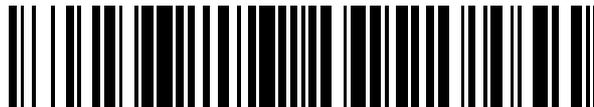


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 691 420**

51 Int. Cl.:

B01J 23/44 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

C07D 213/133 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.10.2010 PCT/EP2010/006203**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.04.2011 WO11045014**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.10.2010 E 10768411 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.08.2018 EP 2488296**

54 Título: **Catalizador para la preparación de metilpiridina**

30 Prioridad:

16.10.2009 EP 09013123
16.10.2009 US 252336 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.11.2018

73 Titular/es:

LONZA LTD. (100.0%)
Münchensteinerstrasse 38
4052 Basel, CH

72 Inventor/es:

PIANZOLA, DANIEL y
SIEGRIST, WALTER

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 691 420 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

Catalizador para la preparación de metilpiridina

El objetivo de la invención es un método para deshidrogenar la metilpiperidina a metilpiridina que incluye las etapas para preparar el catalizador.

5 Antecedentes de la invención

La 3-metilpiperidina y la 3-metilpiridina (3-picolina) son intermedios en la producción industrial de amida nicotínica y ácido nicotínico, que es una vitamina esencial del complejo B (vitamina B₃). En este procedimiento, la 3-metilpiperidina se convierte en 3-metilpiridina en presencia de un catalizador de deshidrogenación. La 3-metilpiridina se convierte en 3-cianopiridina por amonólisis oxidativa. La 3-metilpiperidina se puede obtener por ciclación del 2-metil-1,5-diaminopentano.

Los catalizadores funcionan para aumentar la velocidad de una reacción química a una temperatura dada disminuyendo la cantidad necesaria de energía para alcanzar el estado de transición. Pueden estar presentes en la misma fase que los eductos de la reacción (catalizadores homogéneos) o en una fase diferente (catalizadores heterogéneos).

15 Las metilpiridinas también se usan como disolventes orgánicos. Además, pueden ser usadas en síntesis orgánicas para producir productos derivados de ellas. La 3-picolina es un líquido inflamable incoloro que se usa también en la producción de productos farmacéuticos, colorantes, productos químicos del caucho, resinas e insecticidas.

El documento EP 0770687 B1 describe la síntesis industrial de amidas del ácido nicotínico, a partir del 2-metil-1,5-diaminopentano. Este compuesto se convierte en la 3-metilpiperidina en presencia de un catalizador que comprende un óxido de aluminio y/o de silicio. Posteriormente, la 3-metilpiperidina se pasa sobre un catalizador de deshidrogenación y se convierte en 3-picolina. La 3-picolina se convierte en 3-cianopiridina con un catalizador adicional. Finalmente se obtiene la amida del ácido nicotínico en una reacción enzimática.

En la técnica se conocen varios catalizadores para la deshidrogenación de alcanos cíclicos a compuestos arílicos. Por ejemplo, el documento US 4.401.819 describe el uso de paladio depositado sobre sílice, alúmina o carbono para la preparación de piridina y piridinas sustituidas a partir de piperidina y compuestos relacionados.

Un método para preparar la 3-metilpiridina a partir de 3-metilpiperidina con un catalizador de deshidrogenación también se describe en el documento CN 1903842 A. En este procedimiento, el catalizador se basa en el paladio revestido sobre un portador de dióxido de silicio.

Catalizadores específicos para convertir la 3-metilpiperidina en 3-metilpiridina también se describen en el documento WO 94/22824. El catalizador consiste en paladio o platino como componente activo revestido sobre un portador que comprende óxidos de aluminio y/o de silicio. En un modo de realización específico, se obtienen catalizadores de deshidrogenación impregnando óxido de silicio-aluminio con una disolución de un complejo de paladio-amoniaco.

Por lo tanto, hay una necesidad continua de procedimientos eficientes para producir metilpiridinas y de catalizadores eficientes que estén disponibles fácilmente. Específicamente, hay una necesidad de catalizadores eficientes que permitan la conversión de metilpiperidina en metilpiridina con un elevado rendimiento. Además, hay una necesidad de catalizadores y procedimientos que mantengan baja la cantidad de subproductos no deseados.

Otro problema de los catalizadores basados en el paladio es que pueden ser fácilmente inactivados por el oxígeno u otros productos químicos del procedimiento (envenenamiento del catalizador). Por lo tanto, cuando se usan dichos catalizadores en un procedimiento industrial, su tiempo de vida útil es limitado. Por lo tanto, hay una necesidad de catalizadores que sean estables frente a la inactivación y que puedan ser utilizados en un procedimiento industrial durante un periodo de tiempo prolongado. Además, hay una necesidad de procedimientos para la producción de metilpiridina en los que las condiciones se ajusten de forma que dicho catalizador pueda ser utilizado durante un tiempo largo. El aumento del tiempo de vida útil del catalizador es significativo para reducir los costes de dicho procedimiento, porque el paladio es un metal precioso caro. Además, los tiempos de interrupción del procedimiento de producción industrial continuo pueden reducirse cuando el catalizador es reactivo durante un largo periodo de tiempo. Por lo tanto, los costes se pueden mantener bajos y se conserva la uniformidad de producto.

Descripción de la invención

El objetivo de la invención es un procedimiento para la deshidrogenación de la metilpiperidina a metilpiridina, que comprende las etapas para preparar el catalizador como se expone en la reivindicación 1 adjunta.

50 En un modo de realización específico de la invención, las etapas (a) a (d) se realizan en un solo reactor.

La etapa de secado (c) se realiza con aire a una temperatura entre 20°C y 60°C, preferiblemente entre 25°C y 50°C o entre 30°C y 45°C. En un modo de realización preferido, la etapa de secado se realiza a 40°C. La etapa de secado se realiza en atmósfera de aire. La etapa de secado se termina cuando se elimina esencialmente toda el agua del

catalizador. En un modo de realización de la invención, la etapa de secado se realiza durante 5 horas a 7 días, preferiblemente de 1 a 5 días.

La etapa de calcinación (d) se realiza en atmósfera de aire a una temperatura entre 80°C y 180°C, más preferiblemente entre 100°C y 160°C, incluso más preferiblemente entre 120 y 140°C. En un modo de realización preferido la etapa de calcinación se realiza a 130°C o 140°C. La etapa de calcinación se puede realizar durante un intervalo de tiempo entre 2 y 72 horas, más preferiblemente entre 6 y 36 horas. En un modo de realización preferido, la etapa de calcinación (d) se realiza durante 8 horas a 140°C. En general, si la temperatura de la etapa de calcinación se ajusta relativamente alta, es necesario un menor tiempo de tratamiento y viceversa.

En la etapa de secado (c), se elimina el agua del catalizador. En esta etapa, se elimina esencialmente agua que no es agua de cristalización, sino que simplemente humedece el catalizador debido al procedimiento acuoso de producción. En la etapa de calcinación (d) la estructura cristalina del catalizador se modifica. En esta etapa, se puede eliminar el agua de cristalización del catalizador. Por supuesto, en esta etapa también se puede eliminar del catalizador agua residual distinta del agua de cristalización. Sorprendentemente, se encontró que se puede obtener un catalizador de alta eficiencia realizando una etapa de secado (c) y una etapa de calcinación (d) a temperaturas relativamente bajas como se ha indicado anteriormente. Se encontró que cuando se calcina el catalizador a mayores temperaturas, la eficiencia del catalizador disminuye de manera importante. Además, se encontró que cuando se incluye una etapa de secado a baja temperatura, como se ha indicado anteriormente, la eficiencia del catalizador aumenta significativamente. En total, estos descubrimientos fueron sorprendentes porque en la técnica el secado y la calcinación se combinaban generalmente en una etapa, o la etapa de calcinación se aplicaba a una temperatura significativamente mayor. Por ejemplo, el documento CN 1903842 describe la calcinación de un catalizador a 650°C, en combinación con secado a 110°C a 120°C.

Después de la etapa (d) se activa el catalizador con hidrógeno en la etapa (e). Se encontró que la actividad catalítica del catalizador de la invención aumenta significativamente por la activación. No es necesario activar el catalizador directamente después del secado y la calcinación. Por el contrario, se encontró que el catalizador obtenido después de la etapa de calcinación (d) era relativamente estable después de la calcinación y podía ser almacenado o transportado. La activación del catalizador (e) se realiza inmediatamente antes de usar el catalizador en el procedimiento de deshidrogenación. Preferiblemente, el tiempo entre la activación y el uso del catalizador es menor de una hora, preferiblemente menos de 10 ó 30 minutos. Después de la activación, se encontró que el catalizador era lábil. Debe ser sometido continuamente a una corriente de hidrógeno entre la activación y el uso. La activación (e) se realiza en el mismo reactor en el que se realiza la reacción de deshidratación posterior.

La etapa de activación (e) se realiza en atmósfera de hidrógeno o de nitrógeno. Por ejemplo, la mezcla puede comprender 20 a 80% de hidrógeno y 20 a 80% de nitrógeno, preferiblemente 50% de hidrógeno y 50% de nitrógeno (volumen/volumen). Se prefiere que después de la etapa de calcinación, el catalizador se enfríe o se deje enfriar, preferiblemente a temperatura ambiente o a una temperatura por debajo de 40°C. La activación inicial con hidrógeno puede iniciarse a esta temperatura. En un modo de realización preferido, se aumenta la temperatura durante el procedimiento de activación. Mientras que se aumenta la temperatura, se puede añadir una cantidad de hidrógeno que se adapta al ascenso de la temperatura. La temperatura se aumenta hasta que se alcanza la temperatura de la reacción de deshidrogenación posterior. La temperatura se aumenta a entre 250 y 320°C, preferiblemente a aproximadamente 290°C y la reacción posterior se realiza a esta temperatura.

La etapa de activación (e) se realiza con agotamiento activo del oxígeno. Se encontró que el catalizador es más eficiente cuando se excluye estrictamente el oxígeno del reactor durante el tratamiento con hidrógeno. En un modo de realización preferido, se usa un catalizador de desoxigenación para agotar activamente el oxígeno de la corriente de hidrógeno y/o del recipiente de reacción. Se encontró que el agotamiento del oxígeno puede ser soportado significativamente por un catalizador que convierte el oxígeno y el hidrógeno en agua. El catalizador de desoxigenación puede comprender paladio. El paladio puede estar revestido sobre un soporte, tal como alúmina. En un modo de realización específico, se usa un convertidor catalítico convencional de gases de escape. Un catalizador de desoxigenación preferido está disponible con la marca registrada PuriStar R0-25 S6 de BASF AG. En un modo de realización preferido de la invención, el catalizador de desoxigenación se proporciona en una tubería de doble pared.

En la etapa (b), el portador se impregna con una disolución acuosa de un complejo de paladio-amoniaco. Preferiblemente, la disolución se obtiene preparando una disolución de cloruro de paladio y disolviendo amoniaco en la disolución. Preferiblemente, la impregnación del portador se realiza durante 6 horas a 72 horas, preferiblemente durante aproximadamente 24 horas. Durante la etapa de impregnación, el portador preferiblemente se agita. Alternativamente, el portador se dispone como un lecho fijo y la disolución de impregnación fluye a través de él.

El portador usado en la etapa (a) comprende óxido de silicio y opcionalmente óxido de aluminio. En un modo de realización específico, el catalizador consiste en óxido de silicio. En un modo de realización preferido, el catalizador consiste esencialmente en 65 a 100% en peso de óxido de silicio y 0 a 35% en peso de óxido de aluminio. El catalizador puede comprender por debajo de 5% en peso, 1% en peso o 0,5% en peso de otros componentes, por ejemplo debido a impurezas. Preferiblemente, el óxido de silicio es SiO_2 y el óxido de aluminio es Al_2O_3 . Por ejemplo, el catalizador se puede obtener preparando un óxido mixto de Al_2O_3 y SiO_2 . Preferiblemente, el catalizador se prepara en un procedimiento de sol/gel. Dichos materiales portadores son conocidos en la técnica y están disponibles

comercialmente. Un portador útil basado en óxido de silicio y óxido de aluminio es Grace Davicat E501™ de Grace Inc. Sin embargo, el catalizador también puede tener una estructura cristalizada especial, tal como un silicato de aluminio o una zeolita. Preferiblemente, el área superficial específica del catalizador es al menos 50 m²/g, más preferiblemente al menos 100 m²/g. El área superficial específica puede estar en el intervalo de 100 a 700 m²/g o entre 200 a 500 m²/g y es preferiblemente de aproximadamente 300 m²/g.

El portador se proporciona en forma de un granulado. El diámetro medio de los gránulos puede estar entre 0,05 y 10 mm, preferiblemente entre 0,1 y 5 mm o entre 0,5 y 2 mm. En un modo de realización preferido, se usan cordones cortos de portador, por ejemplo los cordones pueden tener un diámetro entre 0,2 y 3 mm, o entre 0,5 y 1,5 mm, y una longitud de 2 a 10 mm, preferiblemente de 4 a 8 mm. Antes del tratamiento con el complejo de paladio-amoniaco, el portador puede deshidratarse. El portador es un ácido de Lewis por naturaleza. Por lo tanto, en el procedimiento de la invención el portador se neutraliza preferiblemente con amoniaco antes de la etapa de impregnación (b). Cuando se usa un portador no poroso, el paladio se une a la superficie del portador. En un modo de realización preferido de la invención, el catalizador comprende 0,5 a 8% en peso, preferiblemente 1 a 6 o 2 a 5% en peso de paladio.

El catalizador de la invención es un catalizador sólido. El catalizador comprende un núcleo de silicio/aluminio y está cubierto con una capa externa que comprende paladio.

El objetivo de la invención es un procedimiento para la producción de metilpiridina a partir de metilpiperidina.

La metilpiridina se denomina también picolina. La metilpiridina de la invención puede ser bien 2-, 3- o 4-metilpiridina. De acuerdo con esto, la metilpiperidina correspondiente puede ser la 2-, 3- o 4-metilpiperidina. En un modo de realización preferido de la invención, la metilpiperidina es 3-metilpiperidina. En este modo de realización, la 3-metilpiperidina se deshidrogena para obtener 3-metilpiridina.

En un modo de realización preferido de la invención, la reacción se realiza en una atmósfera de hidrógeno y/o de nitrógeno.

La temperatura de reacción es entre 250 y 320°C. A estas temperaturas, el educto y el producto son gaseosos. Por supuesto, el catalizador permanece en estado sólido. Se prefiere que la metilpiperidina pase a través de la zona de reacción en la que entra en contacto con el catalizador. Por ejemplo, el catalizador está en un contenedor con una entrada y una salida, de forma que la metilpiperidina es alimentada en la entrada y el producto se retira a través de la salida. Preferiblemente, el contenedor es un tubo, un haz de tubos, una tubería o una vasija.

En un modo de reacción preferido de la invención, el catalizador se mezcla con aluminio. De manera sorprendente se ha encontrado que el catalizador de la invención es tan altamente reactivo que puede "diluirse" con aluminio preservando a la vez una eficiencia catalítica elevada. La adición de aluminio es ventajosa porque un catalizador con base de paladio es caro y, por lo tanto, se puede reducir el coste significativamente. Por ejemplo, el catalizador puede mezclarse con 1 a 90% en peso, preferiblemente con 10 a 80% en peso de aluminio. Se encontró que el catalizador es todavía muy activo cuando se añaden dos terceras partes de granulado de aluminio. Se encontró que la actividad puede ser aumentada adicionalmente cuando el aluminio se desengrasa antes del uso. La reacción de la metilpiperidina a picolina es endotérmica, lo que significa que se debe suministrar energía térmica a la zona de reacción. La adición de aluminio es ventajosa porque el aluminio soporta el transporte de calor a la reacción fuertemente endotérmica.

En un modo de realización preferido de la invención, la metilpiperidina se pone en contacto inicialmente con una primera mezcla de catalizador/aluminio y posteriormente se pone en contacto con una segunda mezcla de catalizador/aluminio, donde la relación catalizador/aluminio en la primera mezcla es menor que en la segunda mezcla. Esto significa que inicialmente el educto se pone en contacto con una zona de reacción que tiene un contenido de aluminio relativamente elevado, mientras que posteriormente la mezcla de reacción, que ya comprende el producto al menos en parte, se pone en contacto con una zona de reacción que tiene un contenido de aluminio relativamente bajo. Se encontró que es ventajoso cuando en el procedimiento de la invención la metilpiperidina se pone en contacto en primer lugar con una mezcla de catalizador con un contenido de aluminio elevado. De este modo, se aprovechan las buenas propiedades de transferencia de calor del aluminio. Cuando proviene de la zona de reacción más profunda, el rendimiento disminuye ya que la cantidad de educto disminuye. En este punto, es ventajoso usar una mezcla de catalizador con un contenido de paladio relativamente alto. En un modo de realización, se puede usar en la reacción un catalizador con un gradiente en aumento de paladio/aluminio. En otro modo de realización, se pueden emplear dos o más zonas de reacción que comprenden mezclas de catalizador con diferentes proporciones de aluminio.

En un modo de realización preferido de la invención, la metilpiperidina se produce en una reacción de ciclación a partir del metil-1,5-diaminopentano antes de la reacción de deshidrogenación. La reacción de ciclación se realiza en un primer reactor y la reacción de deshidrogenación se realiza en un segundo reactor. Ambos reactores están interconectados y ambas reacciones se realizan en un procedimiento en continuo. En dicho modo de realización, la conversión del metil-1,5-diaminopentano a 3-metilpiridina se puede realizar en un procedimiento en continuo. Dichos procedimientos en continuo son conocidos en la técnica y, por ejemplo, se describen en los documentos WO 94/22824 y EP 0770687 B1.

En un modo de realización, el catalizador de ciclación se suministra directamente sobre el catalizador de

deshidrogenación y el metil-1,5-diaminopentano se suministra desde arriba. Sin embargo, se prefiere que ambos catalizadores se suministren en reactores distintos que están conectados. En esta disposición, las temperaturas y los catalizadores pueden ser controlados independientemente. En este modo de realización, se pueden colocar medios adicionales, tales como un condensador o un destilador, entre los dos reactores para eliminar sustancias orgánicas que tengan puntos de ebullición elevados. En caso contrario, dichas sustancias pueden afectar a la actividad y al tiempo de vida útil del catalizador de deshidrogenación.

La metilpiperidina producida en la reacción de ciclación se obtiene en una mezcla con amoníaco. En la reacción de ciclación se obtiene un equivalente de amoníaco por cada equivalente de metilpiperidina. En un modo de realización preferido de la invención, la mezcla se alimenta en el segundo reactor sin separación previa del amoníaco. Esto es ventajoso porque no es necesario eliminar el amoníaco y el procedimiento se simplifica considerablemente.

Después de la reacción de deshidrogenación debe aislarse el producto. Alternativamente, el producto se puede introducir directamente en un tercer reactor y ser sometido a una etapa de síntesis posterior. La mezcla gaseosa restante, opcionalmente después de lavado del amoníaco, comprende hidrógeno. Se puede mezclar con aire y quemarla y la energía obtenida de este modo puede volver a ser transferida en el procedimiento. En un modo de realización de la invención, después de la separación del producto y al menos otros componentes y subproductos de elevado peso molecular, la mezcla gaseosa restante se vuelve a introducir en el primer reactor.

En un modo de realización específico, las reacciones se realizan en una atmósfera de nitrógeno, hidrógeno y amoníaco. Se prefiere que no se añada ni estén presentes aire ni oxígeno, excepto en impurezas en pequeña cantidad. Por ejemplo, la atmósfera gaseosa comprende más de 50% en volumen, más de 70% en volumen o más de 90% en volumen de hidrógeno. Si en el procedimiento se usa un lavador de amoníaco, se utilizan niveles elevados de hidrógeno por encima de 90% en volumen. Sin embargo, se prefieren niveles menores, de aproximadamente 70% en volumen.

Se ha encontrado que los catalizadores de la invención son muy eficientes en la conversión de la metilpiperidina en metilpiridina. Por una parte, se obtiene un elevado rendimiento de metilpiridina. Preferiblemente, el rendimiento de metilpiridina está por encima de 90, 95 ó 97%. Además, se encontró que el catalizador es muy estable. Se encontró que el catalizador puede ser usado al menos 300 días cuando se usa a temperaturas entre 285 y 310°C. El tiempo de vida útil del catalizador depende del caudal y puede mejorarse si se reduce el caudal. Para caudales menores, el catalizador puede ser utilizado durante más de 580 días. Normalmente, el catalizador puede ser utilizado al menos durante un año, con tal de que no entre aire en el procedimiento y que no haya venenos catalíticos presentes. La elevada eficiencia del catalizador se obtiene como resultado del método de producción de la invención con etapas específicas de secado, calcinación y activación. El catalizador también es muy eficiente si hay amoníaco presente en el procedimiento de reacción en cantidades elevadas. Debido a su elevada actividad, el catalizador puede ser mezclado con aluminio, lo cual ahorra costes y sostiene la reacción endotérmica.

Ejemplos

1.- Producción de un catalizador de deshidrogenación

Se rellenó un reactor tubular (3 m de largo, 25 cm de diámetro) con 75 kg de portador (partículas de sílice y alúmina, Davicat E501™ de Grace Inc.) y se pasó amoníaco gaseoso (5 kg) por encima del catalizador sólido a temperatura ambiente, llevando a una neutralización de las partes superficiales ácidas del portador y se calentó hasta aproximadamente 60°C. Al mismo tiempo, se preparó una disolución de paladio disolviendo 9,5 kg de PdCl₂ y 14 kg de amoníaco en 1.800 L de agua. Después de enfriar el portador y la disolución de paladio a temperatura ambiente, dicha disolución de paladio se bombeó sobre el portador durante 16-24 horas. Después, la disolución restante se eluyó del reactor y el catalizador se lavó dos veces con agua. El catalizador se secó a 40°C con aire hasta que se eliminó la mayor parte del agua del catalizador. Después del secado, el catalizador se calcinó con aire a aproximadamente 130°C durante aproximadamente 8 horas.

Se encontró que el catalizador así obtenido se puede usar en el procedimiento para la producción de 3-metilpiridina a partir de 3-metilpiperidina al menos durante 300 días a temperaturas entre 285 y 310°C. El tiempo de vida útil del catalizador depende del caudal y puede mejorarse si se reduce el caudal. A menores caudales, el catalizador puede ser usado durante más de 580 días.

2.- Producción de 3-picolina con el catalizador según la invención

Se rellenaron 300 g de catalizador en la vasija de reacción. Se activó el catalizador con una mezcla gaseosa de 50% de hidrógeno y 50% de nitrógeno (volumen/volumen) que tenía una temperatura inicial de 50°C que fue aumentada hasta 300°C. Posteriormente, se pasó sobre el catalizador una mezcla gaseosa de metilpiperidina, hidrógeno y nitrógeno que tenía una temperatura de 300°C. Con una corriente de alimentación de 0,9 kg/h de metilpiperidina, 0,3 kg/h de nitrógeno y 3 g/h de hidrógeno, se obtuvieron los siguientes resultados (tabla 1):

ES 2 691 420 T3

Tiempo de reacción [h]	Rendimiento de 3-picolina [%]
0:21	96,69
1:21	97,07
12:41	98,30
40:41	98,49
77:06	98,40
100:51	98,10
169:11	98,55
194:19	98,43
256:33	98,32
329:14	98,43
407:21	98,42
449:51	98,39
476:31	98,35
509:56	98,42

Como se puede observar, el catalizador según la invención permite la producción de 3-picolina con un elevado rendimiento que permanece constante durante largos periodos de tiempo.

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para la producción de metilpiperidina por deshidrogenación de metilpiperidina que comprende:

(i) preparar un catalizador de deshidrogenación mediante un procedimiento que comprende en el orden (a) a (e), las etapas de:

5 (a) proporcionar un portador que comprende 65-100% en peso de óxido de silicio y 0-35% en peso de óxido de aluminio,

(b) impregnar el portador con paladio, con lo que el portador se pone en contacto con una disolución acuosa de un complejo de paladio-amoníaco para obtener un precursor del catalizador

10 (c) secar el precursor del catalizador en atmósfera de aire a una temperatura entre 20°C y 60°C para obtener un precursor del catalizador seco,

(d) calcinar el precursor del catalizador seco en atmósfera de aire a una temperatura entre 80°C y 200°C para obtener un precursor del catalizador calcinado, y

15 (e) activar el precursor del catalizador calcinado en un reactor de deshidrogenación en una mezcla de hidrógeno y nitrógeno con agotamiento activo del oxígeno a una temperatura entre 250 y 320°C para obtener un catalizador de deshidrogenación,

(ii) poner en contacto la metilpiperidina con el catalizador de deshidrogenación preparado en (i), donde la puesta en contacto se hace inmediatamente después de la etapa de activación (e) en el mismo reactor de deshidrogenación a una temperatura entre 250 y 320°C.

2.- El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catalizador comprende 0,5 a 8% en peso de paladio.

20 3.- El procedimiento según la reivindicación 1 a 2, en el que la metilpiperidina es 3-metilpiperidina.

4.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la reacción de deshidrogenación se realiza en una atmósfera de hidrógeno y/o de nitrógeno.

5.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el catalizador se mezcla con aluminio.

25 6.- El procedimiento según la reivindicación 5, en el que la metilpiperidina se pone en contacto inicialmente con una primera mezcla de catalizador/aluminio y posteriormente se pone en contacto con una segunda mezcla de catalizador/aluminio, donde la relación catalizador/aluminio en la primera mezcla es menor que en la segunda mezcla.

30 7.- El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que antes de la reacción de deshidrogenación, la metilpiperidina se produce en una reacción de ciclación a partir del metil-1,5-diaminopentano, donde la reacción de ciclación se realiza en un primer reactor y la reacción de deshidrogenación se realiza en un segundo reactor, estando ambos reactores interconectados y realizándose ambas reacciones en un procedimiento en continuo.

8.- El procedimiento según la reivindicación 7, en el que la metilpiperidina producida en la reacción de ciclación se obtiene en una mezcla con amoníaco y la mezcla se alimenta en el segundo reactor sin separación previa del amoníaco.

35