el intervalo de desde el 1 hasta el 50% en peso, de manera adicionalmente preferida en el intervalo de desde el 2 hasta el 40% en peso, y de manera especialmente preferida en el intervalo de desde el 3 hasta el 30% en peso, en cada caso con respecto a la masa total de la mezcla según la etapa I.

Formador de poros (opcional, etapa I)

30 La mezcla de aglutinante, silicato de aluminio, agente de formación de pasta y disolvente según I puede mezclarse para su tratamiento adicional y para la formación de una masa plástica con al menos un compuesto adicional. Preferiblemente, entre otros, han de mencionarse en este caso los formadores de poros.

35 Como formadores de poros pueden utilizarse en el procedimiento según la invención todos los compuestos que, con respecto al cuerpo moldeado terminado proporcionen un tamaño de poro determinado, una distribución de tamaño de poro determinada y/o volúmenes de poro determinados.

40 Preferiblemente se utilizan como formadores de poros en el procedimiento según la invención polímeros, que pueden dispersarse, suspenderse y/o emulsionarse en agua o en mezclas de disolventes acuosas. Polímeros preferidos son en este caso compuestos vinílicos poliméricos como por ejemplo poli(óxido de alquileno), como poli(óxido de etileno), poliestireno, poliacrilato, polimetacrilato, poliolefina, poliamida y poliéster, hidratos de carbono, como celulosa o derivados de la celulosa, como por ejemplo metilcelulosa, o azúcar o fibras naturales. Otros formadores de poros adecuados son pasta o grafito.

45 Preferiblemente también hay compuestos ácidos orgánicos, que pueden retirarse en la etapa V, como se describe a continuación, mediante calcinación. Han de mencionarse aquí los ácidos carboxílicos, especialmente ácidos carboxílicos  $\text{C}_{1-8}$ , como por ejemplo ácido fórmico, ácido oxálico y/o ácido cítrico. De igual manera es posible introducir dos o más de estos compuestos ácidos.

50 En la producción de la mezcla según la etapa I se utilizan formadores de poros, así el contenido de la mezcla según (I) en formadores de poros se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde el 0,5 hasta el 80% en peso, de manera adicionalmente preferida en el intervalo de desde el 1 hasta el 50% en peso y de manera especialmente preferida en el intervalo de desde el 2 hasta el 30% en peso, en cada caso con respecto a la masa total en la mezcla según (I).

Si se deseara para la distribución de tamaño de poro que debe conseguirse, puede utilizarse también una mezcla de dos o más formadores de poros.

5 En una forma de realización especialmente preferida del procedimiento según la invención, como de describe a continuación, los formadores de poros se eliminan en la etapa V mediante calcinación obteniendo el cuerpo moldeado poroso en al menos el 90% en peso.

Mezclar y compactar (etapa II)

10 Tras la producción de la mezcla según (I) se homogeneiza la mezcla, por ejemplo durante una duración en el intervalo de desde 10 hasta 180 minutos. De manera especialmente preferida se utilizan para la homogeneización entre otros amasadoras, trituradoras o extrusoras. A menor escala la mezcla preferiblemente se amasa. A mayor escala industrial preferiblemente se tritura para la homogeneización.

15 En la homogeneización se trabaja preferiblemente a temperaturas en el intervalo de desde aproximadamente 10°C hasta el punto de ebullición del disolvente y presión normal o presión ligeramente superior a la atmosférica. Después puede añadirse dado el caso al menos uno de los compuestos anteriormente descritos como agente de formación de pasta o formador de poros. La mezcla así obtenida se homogeneiza, preferiblemente se amasa, hasta que se genera una masa plástica que puede estirarse.

La mezcla homogeneizada se moldeará en una etapa siguiente.

Moldear la mezcla compactada obteniendo un cuerpo moldeado (etapa III)

20 Para la realización de esta etapa se prefieren tales procedimientos, en los que el moldeado se realiza mediante extrusión en extrusoras habituales, por ejemplo para dar cordones con un diámetro de desde preferiblemente 1 hasta 20 mm y de manera especialmente preferida 2 hasta 15 mm, por ejemplo 1 hasta 10 ó 2 hasta 5 mm. Este tipo de dispositivos de extrusión se describen por ejemplo en Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4ª edición, tomo 2, página 295 ss., 1972. Además de la utilización de una extrusora se utiliza dado el caso preferiblemente una prensa de extrusión para el moldeado.

25 Sin embargo, en principio, pueden utilizarse para el moldeado todos los dispositivos o procedimientos de amasado y moldeado conocidos y/o adecuados. Entre otros se han de mencionar a este respecto:

(i) aglomerar, es decir comprimir de manera mecánica con o sin adición de material aglutinante adicional;

(ii) granular, es decir compactar mediante movimientos circulares y/o rotatorios;

(iii) sinterizar, es decir exponer el material que va a moldearse a un tratamiento térmico.

30 Por ejemplo puede elegirse el moldeado del siguiente grupo, incluyéndose explícitamente la combinación de al menos dos de estos métodos: aglomeración mediante prensas de estampado, prensas de rodillos, prensas de anillos rotatorios, aglomeración sin aglutinante; granulación, fusión, técnicas de hilado, precipitación, inducción de espumas, secado por pulverización; quemado en horno de cuba, horno de convección, parrilla móvil, horno rotativo tubular, trituración.

35 La compactación puede tener lugar a presión ambiental o a presión aumentada con respecto a la presión ambiental, por ejemplo en un intervalo de presión de desde 1 bar hasta varios cientos de bares. Además la compactación puede tener lugar a temperatura ambiental o a una temperatura aumentada con respecto a la temperatura ambiental, por ejemplo en un intervalo de temperatura de desde 20 hasta 300°C. Si el secado y/o el quemado forman parte de las etapas de moldeado, así pueden aplicarse temperaturas de hasta 1500°C. Finalmente la compactación puede tener lugar en la atmósfera ambiental o en una atmósfera controlada. Atmósferas controladas son por ejemplo atmósferas de gas protector, atmósferas reductoras u oxidantes.

40 La forma de los cuerpos moldeados producidos según la invención puede elegirse arbitrariamente. Son posibles especialmente entre otros esferas, formas ovaladas, cilindros, cordones con forma de cilindro o comprimidos.

45 En el producto extruído la razón longitud : diámetro asciende especialmente al menos a 1, se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde mayor de 1 hasta 20, de manera especialmente preferida en el intervalo de desde 2 hasta 10.

Secar el cuerpo moldeado (etapa IV)

- En el contexto de la presente invención la etapa (III) sigue preferiblemente a al menos una etapa de secado. Esta al menos una etapa de secado tiene lugar a este respecto a temperaturas en el intervalo de desde preferiblemente 80 hasta 160°C, especialmente desde 90 hasta 145°C y de manera especialmente preferida desde 100 hasta 130°C, ascendiendo la duración del secado preferiblemente a 6 h o más, por ejemplo en el intervalo de desde 6 hasta 24 h.
- 5 Sin embargo en función del contenido en humedad del material que va a secarse también son posibles tiempos de secado más cortos como por ejemplo aproximadamente 1, 2, 3, 4, ó 5 h.
- Antes y/o después de la etapa de secado el producto extruído preferiblemente obtenido por ejemplo puede triturarse. A este respecto se obtiene preferiblemente un granulado o material triturado con un tamaño de partícula en el intervalo de desde 0,1 hasta 5 mm, en particular desde 0,5 hasta 2 mm.
- 10 Calcinar el cuerpo moldeado (etapa V)
- A la etapa (IV) le sigue al menos una etapa de calcinación. La calcinación se realiza a temperaturas preferiblemente en el intervalo de desde 350 hasta 750°C y especialmente desde 450 hasta 700°C.
- La calcinación se realiza bajo cualquier atmósfera de gas adecuada, prefiriéndose aire y/o aire empobrecido. La calcinación según (V) también puede realizarse en presencia de hidrógeno, nitrógeno, helio, argón y/o vapor o mezclas de los mismos.
- 15 Adicionalmente se realiza la calcinación preferiblemente en un horno de mufla, un horno rotativo tubular o un horno de calcinación de solera sin fin, encontrándose la duración de la calcinación preferiblemente a 1 h o más, por ejemplo en el intervalo de desde 1 hasta 24 h o en el intervalo de desde 3 hasta 12 h. Según esto en el contexto del procedimiento según la invención es posible calcinar, por ejemplo, el cuerpo moldeado una vez, dos veces o más durante en cada caso al menos 1 h, como por ejemplo en cada caso en el intervalo de desde 3 hasta 12 h, pudiendo mantenerse o variarse de manera continua o discontinua las temperaturas durante una etapa de calcinación. Si se calcina dos veces o más, las temperaturas de calcinación pueden diferenciarse o ser iguales en cada una de las etapas.
- 20 Tras la etapa de calcinación puede por ejemplo triturarse el material calcinado. A este respecto se obtiene preferiblemente un granulado o material triturado con un tamaño de partícula en el intervalo de desde 0,1 hasta 5 mm, especialmente 0,5 hasta 2 mm.
- 25 Los cuerpos moldeados obtenidos presentan durezas que se encuentran preferiblemente en el intervalo de desde 2 hasta 200 N (Newton), de manera especialmente preferida en el intervalo de desde 5 hasta 150 N y de manera muy especialmente preferida al menos 10 N, por ejemplo en el intervalo de desde  $\geq 10$  hasta 100 N.
- 30 La dureza descrita anteriormente se determinó en el contexto de la presente invención en un aparato de la empresa Zwick, tipo BZ2.5/TS1 S con una carga inicial de 0,5 N, una velocidad de empuje de carga inicial de 10 mm/min y una velocidad de prueba subsiguiente de 1,6 mm/min. El dispositivo tenía un disco fijo y un macho con un movimiento libre con un filo incorporado de 0,3 mm de grosor. El macho móvil con el filo estaba unido a una caja electrónica manométrica para la absorción de fuerzas y se movía durante la medición contra el disco fijo, sobre el que reposaba el cuerpo moldeado de catalizador en investigación. El dispositivo de prueba se controlaba mediante un ordenador, que registraba y evaluaba los resultados de medición. Los valores obtenidos representan el valor medio de las mediciones para en cada caso al menos 10 cuerpos moldeados de catalizador.
- 35 Los cuerpos moldeados obtenidos presentan preferiblemente una razón Al/Si molar en el intervalo de desde 10 hasta 35, especialmente en el intervalo de desde 11 hasta 26. Por ejemplo la razón Al/Si molar se encuentra en el intervalo de desde 12 hasta 25, especialmente 14 hasta 23. Los datos de la razón Al/Si molar en el cuerpo moldeado se refieren al contenido total de Al y Si.
- 40 La acidez de los cuerpos moldeados se fija mediante la razón Al/Si molar en el cuerpo moldeado. En el intervalo de la razón Al/Si molar de desde 10 hasta 30 la acidez aumenta con una reducción de la razón Al/Si molar.
- 45 Se determina la acidez con ayuda de espectroscopía FT-IR mediante la medición de la intensidad de las bandas de sorción a  $\nu = 1490 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  y/o  $1440 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  de muestras a las que se les aplicó piridina (cuerpos prensados) a 80°C y 1,0 mbar de manera análoga al método descrito en Journal of Catalysis 1963, 2, páginas 371 - 379. La intensidad de las bandas se indica como extinción con respecto al espesor de capa de los cuerpos prensados medidos como unidad de extinción integral (IEE) por  $\mu\text{m}$  de espesor de capa.
- 50 Para la banda de sorción a  $\nu = 1490 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  el valor de IEE/ $\mu\text{m}$  - unidad con una presión parcial de piridina de 1,0 mbar se encuentra preferiblemente en el intervalo entre 0,001 y 0,015 y de manera especialmente preferida en el intervalo entre 0,003 y 0,010. Para la banda de sorción a  $\nu = 1440 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  el valor de IEE/ $\mu\text{m}$  - unidad con una

presión parcial de piridina de 1,0 mbar se encuentra preferiblemente en el intervalo entre 0,020 y 0,100 y de manera especialmente preferida en el intervalo entre 0,025 y 0,060.

- 5 Las bandas de sorción en el espectro FT-IR a  $\nu = 1490 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  y  $1440 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  de las muestras a las que se les aplicó piridina corresponden a la coordinación de piridina con centros ácidos de Lewis (véase Journal of Catalysis 1963, 2, páginas 371 - 379, Catalysis and Zeolites (Eds.: J. Weitkamp, L. Puppe), 1999, Springer Verlag, Berlín, capítulo 4.1.5.1.3, páginas 224 - 226 y Catalysis Today 2001, 68, páginas 263 - 381). No se observan las típicas bandas de sorción en el espectro IR a  $\nu = 1540 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  de centros ácidos de Brønsted con muestras a las que se les aplicó piridina para los cuerpos moldeados de silicato de aluminio según la invención y utilizados según la invención.
- 10 La superficie específica de los cuerpos moldeados obtenidos, determinada según DIN 66131 (BET), se encuentra preferiblemente en al menos  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  y de manera especialmente preferida en al menos  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ . La superficie específica se encuentra por ejemplo en el intervalo de desde 50 hasta  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  y especialmente en el intervalo de desde 100 hasta  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ .
- 15 El volumen de poro de los cuerpos moldeados obtenidos, determinado según DIN 66134 (porosimetría de Hg), se encuentra preferiblemente en al menos 0,4 ml/g, de manera especialmente preferida en al menos 0,6 ml/g. Por ejemplo el volumen de poro se encuentra en el intervalo de desde 0,4 hasta 1,5 ml/g y especialmente en el intervalo de desde 0,6 hasta 1,0 ml/g.
- 20 Los poros de los cuerpos moldeados obtenidos con un diámetro  $> 1 \text{ nm}$ , determinado según DIN 66134 (porosimetría de Hg), presentan una distribución multimodal, al menos bimodal, preferiblemente una distribución bimodal, ocupando el porcentaje de poros con un diámetro  $> 10 \text{ nm}$  como mínimo el 40%, preferiblemente como mínimo el 50%, del volumen de poro total y encontrándose por ejemplo en el intervalo de desde el 40 hasta el 60%.
- 25 Los cuerpos moldeados contienen preferiblemente trazas de titanio, hierro, sodio y potasio. El porcentaje de estos elementos se encuentra preferiblemente para titanio entre el 0,01 y el 0,35% en peso, para hierro entre el 0,01 y el 0,35% en peso, para potasio entre el 0,01 y el 1,75% en peso y para sodio entre el 0,01 y el 1,75% en peso, en cada caso con respecto al peso de los cuerpos moldeados.
- Producción de metilaminas en el catalizador según la invención:
- 30 La producción de metilaminas en el catalizador según la invención se consigue mediante la reacción de amoníaco y metanol y/o dimetil éter en la fase gaseosa a presión aumentada y temperatura aumentada. Opcionalmente a/la alimentación para la reacción se le puede añadir o puede contener también agua y/o monometilamina y/o dimetilamina y/o trimetilamina.
- La carga de catalizador se expresa como masa de compuestos carbonados en la alimentación, calculada como metanol, con respecto al volumen de catalizador ( $L = \text{litró}$ ) y el tiempo. La carga de catalizador se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde 0,1 hasta  $2,0 \text{ kg (metanol)/L(catalizador)/h}$ , especialmente en el intervalo de desde 0,2 hasta  $1,5 \text{ kg/h}$ , muy especialmente en el intervalo de desde 0,4 hasta  $1,0 \text{ kg/L/h}$ .
- 35 La razón N/C molar con respecto a la suma de las sustancias utilizadas se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde 0,6 hasta 4,0, especialmente desde 0,8 hasta 2,5, muy especialmente desde 1,0 hasta 2,0.
- La reacción se realiza preferiblemente a una temperatura en el intervalo de desde 250 hasta  $500^\circ\text{C}$ , especialmente desde 300 hasta  $475^\circ\text{C}$ , muy especialmente desde 350 hasta  $450^\circ\text{C}$ .
- 40 La presión absoluta de la reacción se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde 5 hasta 50 bar, especialmente desde 10 hasta 30 bar, especialmente desde 15 hasta 25 bar.
- La reacción (= U) de metanol se encuentra preferiblemente en  $> 85\%$ , de manera especialmente preferida entre el 90% y el 99%, especialmente entre el 95% y el 99%.
- La selectividad (= S) de la reacción en relación a mono, di y trimetilamina se encuentra preferiblemente en  $> 90\%$ , de manera especialmente preferida a  $> 95\%$ .
- 45 Los cuerpos moldeados utilizados en el procedimiento según la invención constituyen preferiblemente un lecho fijo de catalizador, producido por ejemplo mediante distribución. La reacción se realiza preferiblemente en un reactor de cuba de funcionamiento adiabático.

En una configuración especial del procedimiento según la invención para la producción de metilaminas se utilizan como catalizador los cuerpos moldeados según la invención, constituyendo éstos un lecho fijo, que contiene dos, tres, cuatro o más, preferiblemente dos, tipos de cuerpos moldeados diferentes, que se distinguen en relación a su acidez.

5 La disposición de los al menos dos tipos de cuerpos moldeados diferentes (tipo de cuerpo moldeado A, tipo de cuerpo moldeado B,...) puede tener lugar en forma de mezcla homogénea o en forma de capas, que en cada caso están constituidas por los distintos tipos de cuerpos moldeados. En la inserción de dos capas se insertan los tipos de cuerpos moldeados (A) con una razón Al/Si menor preferiblemente en el sentido de flujo tras los tipos de cuerpos moldeados (B) con una razón Al/Si mayor.

10 En el caso de dos tipos de cuerpos moldeados diferentes en el lecho fijo de catalizador la razón de los tipos de cuerpos moldeados A y B (A : B) en el lecho se encuentra entre 10 : 90% en peso y 90 : 10% en peso, preferiblemente entre 20 : 80% en peso y 80 : 20% en peso y de manera especialmente preferida entre 30 : 70% en peso y 70 : 30% en peso.

15 La diferencia de la razón Al/Si molar de los tipos de cuerpos moldeados A y B asciende como máximo a 20, se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde  $\geq 2$  hasta  $\leq 20$ , de manera especialmente preferida en el intervalo de desde  $\geq 3$  hasta  $\leq 10$ .

El reacondicionamiento del producto del reactor puede tener lugar siguiendo el procedimiento conocido para el experto, por ejemplo según DD-125 533 (VEB Leuna-Werke).

20 Opcionalmente puede realizarse el procedimiento para la producción de metilaminas con el catalizador según la invención en combinación con una interconexión con un reactor que contiene un catalizador selectivo de forma según el documento US 4.485.261 y/o PEP-Review, n.º 89-3-4, (SRI International, Menlo Park, California).

En el caso del dimetil éter (DME), trimetilamina (TMA) y/o monometilamina (MMA) utilizados dado el caso respectivamente en configuraciones especiales de la invención se trata de un caudal de recirculación respectivo del producto de reacción del procedimiento reacondicionado.

25 Regeneración de los cuerpos moldeados de catalizador tras su utilización en la síntesis continua de metilaminas:

30 En una forma de realización adicional del procedimiento según la invención se regenera el catalizador tras la utilización independientemente de su forma, por ejemplo tras la reducción de la actividad y/o de la selectividad, mediante un procedimiento, en el que se produce la regeneración quemando de manera controlada (a, por ejemplo, una temperatura en el intervalo de desde 350 hasta 650°C) los depósitos responsables de la desactivación. A este respecto se trabaja preferiblemente en una atmósfera de gas inerte, que contiene cantidades exactamente definidas de oxígeno o sustancias que proporcionan oxígeno. Un procedimiento de regeneración de este tipo está descrito entre otros en el documento WO-A-98/55228 y el documento DE-A1-197 23 949 y especialmente para catalizadores para la producción de metilaminas en el documento JP-08 157 428 y el documento EP-A-0118 193, cuya divulgación a este respecto se incluye mediante referencia por la presente completamente en el objeto de la presente solicitud.

35 Tras la regeneración se elevan la actividad y/o la selectividad del catalizador, en comparación con el estado directamente antes de la regeneración.

40 El catalizador según la invención que va a regenerarse se calienta o bien en el dispositivo de reacción (reactor) o bien en un horno exterior en una atmósfera, que contiene preferiblemente de 0,1 hasta aproximadamente 20 partes en volumen de sustancias que proporcionan oxígeno, de manera especialmente preferida de 0,1 hasta 20 partes en volumen de oxígeno, a una temperatura en el intervalo de desde 350°C hasta 800°C, preferiblemente desde 400°C hasta 650°C y especialmente desde 425°C hasta 500°C. A este respecto se realiza el calentamiento preferiblemente con una tasa de calentamiento de desde 0,1°C/min hasta 20°C/min, preferiblemente desde 0,3°C/min hasta 15°C/min y especialmente desde 0,5°C/min hasta 10°C/min. El calentamiento se realiza preferiblemente en una atmósfera inerte.

45 Durante la regeneración se calienta el catalizador hasta una temperatura, a la que la mayoría de los depósitos orgánicos existentes en el mismo empiezan a descomponerse, mientras que al mismo tiempo se regula la temperatura por el contenido en oxígeno y por consiguiente no asciende de tal manera que provoque daños a la estructura del catalizador o del reactor. El lento aumento de la temperatura o la permanencia a temperatura más baja ajustando el correspondiente contenido en oxígeno y la correspondiente potencia de caldeo es, para cargas orgánicas altas del catalizador que va a regenerarse, una etapa esencial para evitar un sobrecalentamiento local del catalizador. La carga del gas de regeneración que contiene oxígeno expresada como GHSV (= *gas hourly space velocity*, velocidad espacial del gas por hora) se encuentra a más de 50 normolitros por litro de catalizador y hora (=

NL/L(catalizador)/h), preferiblemente a más de 100 NL/L/h y de manera especialmente preferida en el intervalo entre 150 y 1000 NL/L/h. (NL = normolitro = volumen calculado en condiciones normales).

5 Si disminuye la temperatura de la corriente de salida del gas en la salida del reactor a la temperatura en la entrada del reactor a pesar de las cantidades crecientes en oxígeno o sustancias que proporcionan oxígeno en la corriente de gas y/o aumenta la concentración en oxígeno en el producto de reacción al valor inicial, de ese modo se habrá terminado el quemado de los depósitos orgánicos. La duración del tratamiento asciende preferiblemente en cada caso a desde 1 hasta 72 h, preferiblemente de manera aproximada desde 2 hasta aproximadamente 48 h y especialmente de manera aproximada desde 3 hasta aproximadamente 24 horas.

10 El enfriamiento posterior del catalizador así regenerado se realiza preferiblemente de tal manera, que el enfriamiento no se realiza demasiado rápido, ya que sino la resistencia mecánica del catalizador puede verse influida negativamente. El enfriamiento se realiza preferiblemente en una atmósfera inerte.

15 Puede ser necesario someter el catalizador tras la regeneración realizada mediante calcinación, como se describe anteriormente, a un lavado con agua y/o ácidos diluidos como por ejemplo ácido clorhídrico, para eliminar la carga del catalizador inorgánica dado el caso restante (trazas alcalinas, etc.) por la contaminación de los eductos. Posteriormente puede realizarse un nuevo secado y/o una nueva calcinación del catalizador.

20 En una forma de realización adicional del procedimiento según la invención se lava el catalizador al menos parcialmente desactivado antes del calentamiento según el procedimiento de regeneración con un disolvente en el reactor de reacción o en un reactor externo, para eliminar el producto valioso aún adherido. A este respecto se realiza el lavado de tal manera, que si bien los productos valiosos adheridos en cada caso al catalizador pueden eliminarse del mismo, la temperatura y presión no se eligen tan altas como para que la mayoría de depósitos orgánicos también se eliminen. Preferiblemente se lava únicamente el catalizador a este respecto con un disolvente adecuado. Por consiguiente para este procedimiento de lavado sirven todos los disolventes, en los que el producto de reacción respectivo se disuelva bien. La cantidad utilizada de disolvente así como la duración del procedimiento de lavado no son críticas. El procedimiento de lavado puede repetirse varias veces y realizarse a temperatura  
25 aumentada. Usando CO<sub>2</sub> como disolvente se prefiere una presión supercrítica, sino puede realizarse el procedimiento de lavado bajo presión normal o presión aumentada o presión supercrítica. Tras la finalización del procedimiento de lavado se seca el catalizador de forma general. A pesar de que el procedimiento de secado en general no es crítico, la temperatura de secado no debe superar demasiado la temperatura de ebullición del disolvente utilizado para el lavado, para evitar una evaporación repentina del disolvente en los poros, ya que esto  
30 puede llevar a daños en el catalizador.

Una realización preferida del procedimiento de producción consiste en que el procedimiento continuo según la invención para la síntesis de metilaminas no tiene que interrumpirse en la regeneración del catalizador según la invención, para aumentar así el rendimiento del procedimiento. Esto puede conseguirse mediante el uso de al menos dos reactores interconectados en paralelo, que pueden hacerse funcionar de manera alternante.

35 La regeneración de catalizador puede realizarse de tal manera, que al menos uno de los reactores interconectados en paralelo se desacople de la fase de reacción respectiva y el catalizador contenido en este reactor se regenere, estando a disposición en el transcurso del procedimiento continuo en cada fase siempre al menos un reactor para la reacción del educto o de los eductos.

### Ejemplos

40 Las superficies BET (m<sup>2</sup>/g) y los volúmenes de poro (ml/g) se determinan según la norma DIN 66131 o DIN 66134.

Análisis de CG:

45 Se analizaron los productos de reacción mediante cromatografía de gases en línea. A este respecto se realizó la separación de las metilaminas sobre una columna de CG optimizada para aminas de cadena corta (Varian CP-Volamine), para la detección se usó un detector de conductividad térmica (TCD). Se determinó el contenido en metanol sin reaccionar, a partir de lo cual se dedujo la actividad del catalizador.

La determinación/medición de la dureza al corte se realizó como se describe en el documento WO-A-04/108280 (BASF AG) (véase también más arriba en la descripción).

### Ejemplo: Producción del catalizador A (según la invención)

50 Se mezcló mecánicamente 177 g de gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> junto con 222 g de boemita y 44 g de caolín y posteriormente se mezcló con 200 g de ácido fórmico al 4,2%. Después se mezcló la masa mecánicamente, mezclándola con 90 g de una disolución acuosa de almidón y 9 g de disolución acuosa de NH<sub>3</sub> al 25%. Se moldeó la masa así obtenida en

una extrusora para dar cordones de 4 mm. Se secaron los cordones en un secador de cinta continua 2 h a 120°C y posteriormente se calcinaron en un horno de mufla 2 h a 610°C.

5 El catalizador obtenido presenta una razón Al/Si molar de 17,3. El porcentaje de hierro, potasio, sodio y titanio se encuentra al 0,03, 0,21, 0,01 ó 0,06% en peso. El cuerpo moldeado tiene una distribución de poro bimodal, los diámetros de poro ascienden a 7,3 y 11,0 nm. El volumen de poro total de los poros con diámetro > 1 nm asciende a 0,49 ml/g. El porcentaje de volumen de los poros con un diámetro > 10 nm se encuentra al 56%.

La dureza al corte asciende a 68,5 N y la superficie BET a 206 m<sup>2</sup>/g.

**Ejemplos: producción continua de metilaminas mediante la reacción de metanol con amoníaco en presencia del catalizador según la invención**

10 A)

15 En una instalación técnica para la producción de metilaminas se utilizaron catalizadores según la invención para la síntesis de metilamina a partir de metanol, amoníaco así como dimetil éter, monometilamina y trimetilamina. Se realizó un cambio de catalizador tras un tiempo de funcionamiento de 5 años. El contenido en carbono del catalizador degradado ascendió al 1,7% en peso. La instalación se utilizó posteriormente 4 años sin cambio de catalizador. El catalizador degradado tras 4 años presentó un contenido en carbono del 1,3% en peso. Los catalizadores poseían en el momento de la degradación en cada caso una buena actividad (reacciones de metanol > 95%), se realizó el cambio de catalizador, porque modificaciones técnicas precisaron el cierre de la instalación.

B)

20 Se utilizó un catalizador según la invención como cordones pequeños de 2 mm y como cordones de 4 mm. Se realizó la síntesis de metilamina con paso recto sin recirculación de los componentes de reacción. Se realizaron los experimentos a temperaturas de reacción de desde 350 hasta 430°C y cargas de desde 0,4 hasta 1,2 kg (MeOH)/litro catalizador/h. La razón N/C molar se varió entre 1,2:1 y 1,8:1. Se realizaron los experimentos en un reactor tubular de 1 litro y un diámetro de 30 mm. Se hizo funcionar el reactor de manera isotérmica (calentamiento eléctrico con tres círculos de calentamiento).

25 Análisis de CG

Columna de intercambio Varian CP-Volamine (WCOT de sílice fundida), longitud de 60 m, diámetro interno: 0,32 mm; gas portador helio; programa de temperatura: 10 minutos de manera isotérmica a 40°C, después con 20°C/minutos a 250°C, posteriormente 5 minutos de manera isotérmica a 250°C.

30 Para la evaluación de catalizador se realizaron un gran número de experimentos a distintas temperaturas y cargas. El uso de los cordones de 4 mm del catalizador no dio como resultado en el tiempo de funcionamiento de 1300 h ninguna diferencia de presión en el reactor. La actividad del catalizador además fue muy buena. El contenido en carbono del catalizador degradado ascendía a entre el 0,4 y 0,6% en peso.

Resultados de los experimentos

ES 2 394 522 T3

Tabla 1: resultados de los experimentos para la síntesis de metilamina con una razón molar de 1,2:1

Carga Razón molar	Temperatura	Tiempo de funcionamiento absoluto en h	Diámetro de los cordones	U (MeOH)	MMA % en peso	DMA % en peso	TMA % en peso
0,8 kg (MeOH)/ (L*h) N/C=1,2:1 mol/mol	370°C	1065-1100	2 mm	95,3	17,5	19,6	62,9
		339-383	4 mm	86,7	20,2	17,0	62,8
	380°C	935-983	4 mm	91,5	17,7	17,2	65,1
	390°C	479-527	4 mm	94,8	17,3	18,6	64,0
	400°C	527-575	4 mm	98,3	18,2	22,7	59,2
	410°C	695-743	4 mm	98,7	19,6	24,7	55,8
	420°C	743-791	4 mm	98,8	21,0	26,4	52,6
	430°C	887-935	4 mm	98,7	22,4	27,1	50,6
1,2 kg (MeOH)/ (L*h) N/C=1,2:1 mol/mol	380°C	1029-1065	2 mm	94,7	17,5	19,1	63,4
		383-431	4 mm	86,3	19,7	16,9	63,4
	WDH	983-1031	4 mm	86,4	18,8	16,6	64,6
	390°C	431-479	4 mm	89,2	18,8	17,4	63,9
	400°C	575-623	4 mm	92,8	17,7	18,1	64,2
	410°C	623-695	4 mm	95,8	17,3	19,9	62,8
	420°C	791-839	4 mm	98,3	18,9	23,9	57,2
	430°C	839-887	4 mm	98,6	20,3	25,6	54,0

Tabla 2: resultados de los experimentos para la síntesis de metilamina con una razón molar de 1,8:1

Carga Razón molar	Temperatura	Tiempo de funcionamiento absoluto en h	Diámetro de los cordones	U (MeOH)	MMA % en peso	DMA% en peso	TMA % en peso
0,4 kg (MeOH)/ (L*h) N/C=1,8:1 mol/mol	350°C	935-968	2 mm	90,7	24,2	18,9	56,9
		1247-1295	4 mm	88,9	24,9	18,2	56,9

# ES 2 394 522 T3

(continuación)

	360°C	793-837	2 mm	95,7	23,7	21,3	55,0
		1295-1343	4 mm	93,5	23,5	19,2	57,3
0,8 kg (MeOH)/ (L*h) N/C=1,8:1 mol/mol	360°C	758-793	2 mm	86,4	25,5	18,4	56,2
		0-181	4 mm	81,6	27,8	18,8	53,4
	WDH	1199-1247	4 mm	82,4	26,2	18,0	55,8
	370°C	637-757	2 mm	92,7	23,7	19,7	56,6
		1151-1199	4 mm	88,0	24,5	18,4	57,1
	380°C	590-638	2 mm	96,8	24,4	22,6	53,0
	181-239	4 mm	90,9	24,4	21,5	54,1	
1,2 kg (MeOH)/ (L*h) N/C=1,8:1 mol/mol	380°C	968-993	2 mm	89,8	25,0	19,5	55,5
		239-287	4 mm	85,0	26,7	19,0	54,3
	385°C	993-1029	2 mm	93,2	24,5	20,7	54,7
		287-335	4 mm	86,9	20,8	20,6	58,6

WDH = repetición

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Cuerpo moldeado que contiene un silicato de aluminio y un óxido de aluminio, caracterizado porque el cuerpo moldeado presenta una razón Al/Si molar en el intervalo de desde 10 hasta 35 y para poros con un diámetro mayor de 1 nm una distribución de poros al menos bimodal, correspondiendo el volumen de los poros del cuerpo moldeado con un diámetro mayor de 10 nm a al menos el 40% del volumen de poro total del cuerpo moldeado.
2. Cuerpo moldeado según la reivindicación 1, caracterizado porque presenta una razón Al/Si molar en el intervalo de desde 11 hasta 26.
- 10 3. Cuerpo moldeado según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque para poros con un diámetro mayor de 1 nm presenta una distribución de poro bimodal.
4. Cuerpo moldeado según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el volumen de los poros del cuerpo moldeado con un diámetro mayor de 10 nm corresponde a al menos el 50% del volumen de poro total del cuerpo moldeado.
- 15 5. Cuerpo moldeado según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque presenta una superficie BET de  $\geq 50 \text{ m}^2/\text{g}$ .
6. Cuerpo moldeado según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque presenta una superficie BET en el intervalo de desde 100 hasta  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ .
- 20 7. Cuerpo moldeado según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el cuerpo moldeado contiene en el intervalo de desde el 0,01 hasta el 1,75% en peso de sodio, desde el 0,01 hasta el 1,75% en peso de potasio, desde el 0,01 hasta el 0,35% en peso de titanio y desde el 0,01 hasta el 0,35% en peso de hierro, en cada caso con respecto al peso total.
8. Cuerpo moldeado según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se trata de un producto extruído con una razón de longitud : diámetro de  $\geq 1$ .
- 25 9. Cuerpo moldeado según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque presenta una dureza al corte de  $\geq 10$  Newton (N).
10. Cuerpo moldeado según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en el caso del silicato de aluminio se trata de arcilla.
11. Cuerpo moldeado según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en el caso del silicato de aluminio se trata de caolín.
- 30 12. Cuerpo moldeado según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en el caso del silicato de aluminio se trata de caolinita.
13. Cuerpo moldeado según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en el caso del óxido de aluminio se trata de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .
- 35 14. Cuerpo moldeado según la reivindicación anterior, caracterizado porque como precursor para el óxido de aluminio gamma se utiliza hidróxido de aluminio y/u óxido/hidróxido de aluminio (boemita).
15. Cuerpo moldeado según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el porcentaje de óxido de aluminio en el cuerpo moldeado asciende a  $\geq 50\%$  en peso.
16. Procedimiento para la producción de un cuerpo moldeado según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende las etapas de
  - 40 (I) producir una mezcla, que contiene el silicato de aluminio, el óxido de aluminio como aglutinante, un agente de formación de pasta y un disolvente,
  - (II) mezclar y compactar la mezcla,
  - (III) moldear la mezcla compactada obteniendo un cuerpo moldeado,

(IV) secar el cuerpo moldeado y

(V) calcinar el cuerpo moldeado secado.

17. Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque en la etapa (I) la mezcla contiene un formador de poros.

5 18. Procedimiento según la reivindicación 16 ó 17, caracterizado porque en la etapa (I) el porcentaje de silicato de aluminio se selecciona de tal manera, que en el cuerpo moldeado acabado asciende a entre el 1 y el 30% en peso.

19. Procedimiento según una de las reivindicaciones 16 a 18, caracterizado porque en la etapa (I) el porcentaje de óxido de aluminio se selecciona de tal manera, que en el cuerpo moldeado acabado asciende a al menos el 50% en peso.

10 20. Procedimiento según una de las reivindicaciones 16 a 19, caracterizado porque el moldeado según (III) se produce mediante extrusión.

21. Procedimiento según una de las reivindicaciones 16 a 20, caracterizado porque la calcinación según (V) se produce a una temperatura en el intervalo de desde 350 hasta 750°C y una duración en el intervalo de 1 hasta 24 h.

15 22. Procedimiento para la producción continua de metilaminas mediante la reacción de metanol y/o dimetil éter con amoníaco en presencia de un catalizador heterogéneo, caracterizado porque como catalizador se utilizan cuerpos moldeados según una de las reivindicaciones 1 a 15.

23. Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque la corriente de alimentación además de metanol y/o dimetil éter y amoníaco contiene monometilamina y/o dimetilamina y/o trimetilamina.

20 24. Procedimiento según una de las dos reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la razón N/C molar en la mezcla de alimentación se encuentra en el intervalo de desde 0,6 hasta 4,0.

25. Procedimiento según una de las tres reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la temperatura de reacción se encuentra en el intervalo de desde 250 hasta 500°C.

26. Procedimiento según una de las cuatro reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la presión absoluta se encuentra en el intervalo de desde 5 hasta 50 bar.

25 27. Procedimiento según una de las cinco reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la carga de catalizador, expresada como masa en compuestos carbonados en la alimentación, calculada como metanol, con respecto al volumen de catalizador y el tiempo, se encuentra en el intervalo de desde 0,1 hasta 2,0 kg/L/h.

30 28. Procedimiento según una de las reivindicaciones 22 a 27, caracterizado porque los cuerpos moldeados utilizados como catalizador forman un lecho fijo, que contiene dos, tres, cuatro o más tipos de cuerpos moldeados diferentes, que se distinguen con respecto a su acidez.

29. Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque los cuerpos moldeados utilizados como catalizador forman un lecho fijo, que contiene dos tipos de cuerpos moldeados diferentes, produciéndose la disposición de los tipos de cuerpos moldeados diferentes en una capa en cada caso.

35 30. Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque la diferencia de la razón Al/Si molar de los dos tipos de cuerpos moldeados se encuentra en el intervalo de desde 2 hasta 20.

31. Procedimiento según una de las reivindicaciones 22 a 30, caracterizado porque se produce una regeneración del catalizador quemando de manera controlada los depósitos responsables de la desactivación.