



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 272 786**

51 Int. Cl.:  
**C07D 487/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02782456 .4**

86 Fecha de presentación : **04.07.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1406904**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **14.04.2004**

54 Título: **Procedimiento para la síntesis selectiva de trietilendiamina.**

30 Prioridad: **05.07.2001 DE 101 32 499**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.05.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.05.2007**

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

72 Inventor/es: **Frauenkron, Matthias;  
Stein, Bernd y  
Lang, Ortmund**

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

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la síntesis selectiva de trietilendiamina.

La presente invención se refiere a un procedimiento selectivo para la obtención de trietilendiamina (TEDA) a partir de piperazina (PIP), en el cual se emplea como catalizador una zeolita con una composición determinada.

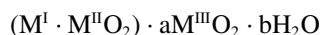
La TEDA (nombre IUPAC: 1,4-diazabicyclo(2,2,2)-octano) es un producto intermedio y final importante en la industria química, que se emplea fundamentalmente como tal como catalizador en la fabricación de poliuretanos. Para la obtención de la TEDA existe un gran número de síntesis diversas, que se diferencian, fundamentalmente, en la elección de los eductos y en los catalizadores utilizados.

Por un lado es posible el empleo de una paleta de diversos eductos, que contiene un componente con 2 átomos de carbono y/o un componente nitrogenado y que pueden ser cíclicos o acíclicos. Ejemplos de eductos adecuados abarcan la etilendiamina, la dietilentriamina, la etanolamina, la aminoetil-etanolamina, la piperazina, la aminoetilpiperazina y la hidroxietilpiperazina. Frecuentemente se emplea un solo educto, sin embargo pueden emplearse, ventajosamente, también mezclas constituidas por dos o varios eductos adecuados. Usualmente se añade también agua a la mezcla de la reacción. Mediante la elección de los eductos se influye decisivamente sobre la composición de la mezcla de los productos, siendo un aspecto importante desde el punto de vista de las especificaciones a ser alcanzadas durante la elaboración, especialmente, la evitación de la formación de productos secundarios además de la disponibilidad de los productos de partida. En la mayoría de los casos se lleva a cabo la síntesis, para aumentar la selectividad del producto deseado constituido por la TEDA, de tal manera, que únicamente se presente una conversión parcial del o de los eductos empleados. Se tolera el inconveniente de los bajos rendimientos debido a las pequeñas cantidades alcanzables de productos secundarios indeseables.

Por otro lado, pueden emplearse diversos catalizadores, por ejemplo fosfatos y silicatos, no cristalinos, de diverso origen, especialmente sin embargo zeolitas. También en el caso de las zeolitas es posible una amplia variación en lo que se refiere a los parámetros característicos tales como, por ejemplo, la composición, el tratamiento previo, la acidez o el tamaño de los poros. De este modo pueden emplearse, además de las zeolitas clásicas, constituidas por  $\text{SiO}_2$  y por  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , también aquellas que contengan, de manera típica, B, Ti, Ga u otros óxidos elementales. Del mismo modo, el empleo de los catalizadores de zeolita depende, en principio, de las selectividades que puedan ser alcanzados con los mismos.

Un educto ventajoso para la fabricación de la TEDA está constituido por la piperazina (PIP) debido a su formación durante la síntesis de la etilendiamina, sobre la que tiene que adicionarse además un grupo etileno para obtener la TEDA. Con objeto de poner a disposición este componente se hace reaccionar, frecuentemente, la PIP, en la síntesis de la TEDA, en mezcla con otro educto que contenga el componente. Este otro educto puede ser, por ejemplo, etanolamina, etilendiamina o monoetilenglicol. Alternativamente se empleará, frecuentemente también, una piperazina substituida, que contenga en los substituyentes el componente con 2 átomos de carbono, por ejemplo la aminoetilpiperazina o la hidroxietilpiperazina, pudiéndose emplear también en una variante mezclas constituidas por una piperazina substituida de este tipo con piperazina no substituida.

Sin embargo es inconveniente, por un lado, por motivos de la ingeniería del procedimiento, el empleo de mezclas de diversos eductos puesto que la mezcla de producto obtenible a partir de la anterior puede estar compuesta de una manera más compleja que en el caso del empleo de un solo educto y, frecuentemente, tienen que separarse de manera costosa. Por otro lado se preparan las piperazinas substituidas, en general, a partir de piperazinas no substituidas de tal manera que es deseable utilizar la piperazina como educto único. Esto es posible en principio y conocido, encontrándose en principio, sin embargo, la conversión y la selectividad a valores más bajos que cuando se emplea, por ejemplo, una mezcla de eductos diferentes. Para resolver este problema se ha divulgado, por ejemplo, en la publicación EP-A 312 734 un procedimiento para la obtención de la TEDA, en el cual se utiliza la PIP como único educto y el catalizador de zeolita, utilizado, presenta la fórmula general



en la que

$\text{M}^{\text{I}}$  significa un equivalente de un ión de metal alcalino monovalente, un protón, un grupo amino o un semiequivalente de un catión de metal alcalinotérreo divalente,

$\text{M}^{\text{II}}$  significa un equivalente de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$ ,

$\text{M}^{\text{III}}$  significa un equivalente de  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  o  $\text{Zr}^{4+}$ ,

a tiene un valor comprendido entre 15 y 200 y

b tiene un valor comprendido entre 0 y 8.

## ES 2 272 786 T3

El catalizador empleado presenta, en este caso, preferentemente una estructura pentasil, especialmente una estructura ZSM-5. En lo que se refiere a la composición de una zeolita de este tipo es preferente que  $M^I$  signifique un protón,  $M^{II}$  signifique  $B^{3+}$  o, preferentemente,  $Al^{3+}$ , y  $M^{III}$  signifique  $Ge^{4+}$  o, preferentemente,  $Si^{4+}$ .

5 El procedimiento, divulgado en la publicación EP-A 312 734, permite ciertamente elevadas selectividades en TEDA de hasta un 90% aproximadamente, como se deduce de los ejemplos. Sin embargo se forma siempre una cantidad determinada de 2-etilpiperazina (EtPIP) como producto secundario, que es extraordinariamente difícil de separar de la TEDA. Mediante la aplicación de temperaturas bajas de la reacción puede reducirse ciertamente la formación de EtPIP a valores muy bajos, sin embargo esto se consigue a cambio de una conversión muy baja. De  
10 este modo, según el ejemplo 3, es ciertamente posible llevar a cabo el procedimiento de tal manera que únicamente se forme un 0,21% de EtPIP (lo que corresponde a una selectividad del 0,21%). Tales selectividades se encuentran en el intervalo que es aceptable para un procedimiento a escala industrial. En este caso la conversión de PIP es, sin embargo, únicamente del 18%, lo que, a su vez, es un valor demasiado bajo.

15 La tarea de la presente invención consiste en poner a disposición un procedimiento con el que pueda alcanzarse la producción de TEDA a partir de PIP con elevadas conversiones y selectividades para dar TEDA y con una formación solamente reducida de EtPIP.

20 Esta tarea se resuelve por medio de un procedimiento para la obtención de TEDA mediante reacción de PIP sobre una zeolita, que contiene, además de  $SiO_2$ , al menos otro óxido de al menos un metal M divalente, trivalente o tetravalente, caracterizándose el procedimiento porque la zeolita presenta una proporción molar  $Si/M > 100$ .

25 Se ha encontrado que, mediante el empleo de las zeolitas, precedentemente descritas, se reprime la formación de EtPIP en la síntesis de TEDA a partir de PIP. El empleo de la zeolita permite la realización del procedimiento a temperaturas que se encuentran por encima de las que han sido empleadas en la publicación EP-A 312 734, con lo cual aumenta la conversión de la PIP sin que se formen cantidades indeseablemente elevadas de EtPIP.

30 Las zeolitas, empleadas según la invención, contienen en su estructura, además de  $SiO_2$ , uno o varios óxidos de un metal M en los niveles de oxidación II, III o IV, es decir óxidos con la composición  $M^{II}O$ ,  $M^{III}_2O_3$  y/o  $M^{IV}O_2$ . Una característica importante de las zeolitas empleadas, según la invención, consiste en la relación molar entre Si y el metal M, lo que se denomina el módulo, que se encuentra en valores  $> 100$ , preferentemente  $> 200$ , de manera más preferente  $> 300$  hasta 40.000, especialmente desde 400 hasta 5.000.

35 El límite superior del módulo (40.000) está limitado únicamente por la pureza de las sustancias de partida (trazas residuales de M o bien de compuestos de M) y por la pureza y por la estabilidad química de los aparatos empleados en la síntesis de la zeolita.

40 En el caso de un módulo por debajo de los límites indicados aumenta claramente la densidad de la acidez según Brönsted y según Lewis (densidad de la acidez: centro ácidos/superficie total del catalizador) de la zeolita, los rendimientos y las selectividades de TEDA alcanzables y el tiempo de vida del catalizador disminuyen claramente y aumentan claramente el coste para la purificación de la TEDA.

45 Sorprendentemente se ha encontrado que, mediante la reducción drástica de la acidez dentro del cristal de la zeolita en el procedimiento según la invención, que se genera mediante la incorporación de metales divalentes y/o trivalentes en forma de óxidos metálicos en la red cristalina en el caso normal durante la síntesis hidrotérmica, se consiguen las ventajas según la invención, por ejemplo una clara mejoría de la selectividad en cuanto a la TEDA. También las zeolitas con metales tetravalentes en forma de óxidos metálicos en la red cristalina de la zeolita alcanzan, según la invención, una selectividad mejorada en lo que respecta a la TEDA.

50 Para el catalizador de zeolita, preferentemente del tipo pentasil, con módulos como los que se han indicado anteriormente, no existen requisitos adicionales en lo que se refiere al material de la zeolita como tal ni en lo que se refiere al procedimiento según el cual ésta puede ser obtenida.

55 En el catalizador de zeolita, empleado en el procedimiento según la invención, que contiene, además de  $SiO_2$ , uno o varios metales M en los niveles de oxidación II, III o IV, en forma de óxidos, se elegirá preferentemente el metal M en el nivel de oxidación II entre el grupo formado por Zn, Sn y Be o mezclas de los mismos, el metal M en el nivel de oxidación III se elegirá, preferentemente, entre el grupo formado por Al, B, Fe, Co, Ni, V, Mo, Mn, As, Sb, Bi, La, Ga, In, Y, Sc y Cr o mezcla de los mismos y el metal M en el nivel de oxidación IV se elegirá, preferentemente, entre el grupo formado por Ti, Zr, Ge, Hf y Sn o mezclas de los mismos.

60 Son preferentes aquellas zeolitas en las cuales M signifique aluminio, galio, titanio, circonio, germanio, hierro o boro. Aquellas en las cuales M signifique aluminio, titanio, hierro y boro son especialmente preferentes.

65 Como catalizadores de zeolita, a ser empleados según la invención, del tipo pentasil son adecuados, por ejemplo, aquellos del tipo: ZSM-5 (tal como se ha divulgado, por ejemplo, en la publicación US-A-3,702,886), ZSM-11 (tal como se ha divulgado, por ejemplo, en la publicación in US-A-3,709,979), ZSM-23, ZSM-53, NU-87, ZSM-35, ZSM-48 y estructuras mixtas constituidas por al menos dos de las zeolitas anteriormente citadas, especialmente ZSM-5 y ZSM-11, así como sus estructuras mixtas.

Para el procedimiento según la invención son especialmente preferentes las zeolitas con estructura MFI, MEL, con estructura mixta MEL/MFI o MFI/MEL.

Las zeolitas, empleadas según la invención, son silicatos metálicos cristalinos con estructura en forma de canal o de jaula ordenada, que presentan microporos. La red cristalina de tales zeolitas está constituida a partir de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  - y de  $\text{M}_{2/z}\text{O}$  ( $z = 2, 3 \text{ o } 4$ ) -, que están enlazados a través de puentes de oxígeno comunes. Una recopilación sobre las estructuras conocidas se encuentra, por ejemplo, en la publicación de W.M. Meier, D.H. Olsen y Ch. Baerlocher in "Atlas of Zeolite Structure Types", Elsevier, 4ª edición, Londres 1996.

Además pueden emplearse zeolitas según la invención, que no contengan aluminio ( $\text{M} = \text{Al}$ ) y en las que esté reemplazado en el anillo de zeolita el  $\text{Si(IV)}$  parcialmente por un metal  $\text{M(IV)}$ , tal como por ejemplo Ti, Zr, Ge, Hf y/o Sn, parcialmente por un metal  $\text{M(II)}$ , tal como Zn, Sn y/o Be y/o parcialmente por un metal  $\text{M(III)}$ , tal como por ejemplo B, Fe, Co, Ni, V, Mo, Mn, As, Sb, Bi, La, Ga, In, Y, Sc y/o Cr.

(II = nivel de oxidación 2, III = nivel de oxidación 3, IV = nivel de oxidación 4).

Usualmente se preparan las zeolitas conocidas mediante reacción de una mezcla constituida por una fuente de  $\text{SiO}_2$  así como por una fuente de metal (por ejemplo  $\text{M} = \text{Al, Zn, Be, B, Fe, Co, Ni, V, Mo, Mn, As, Sb, Bi, La, Ga, In, Y, Sc, Cr, Ti, Zr, Ge, Hf}$  y/o Sn en los niveles de oxidación como se ha descrito precedentemente) y una base nitrogenada como matriz ("compuesto-plantilla"), tal como por ejemplo la sal de tetraalquilamonio, en caso dado también bajo adición de compuestos básicos (por ejemplo soluciones cáusticas), en un recipiente a presión y a temperatura elevada durante un período de tiempo de varias horas o de algunos días, formándose un producto cristalino. Éste se separa (por ejemplo mediante filtración, secado por pulverización o precipitación), se lava, se seca y se calcina (véase más adelante) a temperatura elevada para la eliminación de las bases orgánicas nitrogenadas. También es posible, a elección, la síntesis sin matriz, en tanto en cuanto se garantice la formación de la zeolita. En el polvo, obtenido de este modo, se presenta el metal (por ejemplo  $\text{M} = \text{Al, Zn, Be, B, Fe, Co, Ni, V, Mo, Mn, As, Sb, Bi, La, Ga, In, Y, Sc, Cr, Ti, Zr, Ge, Hf}$  y/o Sn en los niveles de oxidación como los que se han descrito precedentemente) al menos en parte dentro de la red cristalina de la zeolita en proporción variable con una coordinación cuádruple, quintuple o séxtuple.

Las zeolitas, empleadas según la invención, pueden obtenerse mediante el procedimiento descrito y/o pueden ser adquiridas comercialmente en el mercado.

Cuando el catalizador de zeolita, a ser empleado según la invención, preferentemente del tipo pentasil, no se presente, debido al tipo de la producción, al menos parcialmente en la forma ácida preferente  $\text{H}^+$  y/o en la forma  $\text{NH}_4^+$ , sino, por ejemplo, en la forma  $\text{Na}^+$  (o en otra forma cualquiera de sal metálica), ésta podrá transformarse, según el estado de la técnica, mediante intercambio iónico, por ejemplo con iones amonio y a continuación calcinación (véase más adelante) al menos parcialmente en la forma preferente  $\text{H}^+$  y/o  $\text{NH}_4^+$ . Del mismo modo puede practicarse el tratamiento, conocido en la literatura, con ácidos protónicos diluidos, por ejemplo ácidos minerales para la transformación de la zeolita, al menos parcialmente, en la forma  $\text{H}^+$ . En este caso son adecuados todos los ácidos protónicos, tales como por ejemplo el ácido clorhídrico o el ácido sulfúrico (véase más adelante).

A continuación es posible transformar el catalizador de zeolita, intercambiado de este modo, mediante intercambio iónico con una solución de sal metálica correspondiente (metal Me = metal alcalino, metal alcalinotérreo, metal de transición) en una forma  $\text{Me}^+$  deseada, que contenga todavía  $\text{H}^+$  y/o  $\text{NH}_4^+$ .

Con objeto de conseguir una selectividad tan elevada como sea posible, una elevada conversión así como, especialmente, un tiempo prolongado de vida del catalizador, puede ser ventajoso modificar los catalizadores de zeolita de acuerdo con las reivindicaciones.

Una modificación adecuada de los catalizadores de zeolita consiste, como se ha descrito en la publicación de, J. Weitkamp *et al.*, Catalysis and Zeolites, Cap. 3: Modification of Zeolites, Springer Verlag, 1999', en el tratamiento del material zeolítico -moldeado o no moldeado- según el estado de la técnica (EP-A-382 055, página 4, línea 2 y siguientes + línea 20 y siguientes; DE-C2-24 34 913, página 3 línea 23 y siguientes US-A-5,041,548, página 4, línea 27 y siguientes), con ácidos protónicos concentrados o diluidos -tales como el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico, el ácido fluorhídrico, el ácido fosfórico, un ácido carboxílico, los ácidos dicarboxílicos o los ácidos policarboxílicos- y/o con formadores de complejos -tal como por ejemplo el acetilacetato (acac), el ácido nitrilotriacético, el ácido sulfosalicílico, el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA)-, por ejemplo según las publicaciones EP-A-842 936 y RU-C1-21 14 849, y/o vapor de agua.

En una forma especial de realización puede llevarse a cabo una dotación de las zeolitas, empleadas en el procedimiento según la invención, mediante aplicación sobre las mismas de metales de transición de los grupos secundarios I hasta VIII, preferentemente de los grupos secundarios I, II, IV y VIII, de forma especialmente preferente Zn, Ti, Zr, Fe, Co, Ni, Cr, V.

La aplicación puede conseguirse mediante empapado de la zeolita, empleada en el procedimiento según la invención, en soluciones acuosas de sales metálicas, mediante pulverización superficial de soluciones correspondientes de sales metálicas sobre la zeolita o mediante otros procedimientos adecuados, conocidos por el estado de la técnica.

Como sales metálicas para la obtención de las soluciones de las sales metálicas son adecuados los nitratos, los nitrosilnitratos, los halogenuros, los carbonatos, los carboxilatos, los acetilacetatos, los cloro complejos, los nitro complejos o los aminocomplejos de los metales correspondientes, siendo preferentes los nitratos y los nitrosilnitratos. En el caso de zeolitas que estén dopadas con otros metales, las sales metálicas o bien las soluciones de las sales metálicas pueden aplicarse simultáneamente o de manera sucesiva.

Las zeolitas recubiertas o empapadas con las soluciones de las sales metálicas se secan a continuación, preferentemente a temperaturas comprendidas entre 60 y 150°C, a elección, se calcinan a temperaturas comprendidas entre 200 y 950°C, preferentemente entre 400 y 750°C. En el caso de un empapado por separado se secará el catalizador después de cada etapa de empapado y, a elección, se calcinará como se ha descrito precedentemente. El orden en el que son empapados los metales de transición puede elegirse libremente en este caso. A continuación se activarán, a elección, las zeolitas recubiertas y secas así como calcinadas, a elección, mediante tratamiento en una corriente gaseosa, que contenga hidrógeno libre, a temperaturas comprendidas entre 30 y aproximadamente 600°C, preferentemente entre 150 y aproximadamente 450°C. Preferentemente la corriente gaseosa está constituida por un 50 hasta un 100% en volumen de hidrógeno y por 0 hasta un 50% en volumen de nitrógeno.

Las soluciones de los metales de transición se aplicarán sobre la zeolita en una cantidad tal que el contenido total en metal de transición, referido respectivamente al peso total del catalizador, aproximadamente desde un 0,01 hasta aproximadamente un 10% en peso, preferentemente desde aproximadamente un 0,01 hasta un 5% en peso, de un modo más preferente desde aproximadamente un 0,01 hasta aproximadamente un 2% en peso y, especialmente, desde aproximadamente un 0,05 hasta un 1% en peso.

La superficie del metal de transición sobre el catalizador supone en este caso, en total, preferentemente desde 0,01 aproximadamente hasta 10 m<sup>2</sup>/g aproximadamente, de una manera más preferente desde 0,05 hasta 5 m<sup>2</sup>/g y, especialmente, desde aproximadamente 0,05 hasta 3 m<sup>2</sup>/g (m<sup>2</sup> por gramo de catalizador). La superficie metálica se determina por medio del procedimiento de quimisorción descrito por J. LeMaitre *et al.* en "Characterization of Heterogeneous Catalysts", Hrsg. Francis Delanny, Marcel Dekker, New York 1984, páginas 310 - 324.

Para aumentar la estabilidad estática pueden aplicarse sobre soportes las zeolitas a ser empleadas según la invención, por ejemplo sobre materiales celulósicos, arcillas, polímeros, metales, grafito, agentes aglutinantes u óxidos metálicos tales como arcillas, óxido de aluminio, dióxido de silicio. Además, éstos pueden ser empleados como granulados, en forma de esfera o aplicados sobre cuerpos de vidrio o sobre otros cuerpos tales como por ejemplo tejidos (especialmente tela metálica).

Como procedimiento de moldeo reforzante para las zeolitas, a ser empleadas según la invención, pueden emplearse, en principio, todos los métodos para la obtención de un moldeo correspondiente. Serán preferentes aquellos procedimientos en los que el moldeo se lleve a cabo mediante entabletado o por extrusión. Serán especialmente preferentes aquellos procedimientos en los cuales el moldeo se lleve a cabo mediante extrusión, en extrusoras usuales, por ejemplo para dar barras con un diámetro de, usualmente, 1 hasta 10 mm, especialmente desde 2 hasta 5 mm. Cuando se requieran aglutinantes y/o agentes auxiliares, se efectuará convenientemente como paso previo a la extrusión o bien al entabletado, un proceso de mezcla o de masado. En caso dado se lleva a cabo tras la extrusión/entabletado, además una etapa de calcinación. Los cuerpos moldeados obtenidos se calcinarán en caso deseado, preferentemente para dar granulados o granalla con un diámetro de las partículas desde 0,5 hasta 5 mm, especialmente desde 0,5 hasta 2 mm. Este granulado o esta granalla y también los cuerpos moldeados del catalizador, generados por otra vía, no contienen, prácticamente, partes de grano fino como tales con un diámetro mínimo de la partícula de 0,5 mm.

En una forma preferente de realización, la zeolita moldeada, a ser empleada según la invención, contiene hasta un 80% en peso de agente aglutinante, referido a la masa total del catalizador. Los contenidos especialmente preferentes en agente aglutinante están comprendidos entre un 1 y un 60% en peso, especialmente entre un 20 y un 45% en peso. Como agentes aglutinantes son adecuados, en principio, todos los compuestos empleados para este tipo de finalidad, siendo preferentes los compuestos, especialmente los óxidos del silicio, del aluminio, del boro, del fósforo, del circonio y/o del titanio. El dióxido de silicio tiene un interés especial como agente aglutinante, pudiéndose aplicar el SiO<sub>2</sub> también como sol de sílice o en forma de tetraalcoxilanos en el procedimiento de moldeo. También pueden emplearse como agentes aglutinantes óxidos del magnesio y del berilio así como arcillas, por ejemplo la montmorillonita, los caolines, la bentonita, la alosita, la diquita, la nacrita y la anauxita.

Como agentes auxiliares para el procedimiento de moldeo reforzante deben citarse por ejemplo los agentes auxiliares de refuerzo para la extrusión, siendo la metilcelulosa un agente de refuerzo usual. Tales agentes se queman por completo por regla general en una etapa de calcinación subsiguiente.

La calcinación del catalizador de zeolita, a ser empleado según la invención, se lleva a cabo a temperaturas desde 250 hasta 950°C, preferentemente desde 400 hasta 750°C, de forma especialmente preferente desde 450 hasta 600°C, durante un período de tiempo de, en general, al menos una hora, preferentemente de 2 a 5 horas. La calcinación se lleva a cabo en una atmósfera gaseosa, por ejemplo atmósfera de nitrógeno, de aire o de gas noble. Por regla general se calcinará en atmósfera oxigenada, siendo el contenido en oxígeno desde un 0,1 hasta un 90% en volumen, preferentemente desde un 0,2 hasta un 22% en volumen, de forma especialmente preferente desde un 10 hasta un 22% en volumen. Igualmente es posible el empleo de otras sustancias suministradoras de oxígeno. La expresión anterior

“sustancia suministradora de oxígeno” abarca todas las sustancias que sean capaces de desprender oxígeno bajo las condiciones dadas para la calcinación. Especialmente pueden citarse: óxidos de nitrógeno de la fórmula  $N_xO_y$ , eligiéndose  $x$  e  $y$  de tal manera que se produzca un óxido de nitrógeno neutro,  $N_2O$ , corriente de gases de escape que contenga  $N_2O$  procedente de una instalación para ácido adípico,  $NO$ ,  $NO_2$ , ozono o una mezcla formada por dos o varios de los mismos. Cuando se utilice  $CO_2$  como sustancia suministradora de oxígeno se ajustarán durante la calcinación preferentemente a temperaturas desde  $500^\circ C$  hasta  $800^\circ C$ . Del mismo modo es posible una calcinación bajo atmósfera de vapor de agua.

Según la invención se observó, además, que tras el empleo del catalizador de zeolita, utilizado según la invención, éste podía ser regenerado, independientemente de su forma, por ejemplo tras la disminución de la actividad y/o de la selectividad, mediante un procedimiento según el cual se lleva a cabo la regeneración mediante la combustión específica de los recubrimientos responsables de la desactivación. En este caso se trabajará, preferentemente, en una atmósfera de gas inerte, que contengan cantidades exactamente definidas de sustancias suministradoras de oxígeno. Un procedimiento de regeneración, de este tipo, ha sido descrito entre otras publicaciones, en la WO 98/55228 y en la DE-A1-19 72 39 49, cuya divulgación constituye igualmente el objeto de la presente solicitud en toda su extensión por medio de la presente referencia, correspondiente.

Tras la regeneración, la actividad y/o la selectividad del catalizador son mayores en comparación con aquellas que corresponden al estado inmediatamente anterior a la regeneración.

El catalizador de zeolita, a ser empleado según la invención, que debe ser regenerado, se calentará bien en el dispositivo de conversión (reactor) o en un horno externo, en una atmósfera que contenga desde 0,1 hasta aproximadamente 20 partes en volumen de sustancias suministradoras de oxígeno, de forma especialmente preferente desde 0,1 hasta aproximadamente 20 partes en volumen de oxígeno, a una temperatura situada en el intervalo desde aproximadamente  $250^\circ C$  hasta  $800^\circ C$ , preferentemente desde  $400^\circ C$  aproximadamente hasta  $550^\circ C$  y, especialmente, desde  $450^\circ C$  aproximadamente hasta  $500^\circ C$ . En este caso se llevará a cabo el calentamiento preferentemente con una velocidad de calentamiento de aproximadamente  $0,1^\circ C/minuto$ , hasta aproximadamente  $20^\circ C/minuto$ , preferentemente desde aproximadamente  $0,3^\circ C/minuto$  hasta aproximadamente  $15^\circ C/minuto$  y, especialmente, desde  $0,5^\circ C/minuto$  hasta  $10^\circ C/minuto$ .

Durante esta fase de calentamiento se calentará el catalizador hasta una temperatura a la que comiencen a descomponerse los recubrimientos, en la mayoría de los casos orgánicos, que se encuentren en el mismo, regulándose simultáneamente la temperatura a través del contenido en oxígeno y, por lo tanto, sin que aumente de tal manera que se produzcan deterioros de la estructura catalítica. El aumento lento de la temperatura o bien el mantenimiento a baja temperatura mediante el ajuste del contenido en oxígeno correspondiente y la potencia de calefacción correspondiente constituye una etapa esencial en el caso de elevados recubrimientos orgánicos del catalizador a ser regenerado, para impedir un recalentamiento local del catalizador.

Cuando la temperatura de la corriente de los gases de escape a la salida del reactor, a pesar de cantidades crecientes de sustancias suministradoras de oxígeno en la corriente gaseosa, habrá concluido la combustión de los recubrimientos orgánicos. La duración del tratamiento se encuentra comprendida, en general, respectivamente desde aproximadamente 1 hasta 30, preferentemente desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 20 y, especialmente, desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 10 horas.

Durante el enfriamiento subsiguiente del catalizador, regenerado de este modo, debe tenerse en consideración que no se produzca un enfriamiento demasiado rápido (“temple”), puesto que, en otro caso, podría influenciarse negativamente sobre la resistencia metálica del catalizador.

Puede ser necesario someter al catalizador, una vez realizada la regeneración mediante calcinación, como se ha descrito anteriormente, a un enjuagado con agua y/o con ácidos diluidos, tal como por ejemplo el ácido clorhídrico para eliminar el recubrimiento orgánico del catalizador (trazas de álcali, etc.) eventualmente remanentes debido a impurezas el educto. A continuación puede llevarse a cabo un nuevo secado y/o calcinación del catalizador.

En otra forma de realización del procedimiento según la invención se lavará el catalizador al menos parcialmente desactivado, como paso previo al calentamiento de acuerdo con el procedimiento de regeneración, con un disolvente en el reactor de conversión o en un reactor externo para eliminar el producto valioso aún adherido. En este caso se llevará a cabo el lavado de tal manera que ciertamente puedan desprenderse del catalizador los productos valiosos respectivos adheridos sobre el mismo, pero eligiéndose la presión y la temperatura a valores no tan elevados como para que puedan ser eliminados también la mayoría de los recubrimientos orgánicos. Preferentemente se enjuagará simplemente el catalizador en este caso con un disolvente adecuado. De este modo son adecuados para este proceso de lavado todos aquellos disolventes en los que se disuelva perfectamente el correspondiente producto de la reacción. No son críticas ni las cantidades empleadas de disolvente ni la duración del proceso de lavado. El proceso de lavado puede repetirse varias veces y puede llevarse a cabo a temperaturas crecientes. Cuando se utilice el  $CO_2$  como disolvente, será preferente una presión hipercrítica, en otro caso puede llevarse a cabo el proceso de lavado bajo presión normal o bien bajo presión elevada o hipercrítica. Una vez concluido el proceso de lavado se secará, en general, el catalizador. Aún cuando el proceso de secado no es crítico, en general, la temperatura para el secado no debería sobrepasar en gran medida la temperatura de ebullición del disolvente empleado para el lavado con el fin de evitar evaporaciones

instantáneas del disolvente en los poros, especialmente en los microporos puesto que esto puede conducir a deterioros del catalizador.

Una realización preferente del procedimiento de obtención puede consistir en que no tenga que interrumpirse el procedimiento continuo, según la invención, para la síntesis de la TEDA, para la regeneración del catalizador según la invención, para aumentar el caudal del procedimiento. Esto puede conseguirse mediante el empleo de al menos dos reactores conectados en paralelo, que pueden hacerse trabajar alternativamente.

La regeneración del catalizador puede llevarse a cabo de tal manera, que al menos uno de los reactores, conectados en paralelo, sea desconectado de la correspondiente etapa de la reacción y sea regenerado el catalizador contenido en este reactor, estando disponible en el transcurso del procedimiento continuo, en cada etapa, siempre como mínimo un reactor para la conversión de la PIP.

La TEDA, obtenida según la invención, puede recrystalizarse en disolventes adecuados (por ejemplo pentano, hexano) para mejorar su pureza. En la mayoría de los casos sin embargo esto no es necesario puesto que la TEDA puede fabricarse según el procedimiento de acuerdo con la invención con purezas mayores que el 95% en peso, por ejemplo mayores que el 97% en peso.

En una configuración especial se ha combinado el procedimiento para la fabricación de la TEDA, de acuerdo con la reivindicación, con el procedimiento de TEDA subsiguiente de acuerdo con la solicitud de patente anterior EP Nr. 00114475.7 de fecha 06.07.00 (BASF AG).

De acuerdo con esta combinación se fabricará, en primer lugar, la TEDA de acuerdo con la reivindicación. Durante la elaboración subsiguiente de la TEDA (por ejemplo por destilación), que puede presentar varias etapas, se evaporará la TEDA, preferentemente en la última etapa de elaboración (especialmente en la etapa de destilación o bien de rectificación) y la TEDA en forma de vapor, obtenida por ejemplo en la cabeza o en una salida lateral de la columna de destilación, que tiene preferentemente una pureza mayor que el 95% en peso, especialmente mayor que el 97% en peso, se incorpora a un disolvente líquido. Esta incorporación de la TEDA en estado de vapor directamente en el disolvente líquido se denominará a continuación, también, enfriamiento rápido de la TEDA.

Mediante una subsiguiente separación por cristalización de la TEDA a partir de la solución, obtenida de este modo, se obtendrá TEDA pura de elevada calidad.

El disolvente líquido se elegirá, en general, entre el grupo constituido por los hidrocarburos cíclicos o acíclicos, los hidrocarburos alifáticos clorados, los hidrocarburos aromáticos, los alcoholes, las cetonas, los ésteres alifáticos de los ácidos carboxílicos, los nitrilos y los éteres alifáticos.

Para la obtención de una solución de TEDA pura, de acuerdo con la combinación de procedimientos anteriormente indicada, que puede ser empleada por ejemplo, como solución catalítica en la fabricación de espuma de poliuretano, se empleará como disolvente para el enfriamiento rápido de la TEDA preferentemente un alcohol (por ejemplo el etilenglicol, el 1,4-butanodiol, preferentemente el dipropilenglicol). El índice de color de una solución de TEDA al 33% en peso, obtenida de este modo, en dipropilenglicol toma un valor menor que 150 APHA, especialmente menor que 100 APHA, de forma muy especialmente preferente menor que 50 APHA.

Para la obtención de la TEDA pura (cristalina) según la combinación de procedimientos anteriormente indicada se empleará como disolvente para el enfriamiento rápido de la TEDA un hidrocarburo alifático, especialmente un hidrocarburo alifático saturado con 5 hasta 8 átomos de carbono (tal como por ejemplo el hexano, el heptano, preferentemente el pentano). La cristalización de la TEDA pura a partir de la solución de TEDA, preparada según la invención, puede llevarse a cabo según los procedimientos conocidos por el técnico en la materia. Los cristales de TEDA obtenidos mediante cristalización subsiguiente en varias etapas o, preferentemente, en una sola etapa, tienen una pureza elevada (pureza en general de al menos el 99,5% en peso, especialmente de al menos el 99,8% en peso, contenido en PIP menor que el 0,1% en peso, especialmente menor que el 0,05% en peso, contenido en N-etilpiperazina menor que el 0,02% en peso, especialmente menor que el 0,01% en peso) y el índice de color de una solución al 33% en peso en dipropilenglicol es menor que 50 APHA, especialmente menor que 30 APHA.

(Todos los índices APHA según DIN ISO 6271).

La introducción de la TEDA en forma de vapor en el disolvente líquido se lleva a cabo en un aparato para el enfriamiento rápido, por ejemplo de manera preferente en un condensador de película descendente (condensador de capa fina, condensador de película en forma de lluvia fina o condensador con corriente descendente) o en un aparato de toberas. En este caso puede conducirse la TEDA en estado de vapor en corriente paralela o a contracorriente con respecto al disolvente líquido. Ventajosamente la introducción de la TEDA en forma de vapor se lleva a cabo por la parte superior del aparato para el enfriamiento rápido. Además es ventajoso el aporte tangencial del disolvente líquido por la cabeza del condensador de película descendente o el aporte del disolvente líquido a través de una o varias toberas para alcanzar una humectación completa de la pared interna del aparato para el enfriamiento rápido.

## ES 2 272 786 T3

En general se ajustará la temperatura en el enfriamiento rápido de la TEDA mediante el termostato del disolvente empleado y/o del aparato para el enfriamiento rápido a 20 hasta 100°C, preferentemente a 30 hasta 60°C. La presión absoluta en el enfriamiento rápido de la TEDA se encuentra comprendida, en general, entre 0,5 y 1,5 bares.

5 En general se procederá de tal manera que, de acuerdo con el tipo del disolvente, en el enfriamiento rápido de la TEDA se obtendrán, en primer lugar, soluciones con un contenido en TEDA aproximadamente de un 1 a un 50% en peso, preferentemente de un 20 hasta un 40% en peso.

10 El procedimiento según la invención se lleva a cabo a una temperatura de la reacción de 250 hasta 500°C, preferentemente de 300 hasta 400°C, especialmente de 330 hasta 400°C. Las presiones empleadas se encuentran entre 0,01 y 50 bares, preferentemente entre 0,5 y 20 bares, especialmente a la presión atmosférica. En estos valores no se ha calculado la pérdida de presión que se genera a través del lecho del catalizador. La PIP se empleará en este caso, en general, en mezcla con agua, estando presente en la mezcla, preferentemente, al menos un 10% en peso de agua, especialmente desde un 20 hasta un 60% en peso de agua.

15 El procedimiento según la invención puede llevarse a cabo de manera discontinua o preferentemente de manera continua.

20 La reacción según la invención puede llevarse a cabo en fase líquida o, preferentemente, en fase gaseosa.

Preferentemente se llevará a cabo la reacción en presencia de un disolvente o de un diluyente.

25 Como disolventes o diluyentes son adecuados, por ejemplo, éteres acíclicos o cíclicos con 2 hasta 12 átomos de carbono, tales como el dimetiléter, el dietiléter, el di-n-propiléter o sus isómeros, el MTBE, el THF, el pirano o las lactonas, tal como la gama-butirolactona, los poliéteres, tales como los monoglicidos, los diglicidos, etc., los hidrocarburos aromáticos o alifáticos, tales como el benceno, el tolueno, el xileno, el pentano, el ciclopentano, el hexano y el éter de petróleo, o sus mezclas y, especialmente, también la N-metilpirrolidona (NMP) o el agua o disolventes o diluyentes orgánicos acuosos del tipo anteriormente citado. Además es adecuado como disolvente o como diluyente el amoníaco.

30 El agua es especialmente preferente como disolvente o como diluyente, especialmente como disolvente.

35 Como diluyentes en la realización de la conversión en la fase gaseosa son adecuados, también gases inertes tales como el nitrógeno (por ejemplo por encima de la saturación de la alimentación del reactor) o argón. Preferentemente se llevará a cabo la conversión en la fase gaseosa en presencia de amoníaco.

La selectividad en TEDA, que puede alcanzarse con el procedimiento según la invención, se encuentra en un valor de hasta > el 90%.

40 Los componentes del educto o de la alimentación al reactor se someten, ventajosamente, a un termostato previo.

Para la realización del procedimiento según la invención se han revelado como convenientes, además, las siguientes condiciones de la reacción:

45 - una WHSV (velocidad espacio peso horario -weight hourly space velocity-) con relación a las aminas empleadas en la conversión desde 0,01 hasta 6 h<sup>-1</sup>, preferentemente desde 0,05 hasta 1 h<sup>-1</sup>, de forma especialmente preferente desde 0,1 hasta 1 h<sup>-1</sup>.

50 Como reactores, en los cuales se lleva a cabo el procedimiento según la invención, son adecuados los recipientes con agitador, especialmente los reactores tubulares y los reactores de haces tubulares.

El catalizador de zeolita está dispuesto en el reactor, preferentemente, como lecho fijo.

55 La conversión en la fase líquida puede llevarse a cabo por ejemplo según una forma de proceder en suspensión, en forma de lluvia fina o de inundación.

La conversión preferente en la fase gaseosa puede llevarse a cabo en un lecho fluidificado o, preferentemente, en un lecho fijo del catalizador.

60 En los párrafos siguientes se describirá además, a modo de ejemplo, el modo en que puede llevarse a cabo el procedimiento según la invención:

65 La alimentación del reactor (composición: como se ha descrito más arriba) se lleva hasta la fase gaseosa en un evaporador previo, que en caso dado puede ser parte integrante del reactor propiamente dicho, a una temperatura desde 250 hasta 500°C y se conduce hasta el catalizador. La descarga de la reacción que se genera en estado gaseoso a la salida del reactor se enfría rápidamente a temperaturas desde 20 hasta 100°C, preferentemente a 80°C mediante la descarga de la reacción licuada, bombeada en circuito cerrado. Esta descarga licuada de la reacción se elabora de



la manera siguiente: en una primera etapa de destilación se separan en productos de bajo punto de ebullición tales como el acetaldehído, la etilamina, el amoníaco y el agua así como en compuestos heterocíclicos, que se forman como productos secundarios en la síntesis. En una segunda etapa de destilación se libera la descarga de la reacción de la piperazina, que se conduce de nuevo hasta la alimentación del reactor. La corriente de la piperazina separada puede  
 5 contener en este caso hasta un 20% en peso de TEDA. (Alternativamente es posible también la separación simultánea de agua y de piperazina, que pueden reciclarse conjuntamente hasta la alimentación del reactor). En una tercera etapa de destilación se obtiene a partir de la descarga de la reacción por destilación el producto valioso constituido por la TEDA y, en caso necesario, se elabora adicionalmente en una etapa de cristalización subsiguiente (por ejemplo tal como se ha descrito más adelante).

10 Con el procedimiento según la invención se consiguen, entre otras, las siguientes ventajas:

- se emplea únicamente un solo educto (PIP)
- 15 - bajo exceso de agua en la alimentación (< 60% en peso)
- elevada conversión de la PIP (> 80%)
- elevada selectividad en TEDA (> 90%)
- 20 - elaboración más sencilla de la TEDA, puesto que se forma una menor cantidad de EtPIP
- tiempo de vida del catalizador elevado (> 1.000 horas), el catalizador puede ser regenerado.

25 El procedimiento según la invención puede llevarse a cabo también con una piperazina substituida, por ejemplo con la aminoetilpiperazina, con la bis(aminoetil)piperazina, con la hidroxietilpiperazina o con la bis(hidroxietil)piperazina.

El este caso se pierde, desde luego, la ventaja según la invención de que es innecesaria la síntesis de la piperazina substituida puesto que, mediante el empleo de los catalizadores descritos precedentemente se produce únicamente la formación del producto secundario indeseable constituido por la EtPIP, sólo en cantidades subordinadas, podrá llevarse a cabo la síntesis de la TEDA a partir de PIP bajo condiciones que proporcionen una elevada conversión. Especialmente puede aumentarse la conversión por medio de mayores temperaturas de la reacción. Debido a la mayor conversión se presentan menores corrientes en circuito cerrado de PIP, además se reduce el coste de purificación para el producto final constituido por la TEDA. La conversión, alcanzable con el procedimiento según la invención, como PIP se encuentra en valores por encima del 80%, preferentemente desde el 60 hasta el 75%.

La invención se explica ahora con mayor detalle por medio de los ejemplos siguientes.

## Ejemplos

### A Obtención del catalizador

45 El polvo de zeolita (firma ALSIPENTA, aluminosilicato del tipo Na-ZSM-5, módulo 1000) se intercambió tres veces con una solución al 20% de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , se lavó y se calcinó a 500°C durante 5 horas. A continuación se sometió el polvo tres veces durante 8 horas a un tratamiento ácido (HCl al 5%, temperatura ambiente), se lavó respectivamente con agua hasta neutralidad y se calcinó a 500°C durante 3 horas. A continuación se transformó en barretas el polvo de zeolita con un 20% en peso de  $\text{SiO}_2$  (referido a la masa total de las barretas de 2 mm acabadas) y se calcinó a 500°C durante 5 horas.

### B Realización del procedimiento

55 Los catalizadores se emplearon en un aparato en fase gaseosa (reactor tubular calentado, longitud: 1.000 mm, diámetro: 6 mm). Mezcla del educto: 50% de PIP, 50,0% de agua (todas las indicaciones en % en peso). La mezcla acuosa del educto se bombeó directamente al reactor y se evaporó en la parte superior a una temperatura de reacción de 350°C o bien de 370°C, como paso previo a la conducción sin presión sobre el catalizador. Carga: 0,2 kg de mezcla de educto/kg de catalizador\*h. Los productos de la reacción se condensaron en un refrigerador a la salida del reactor, se acumularon y se analizó por cromatografía gaseosa una parte alícuota.

### Analítica mediante GC

65 Columna: RTX-5, 30 m; programa de temperaturas: 80°C-5°C/minuto - 280°C, detector: FID

TABLA 1

Síntesis de la trietilendiamina (TEDA) a partir de la piperazina (PIP)							
<b>Ejemplo</b>	<b>Catalizador</b>	<b>Módulo</b> [SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	<b>WHSV</b> [h <sup>-1</sup> ]	<b>Temp.</b> [°C]	<b>U<sub>PIP</sub></b> [%]	<b>S<sub>TEDA</sub></b> [%]	<b>S Et-PIP</b> [%]
1	A (SKO 325)	1000	0.1	<b>370</b>	71	88	<b>0,3</b>
2	A (SKO 325)	1000	0.1	<b>350</b>	60	88	<b>0,2</b>
3*)	H-ZSM 5	90	~0,5	<b>340</b>	43	91	<b>0,80</b>
4*)	H-ZSM 5	31	~0,5	<b>310</b>	18	92	<b>0,21</b>
5*)	H-ZSM 5	31	~0,5	<b>340</b>	66	88	<b>0,91</b>
*) Ejemplo comparativo: EP 312734, tabla página 6 registros Nr. 5, 3 y 6; 3 bares PIP : H <sub>2</sub> O = 40:60 % en peso							

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de trietilendiamina mediante reacción de piperazina sobre un catalizador de zeolita, que contiene, además de  $\text{SiO}_2$ , un óxido de al menos otro metal M divalente, trivalente o tetravalente, **caracterizado** porque la zeolita presenta una proporción molar Si/M de  $> 100$ .

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque M se elige del grupo constituido por Al, B, Fe, Co, Ni, V, Mo, Mn, As, Sb, Bi, La, Ga, In, Y, Sc, Cr, Zn, Sn, Be, Ti, Zr, Ge, Hf.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque M se elige del grupo constituido por B, Al, Fe, Ga, Ti, Ge, especialmente Al.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el catalizador de zeolita presenta una proporción molar Si/M  $> 200$ , preferentemente desde 300 hasta 40.000, especialmente desde 400 hasta 5.000.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque se emplea una zeolita del tipo pentasil, especialmente del tipo ZSM-5 o ZSM-11 o una estructura mixta de las mismas.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque el catalizador se emplea, al menos, parcialmente en forma H.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque éste se lleva a cabo a temperaturas desde 250 hasta 500°C, preferentemente desde 300 hasta 450°C, especialmente desde 330 hasta 400°C, y a presiones desde 0,01 hasta 50 bares, preferentemente desde 0,5 hasta 20 bares, especialmente a la presión atmosférica más la pérdida de presión que se genera a través del lecho del catalizador.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque la piperazina se emplea en mezcla con agua y/o con un diluyente orgánico, preferentemente como mezcla con al menos un 10% en peso de agua, de una manera más preferente desde un 20 hasta un 60% en peso de agua, especialmente desde un 30 hasta un 50% en peso de agua.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque la conversión en piperazina se encuentra en valores por encima del 80%, preferentemente de 60 al 80%.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque el procedimiento se lleva a cabo de manera discontinua o de manera continua, preferentemente de manera continua, de manera más preferente en fase gaseosa, especialmente en un lecho fluidificado o en un lecho fijo del catalizador.