

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 544 744**

51 Int. Cl.:

**C07D 295/023** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2001 E 03009385 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2015 EP 1359151**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de trietilendiamina (TEDA)**

30 Prioridad:

**12.12.2000 DE 10061863**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**03.09.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FRAUENKRON, MATTHIAS, DR. y  
STEIN, BERND, DR.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 544 744 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de trietilendiamina (TEDA)

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de trietilendiamina (TEDA) mediante reacción de etilendiamina (EDA) en presencia de un catalizador de zeolita.

5 La trietilendiamina (TEDA = DABCO® = 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octano) es una materia prima química importante y se usa entre otras cosas en la preparación de productos farmacéuticos y plásticos, en particular como catalizador en la preparación de poliuretanos.

10 Los procedimientos conocidos para la preparación de TEDA se diferencian esencialmente por el tipo de productos de partida y de catalizadores. Básicamente es ventajoso usar como productos de partida productos químicos básicos favorables, tales como por ejemplo monoetanolamina (MEOA) o etilendiamina (1,2-diaminoetano, EDA). Sin embargo, los procedimientos convencionales han resultado muy poco selectivos, en particular con respecto al producto de partida EDA. Además es difícil la separación de las impurezas que se producen durante la reacción de ciclación, de modo que técnicamente no pudieron prevalecer estos procedimientos.

15 El procedimiento descrito en el documento US 3.285.920 (H.G. Muhlbauer *et al.*, Jefferson Chemical Co.) para la preparación simultánea de TEDA y piperazina (denominada a continuación PIP) es un proceso de 2 etapas, según el cual se hace reaccionar en primer lugar EDA, etanolamina y/o sus oligómeros en presencia de amoníaco e hidrógeno para dar una mezcla de piperazina y N-(beta-aminoetil)-piperazina en un procedimiento de aminación reductora usando catalizadores de hidrogenación de óxidos de metal y se cicla el residuo que queda, tras la separación de la piperazina, en presencia de catalizadores de ciclación tales como sales de fosfato y aluminosilicatos. Los rendimientos de TEDA se encuentran en aproximadamente el 25 %, los de PIP en aproximadamente el 12 %.

20 El documento US-A-2.937.176 (Houdry Process Corp.) se refiere a la preparación de TEDA mediante reacción en fase gaseosa de una alquilendipoliamina o alcanolamina en presencia de un catalizador ácido sólido, tal como sílice-alúmina, a temperaturas de 300 °C a 500 °C. La purificación de TEDA se realiza mediante cristalización en hidrocarburos, preferentemente pentano.

25 El documento DE-A-24 34 913 (Shunan Petrochemicals) (documento equivalente: US-A-3.956.329) describe el uso de zeolitas de tipo pentasil para la síntesis de TEDA a partir de aminas tales como N-aminoetilpiperazina, PIP o EDA por medio de reacción de zeolitas del tipo A, X e Y de fórmula general  $a(M_{2/n}O)(Al_2O_3)_m(SiO_2)$  con M = metal alcalino, alcalinotérreo, elemento del grupo de cinc,  $H^+$  o  $NH_4^+$ ; n = valencia del catión; a =  $1,0 \pm 0,5$ ; n = 2 - 12. Las zeolitas se tratan para la transformación en la forma deseada con una solución acuosa de ácido clorhídrico para el intercambio de iones con cationes de hidrógeno o con haluros metálicos para el intercambio de iones con los cationes metálicos deseados.

30 El documento EP-A-158 319 (Union Carbide Corp.) se refiere a la preparación de 1-aza-bicyclo[2.2.2]octano y 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano a partir de aminas acíclicas o heterocíclicas en presencia de un catalizador de "zeolita con alto contenido en sílice".

35 Por el documento EP-A-313 753 (documento equivalente: DE-A1-37 35 212) y el documento EP-A-312 734 (documento equivalente: DE-A1-37 35 214) (ambos de Hüls AG) se conoce un procedimiento para la preparación de una mezcla de PIP/TEDA mediante reacción de etanolaminas y/o etilendiamina en presencia de una zeolita del tipo pentasil. Según el procedimiento se conduce el material de reacción a de 280 °C a 380 °C, una LHSV (*liquid hourly space velocity*, velocidad espacial horaria en líquido) de  $0,1 h^{-1}$  a  $10 h^{-1}$  y a una presión absoluta de 10 kPa a 10 kPa en forma de gas a través de un catalizador de lecho sólido. Se propone también usar los compuestos de partida junto con un diluyente, tal como por ejemplo agua. Se consiguen selectividades de TEDA de como máximo el 46 %.

40 De acuerdo con el documento EP-A-382 055 (documento equivalente: DE-A-39 03 622, BASF AG) se hacen reaccionar 1,2-diaminoetano (EDA) y del 0 % al 200 % en mol de piperazina en zeolitas de silicato de aluminio, de boro, de galio y/o de hierro en las siguientes condiciones de reacción preferentes, en el caso de una reacción de fase líquida, para dar TEDA: temperatura de reacción de 100 °C a 300 °C, presión de 100 kPa a 500 kPa y WHSV de  $1 h^{-1}$  a  $10 h^{-1}$ . Preferentemente debe realizarse la reacción en la fase gaseosa a una temperatura de reacción de 200 °C a 400 °C, una presión de 50 kPa a 500 kPa y una WHSV de  $1 h^{-1}$  a  $10 h^{-1}$ . Puede añadirse un disolvente o diluyente tal como agua. En el modo de conducción en fase gaseosa preferente se obtienen rendimientos de TEDA de hasta el 70 %. Como modo de preparación especial se describe tras la conformación de las zeolitas un tratamiento con ácido clorhídrico acuoso y calcinación posterior a de 400 °C a 500 °C.

45 El documento EP-A-423 526 (documento equivalente: DE-A-39 34 459, Bayer AG) describe un procedimiento para la preparación de TEDA y PIP mediante reacción de EDA en zeolitas del tipo pentasil con acidez debilitada. Tales zeolitas pueden obtenerse según esta solicitud mediante intercambio de al menos el 50 % de todos los cationes que pueden intercambiarse por cationes de metal alcalino o son aquellas en las que el aluminio de la estructura de zeolita está sustituido de manera isomorfa por hierro. Los catalizadores ZSM-5 no tratados según este procedimiento han resultado poco adecuados de acuerdo con esta solicitud. La reacción se realiza a una temperatura de 300 °C a

400 °C y con una carga de catalizador de 0,03 kg a 2,0 kg (EDA) / kg (zeolita) / h, usándose mezclas de EDA / agua con 2 a 25 mol, preferentemente de 5 a 15 mol, de agua por mol de EDA. Se consiguen selectividades con respecto a TEDA de hasta el 65 %.

5 El documento US-A-4.966.969 (Idemitsu Kosan) describe un procedimiento para la preparación de TEDA a partir de compuestos que contienen amina, tales como por ejemplo monoetanolamina, etilendiamina, piperazina o derivados de piperazina, en silicatos metálicos del tipo pentasil con proporciones de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  superiores a 12, que se habían calcinado a 400 - 600 °C con aire, a temperaturas de reacción de 100 - 500 °C y presiones a partir de 3 kPa.

10 En el documento US-A-5.041.548 (Idemitsu Kosan Ltd.) se propone entre otras cosas usar zeolitas tipo pentasil ( $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}_3$ : por ejemplo H-ZSM5,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 45 - 90$ ), que se habían preparado en presencia de matrices orgánicas tales como compuestos de tetraalquilamonio, en la reacción de compuestos que contienen amina, tales como por ejemplo monoetanolamina, etilendiamina o piperazina, para la preparación de TEDA. Se obtienen en la reacción de mezclas de EDA / agua a 400 °C rendimientos de TEDA del 45 %. Las zeolitas tipo pentasil, que se prepararon sin matriz orgánica, muestran en las reacciones de los compuestos que contienen amina a 350 - 400 °C rendimientos de TEDA esencialmente peores.

15 En los documentos EP-A-831 096, EP-A-842 936 y EP-A-952 152 (Air Products and Chemicals Inc.) se describen procedimientos para la preparación de TEDA a partir de EDA o monoetanolamina usando zeolitas de tipo pentasil especialmente modificadas:

20 de acuerdo con el documento EP-A-831 096 (documento equivalente: US-A-5.731.449) puede obtenerse mediante un tratamiento con bases de una zeolita de tipo pentasil (Na-ZSM5,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 160$ ), que se transformó a continuación con solución de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  y calcinación en la forma  $\text{H}^+$  (H-ZSM5,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 153$ ), un aumento de la selectividad con respecto a TEDA del 23 % hasta el 56 % y de la estabilidad a largo plazo de hasta 32 h sin desactivación visible en la reacción de una mezcla de EDA / agua a 340 °C en comparación con zeolitas no tratadas. El efecto se aclara mediante la pasivación de los centros activos (grupos hidroxilo, análisis con espectroscopia IR) en la superficie externa, exterior de la zeolita como consecuencia del tratamiento de

25 carga.

De acuerdo con el documento EP-A-842 936 (documento equivalente: US-A-5.741.906) puede pasivarse igualmente mediante un pretratamiento con un agente de desaluminación (agente formador de quelato para la separación de aluminio, por ejemplo ácido oxálico) la superficie externa, exterior de zeolitas de tipo pentasil (H-ZSM5,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 180$ ) y así puede conseguirse por ejemplo una selectividad mejorada en la síntesis de TEDA a partir de monoetanolamina, piperazina y agua a 350 °C de hasta el 30 % en comparación con zeolitas no tratadas.

30

De acuerdo con el documento EP-A-952 152 (documento equivalente: US-A-6.084.096) puede conseguirse una pasivación de la superficie de las zeolitas de tipo pentasil igualmente mediante el tratamiento con un compuesto de silicio y calcinación posterior. Mediante el tratamiento de una zeolita de tipo pentasil muy finamente cristalina (H-ZSM5,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 90$ , tamaño de cristal: 0,07  $\mu\text{m}$ ) con una solución de tetraetoxisilano en etanol y posterior calcinación pudo aumentarse por ejemplo, con ligera disminución de la actividad para la reacción de una mezcla de EDA / agua a 340 °C, la selectividad con respecto a TEDA y PIP del 81 % hasta el 89 % en comparación con el material no tratado.

35

El documento EP-A-842 935 (documento equivalente: US-A-5.756.741) (Air Products and Chemicals Inc.) describe un procedimiento de dos etapas, en el que se prepara en primer lugar a partir de un compuesto amino mediante reacción de ciclación un producto intermedio rico en piperazina que entonces se hace reaccionar con adición de por ejemplo EDA en una zeolita de tipo pentasil para dar TEDA. Este modo de conducción de dos etapas especial debe minimizar la necesidad de una reconducción de PIP en la síntesis de TEDA o incluso eliminarla.

40

El documento EP-A-1 041 073 (Tosoh Corp.) se refiere a un procedimiento para la preparación de trietilendiaminas y piperazinas mediante contacto de determinados compuestos con un grupo aminoetilo con un aluminosilicato cristalino, en el que la proporción de sílice/alúmina asciende al menos a 12. El aluminosilicato deformado se calienta a una temperatura de 500 - 950 °C, preferentemente a 550 - 850 °C, durante al menos una hora (preferentemente 3 horas). A continuación de la calcinación se realiza un tratamiento con ácido con un ácido inorgánico acuoso a 50 - 80 °C durante 3 a 50 horas.

45

50

El documento US-A-4.289.881 (Bayer AG; documento equivalente: EP-A-10 671) describe la preparación de TEDA a partir de determinados derivados de piperazina en presencia de un catalizador de  $\text{SiO}_2$ .

El documento DD-A-206 896 (VEB Leuna-Werke) se refiere a un procedimiento para la preparación de TEDA mediante reacción de N-(beta-aminoetil)piperazina y/o N-(beta-hidroxietil)piperazina en un catalizador de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  poroso en presencia de  $\text{NH}_3$ .

55

Derwent Abstract n.º 1997-371381 (documento RU-A-20 71 475 (AS Sibe Catalysis Inst.)) describe la preparación de trietilendiaminas de monoetanolamina en una zeolita de tipo pentasil, que se trató con una

solución acuosa de un agente formador de complejo.

5 En el documento RU-C1-21 14 849 (Institut für Technologie und Konstruktion von Katalyse- und Adsorptions-Prozessen mit Zeolith "Tseosit" SO RAN) (Derwent Abstract n.º 2000-036595) se describen procedimientos para la preparación de TEDA a partir de una mezcla de monoetanolamina (MEOA), EDA y PIP en zeolitas de tipo pentasil con un módulo (proporción molar de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de 40-300. Las zeolitas usadas se desaluminizaron mediante tratamiento con un agente formador de complejo quelato de aluminio (EDTA, ácido sulfosalicílico, TMAOH). La patente describe especialmente la reacción de mezclas de MEOA/EDA, MEOA/PIP, EDA/PIP y EDA/MEOA/PIP con  $\text{NH}_3$  o agua como agente diluyente (1:3-10) en zeolitas tratadas correspondientemente a 350-450 °C. La descarga del reactor se separa por medio de rectificación en intervalos de puntos de ebullición. El intervalo de 160-180 °C se enfría posteriormente y se recristaliza. La solución de hidróxido madre se usa de nuevo como producto de partida.

10 Los procedimientos según el estado de la técnica tienen en común una baja selectividad en cuanto a la formación de TEDA, una proporción muy alta y con ello eventualmente no económica de agua como diluyente o disolvente en la alimentación del reactor, un tiempo de permanencia del catalizador insuficiente, por ejemplo como consecuencia de la desactivación y eventualmente de manera adicional una preparación y/o modificación de catalizador costosa.

15 La presente invención se basaba en el objetivo de encontrar un procedimiento económico mejorado en comparación con el estado de la técnica para la preparación de TEDA a partir de compuestos de partida fácilmente accesibles, que pudiera realizarse fácilmente, que presentara un rendimiento, una selectividad y un tiempo de permanencia del catalizador altos y baja formación inevitable de piperazina y según el cual se produjera la TEDA en alta pureza, estabilidad de color (es decir índice de color pequeño, por ejemplo índice de color APHA según la norma DIN ISO 6271, que sigue siendo pequeño también durante tiempos de almacenamiento más largos, por ejemplo 6, 12 o más meses) y calidad de olor [es decir a ser posible sólo olor propio de TEDA y ningún olor de N-heterociclos de anillo de 5 miembros saturados cíclicos u otros N-heterociclos de anillo de 6 miembros saturados cíclicos (por ejemplo PIP, N-etil-piperazina) y/o N-heterociclos de anillo de 5 o 6 miembros aromáticos].

20 De acuerdo con esto se encontró un procedimiento para la preparación de trietilendiamina (TEDA) mediante reacción de etilendiamina (EDA) en presencia de un catalizador de zeolita, que está caracterizado porque el catalizador de zeolita contiene uno o varios metales M en la etapa de oxidación IV como óxidos, el metal M en la etapa de oxidación IV se selecciona del grupo Ti, Zr, Ge, Hf y Sn o mezclas de los mismos, para M = metal en la etapa de oxidación IV o M = dos o más metales en la etapa de oxidación IV presenta una proporción molar de  $\text{SiO}_2 / \text{MO}_2$  superior a 10 : 1  
25 y la temperatura de reacción asciende a de 250 °C a 500 °C.

30 El procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse de manera discontinua o preferentemente de manera continua.

La reacción de acuerdo con la invención puede realizarse en la fase líquida o preferentemente en la fase gaseosa.

Preferentemente se realiza la reacción en presencia de un disolvente o diluyente.

35 Como disolventes o diluyentes son adecuados por ejemplo éteres acíclicos o cíclicos con 2 a 12 átomos de carbono, tales como dimetiléter, dietiléter, di-n-propiléter o sus isómeros, MTBE, THF, pirano, o lactonas, tales como gamma-butilolactona, poliéteres, tales como monoglíma, diglíma etc., hidrocarburos aromáticos o alifáticos, tales como benceno, tolueno, xileno, pentano, ciclopentano, hexano y éter de petróleo, o sus mezclas y especialmente también N-metilpirrolidona (NMP) o agua o disolventes o diluyentes orgánicos acuosos del tipo mencionado anteriormente.  
40 Además es adecuado amoníaco como disolvente o diluyente.

El disolvente o diluyente especialmente preferente, en particular disolvente, es agua.

Como diluyentes en la realización de la reacción en la fase gaseosa son adecuados también gases inertes tales como nitrógeno (por ejemplo por encima de la saturación de la alimentación del reactor) o argón. Preferentemente se realiza la reacción en la fase gaseosa en presencia de amoníaco.

45 Por ejemplo se realiza la reacción en presencia del 2 % al 1200 % en peso, especialmente del 12 % al 1200 % en peso, en particular del 14 % al 300 % en peso, muy especialmente del 23 % al 300 % en peso, de disolvente o diluyente, con respecto a EDA usada.

50 Por ejemplo, la mezcla de partida usada en el procedimiento o la alimentación del reactor (= flujo de producto de partida en modo de conducción continuo) contiene del 5 % al 80 % en peso, especialmente del 10 % al 80 % en peso, de manera especialmente preferente del 20 % al 70 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 20 % al 65 % en peso, de EDA y del 2 % al 60 % en peso, especialmente del 10 % al 60 % en peso, de manera especialmente preferente del 15 % al 60 % en peso, en particular del 20 % al 50 % en peso, del o de los disolventes y diluyentes.

55 En una forma de realización especial del procedimiento de acuerdo con la invención se hacen reaccionar EDA y uno o varios compuestos de amina que presentan respectivamente un grupo 2-aminoetilo,  $-\text{HN}-\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2-$ .

Tales compuestos de amina son preferentemente etanolaminas (tales como por ejemplo: monoetanolamina (MEOA), dietanolamina (DEOA)), trietanolamina (TEOA), piperazina (PIP), dietilentriamina (DETA), triilentetramina (TETA), tri(2-aminoetil)amina, N-(2-aminoetil)etanolamina (AEEA) y derivados de piperazina, tales como por ejemplo N-(2-hidroxietil)-piperazina (HEP) y N-(2-aminoetil)-piperazina (AEPIP).

5 Se prefiere especialmente PIP.

El contenido de estos compuestos de amina en la alimentación del reactor asciende en esta forma de realización especial (en total) en general a del 1 % al 1000 % en peso, preferentemente del 3 % al 250 % en peso, en particular del 7 % al 250 % en peso, respectivamente con respecto a EDA usada.

10 Por ejemplo, la mezcla de partida usada en el procedimiento o la alimentación del reactor (= flujo de producto de partida en modo de conducción continuo) contiene (en total) del 0,5 % al 50 % en peso, preferentemente del 2 % al 50 % en peso, en particular del 5 % al 50 % en peso, de estos compuestos de amina.

15 Dado que se encontró también que en esta forma de realización especial, en el caso de MEOA usada en la mezcla de partida o en la alimentación del reactor, esto puede conducir a la formación de productos secundarios difícilmente separables de la descarga el reactor (= flujo de producto en modo de conducción continuo), en el caso de este compuesto de amina asciende el contenido en la mezcla de partida o alimentación del reactor preferentemente a del 1 % al 50 % en peso, con respecto a EDA usada.

Tras la reacción se aíslan los productos producidos mediante procedimientos habituales, por ejemplo mediante destilación y/o rectificación, de la descarga de reacción; las sustancias de partida que no han reaccionado pueden reconducirse a la reacción.

20 Así puede separarse PIP que se produce en la descarga de reacción del procedimiento de acuerdo con la invención de ésta, por ejemplo de manera destilativa y puede reconducirse a la reacción.

25 Una ventaja especial del procedimiento consiste en que pueden reconducirse de nuevo a la reacción fracciones intermedias obtenidas durante el procesamiento de la descarga de reacción, que contienen tanto TEDA como piperazina, y fracciones que contienen por ejemplo N-(2-hidroxietil)-piperazina (HEP), N-(2-aminoetil)-piperazina (AEPIP), dietilentriamina (DETA), triilentetramina (TETA), tri(2-aminoetil)amina y/o N-(2-aminoetil)etanolamina (AEEA).

Además pueden alimentarse a la reacción de acuerdo con la invención residuos innecesarios de otros compuestos de amina de otras reacciones de condensación / ciclación de aminas, sin que se empeoren los rendimientos de TEDA esencialmente.

30 En una forma de realización especialmente preferente ha de conducirse el procedimiento de acuerdo con la invención de modo que se hace reaccionar, en particular con realización continua (estado estacionario), EDA y del 14 % al 300 % en peso de agua y del 7 % al 250 % en peso de PIP, respectivamente con respecto a EDA, preferentemente EDA y del 23 % al 300 % en peso de agua y del 8 % al 250 % en peso de PIP, respectivamente con respecto a EDA, de manera especialmente preferente EDA y del 33 % al 250 % en peso de agua y del 17 % al 250 % en peso de PIP, respectivamente con respecto a EDA, de manera muy especialmente preferente EDA y del 110 % al 185 % en peso de agua y del 25 % al 100 % en peso de PIP, respectivamente con respecto a EDA.

En esta forma de realización puede reducirse o elevarse la proporción de PIP o de EDA también en una magnitud del 0,01 % al 20 % en peso, por ejemplo del 0,01 % al 10 % en peso, a favor de uno y en contra del otro.

40 Por ejemplo, la mezcla de partida usada en el procedimiento o la alimentación del reactor en esta forma de realización especialmente preferente contiene del 10 % al 60 % en peso de agua, del 20 % al 70 % en peso de EDA y del 5 % al 50 % en peso de PIP, preferentemente del 15 % al 60 % en peso de agua, del 20 % al 65 % en peso de EDA y del 5 % al 50 % en peso de PIP, de manera especialmente preferente del 20 % al 50 % en peso de agua, del 20 % al 60 % en peso de EDA y del 10 % al 50 % en peso de PIP, de manera muy especialmente preferente del 45 % al 55 % en peso de agua, del 30 % al 40 % en peso de EDA y del 10 % al 30 % en peso de PIP, pudiéndose

45 reducir o elevar la proporción de PIP o de EDA también en una magnitud, tal como se ha descrito anteriormente, a favor de uno y en contra del otro.

En esta forma de realización especialmente preferente del procedimiento, la alimentación del reactor contiene además de EDA, PIP y agua en las proporciones de cantidad o cantidades mencionadas anteriormente preferentemente menos del 10 % en peso, especialmente menos del 5 % en peso, en particular menos del 2 % en peso, de otros componentes.

50 En esta forma de realización especialmente preferente se encontró que, con las proporciones de cantidad o cantidades mencionadas anteriormente de las materias primas, la reacción puede conducirse, en particular en modo de conducción continuo (en el estado estacionario), de modo que se convierte EDA casi completamente (es decir una conversión mayor del 95 %, en particular mayor del 97 %) en TEDA y PIP con una selectividad mayor del 90 %, en particular mayor del 95 %.

5 El procedimiento se realiza de acuerdo con la invención preferentemente mediante ajuste de una correspondiente proporción de EDA / PIP en la alimentación del reactor (= flujo de producto de partida en modo de conducción continuo) en los intervalos anteriormente mencionados de modo que el consumo de PIP tienda a cero en el balance total mediante separación de PIP de la descarga de reacción y reconducción a la alimentación del reactor (por ejemplo de 0 a 30 kg, en particular de 0 a 15 kg, muy especialmente de 0 a 10 kg, por 100 kg de TEDA en la descarga de reacción), que en particular sea cero, y al mismo tiempo la EDA usada se convierta completamente (> 95 %, en particular > 97 %, muy especialmente > 99 %). Es decir, como resultado, durante el modo de conducción continuo no se alimenta esencialmente PIP adicional al procedimiento de acuerdo con la invención.

10 Dado que, en una conducción de reacción de este tipo, de acuerdo con la invención la cantidad de EDA descargada tiende a cero, es especialmente sencilla la separación de la descarga del reactor, por ejemplo mediante destilación y/o rectificación, según esta variante de procedimiento.

La temperatura de reacción en el procedimiento de acuerdo con la invención asciende preferentemente a de 300 °C a 400 °C, de manera especialmente preferente de 310 °C a 390 °C.

15 Los componentes de producto de partida o la alimentación del reactor se calientan previamente de manera ventajosa.

Para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención han resultado favorables además las siguientes condiciones de reacción:

- 20
- una WHSV (*weight hourly space velocity*, velocidad espacial horaria por peso) con respecto a las aminas usadas en la reacción de 0,05 h<sup>-1</sup> a 6 h<sup>-1</sup>, preferentemente de 0,1 h<sup>-1</sup> a 1 h<sup>-1</sup>, de manera especialmente preferente de 0,3 h<sup>-1</sup> a 1 h<sup>-1</sup>, y
  - una presión (absoluta) de 1 kPa a 4000 kPa, especialmente de 10 kPa a 1000 kPa, preferentemente de 80 kPa a 200 kPa.

Como reactores en los que se realiza el procedimiento de acuerdo con la invención son adecuados recipientes agitadores, en particular reactores tubulares y reactores de haz tubular.

25 El catalizador de zeolita está dispuesto en el reactor preferentemente como lecho sólido.

La reacción en la fase líquida puede realizarse por ejemplo en modo de conducción en suspensión, en flujo descendente o flujo ascendente.

La reacción preferente en la fase gaseosa puede realizarse en un lecho fluidizado del catalizador o preferentemente en un lecho sólido del catalizador.

30 En el siguiente párrafo se explica adicionalmente a modo de ejemplo cómo puede realizarse el procedimiento de acuerdo con la invención:

35 la alimentación del reactor (composición: tal como se ha descrito anteriormente) se transforma en un evaporador, que puede ser eventualmente parte constituyente del propio reactor, a una temperatura de 250-500 °C en la fase gaseosa y se conduce por el catalizador. La descarga de reacción que se produce en forma gaseosa en la salida del reactor se enfría mediante la descarga de reacción fluidificada recirculada a temperaturas de 20-100 °C, preferentemente a 80 °C. Esta descarga de reacción fluidificada se procesa tal como sigue: en una primera etapa de destilación se separan los compuestos de bajo punto de ebullición tales como acetaldehído, etilamina, amoníaco y agua así como compuestos heterocíclicos que se forman en la síntesis como componentes secundarios. En una segunda etapa de destilación se libera la descarga de reacción de piperazina, que se alimenta de nuevo a la alimentación del reactor. El flujo de la piperazina separada puede contener a este respecto hasta el 20 % en peso de TEDA. (Como alternativa es posible también la separación simultánea de agua y piperazina que pueden reconducirse conjuntamente a la alimentación del reactor). En una tercera etapa de destilación se obtiene el producto de valor TEDA de manera destilativa de la descarga de reacción y en caso necesario se procesa posteriormente, por ejemplo en una etapa de cristalización posterior (por ejemplo tal como se describe a continuación).

45

Con el procedimiento de acuerdo con la invención se obtienen entre otras cosas las siguientes ventajas:

- 50
- el procedimiento permite sustituir la EDA usada como producto de partida dependiendo del precio y la disponibilidad por uno o varios compuestos de amina que representan respectivamente un grupo 2-aminoetilo, -HN-CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-, (véase anteriormente), o añadir estos compuestos de amina adicionalmente a la alimentación del reactor.
  - El esencialmente único producto secundario piperazina puede incluirse de nuevo en el proceso con conducción de la reacción adecuada tal como se ha descrito anteriormente y a este respecto puede hacerse reaccionar para dar TEDA. También mezclas de piperazina que no ha reaccionado y TEDA pueden alimentarse de nuevo al catalizador, dado que se ha mostrado que TEDA es estable en las condiciones de reacción.

- Con la elección adecuada de la proporción de EDA/PIP en la alimentación del reactor, tal como se ha descrito anteriormente, el consumo de PIP en el balance total tiende a cero, porque en la reconducción de la PIP contenida en la descarga de reacción se obtiene un flujo de PIP cuantitativamente constante en la alimentación del reactor y por consiguiente en el balance total como única amina debe alimentarse exclusivamente EDA a la reacción de manera continua desde fuera.
- Se obtiene una alta selectividad y una alta conversión, con respecto a la reacción de EDA en TEDA.
- Debido a los catalizadores de zeolita usados de acuerdo con la invención se forman en la reacción de EDA y eventualmente de los compuestos de amina mencionados anteriormente menos productos secundarios, lo que conduce a un procesamiento simplificado de la TEDA que se produce de acuerdo con el procedimiento para la obtención de las especificaciones de producto requeridas (pureza, índice de color, olor).

La zeolita que se usa como catalizador en el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de TEDA presenta una estructura de esqueleto que está compuesta principalmente de dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ).

- Además de dióxido de silicio, la zeolita puede contener aún trazas de otros metales M 4-valentes (estado de oxidación de los metales IV) en forma de óxidos metálicos  $\text{M}_{2/z}\text{O}$  ( $z = 4$ ), siendo la proporción molar de dióxido de silicio y el óxido metálico,  $\text{SiO}_2 / \text{M}_{2/z}\text{O}$  (esta proporción molar se denomina también "módulo"), para metales 4-valentes ( $z = 4$ ) mayor de 10.

Los catalizadores de zeolita usados preferentemente en el procedimiento de acuerdo con la invención presentan para M = metal en la etapa de oxidación IV o M = dos o más metales en la etapa de oxidación IV una proporción molar de  $\text{SiO}_2 / \text{MO}_2$  superior a de 10 a 40.000 : 1, en particular superior a de 25 a 5000 : 1.

- El catalizador de zeolita usado en el procedimiento de acuerdo con la invención es preferentemente del tipo pentasil.

El límite superior del módulo (40.000) está limitado sólo por la pureza de las sustancias de partida (trazas residuales de M o compuestos de M) y la pureza y estabilidad química de los aparatos usados durante la síntesis de la zeolita.

- Con un módulo por debajo del límite indicado aumenta claramente la densidad de acidez de Brønsted y Lewis (densidad de acidez: centros ácidos / superficie total del catalizador) de las zeolitas, disminuyen claramente el rendimiento y la selectividad de TEDA que puede conseguirse y el tiempo de permanencia del catalizador y aumenta claramente el gasto para la purificación de la TEDA.

Sorprendentemente se encontró que zeolitas con metales tetravalentes en forma de óxidos metálicos (M para  $z = 4$ ) en la red cristalina de zeolita de acuerdo con la invención obtienen una selectividad mejorada con respecto a TEDA.

- Para el catalizador de zeolita, preferentemente del tipo pentasil, con módulos tal como se ha indicado anteriormente no existen ni requerimientos adicionales con respecto al material de zeolita como tal ni con respecto al procedimiento según el cual puede obtenerse éste.

En el catalizador de zeolita usado en el procedimiento de acuerdo con la invención, que además de  $\text{SiO}_2$  contiene uno o varios metales M en las etapas de oxidación IV como óxidos, se selecciona el metal M en la etapa de oxidación IV de acuerdo con la invención del grupo Ti, Zr, Ge, Hf y Sn o mezclas de los mismos.

- Se prefieren zeolitas en las que M representa titanio, zirconio o germanio. Aquéllas en las que M representa titanio se prefieren especialmente.

- Como catalizadores de zeolita del tipo pentasil que van a usarse de acuerdo con la invención son adecuados por ejemplo los siguientes tipos: ZSM-5 (tal como se da a conocer por ejemplo en el documento US-A-3.702.886), ZSM-11 (tal como se da a conocer por ejemplo en el documento US-A-3.709.979), ZSM-23, ZSM-53, NU-87, ZSM-35, ZSM-48 y estructuras mixtas de al menos dos de las zeolitas mencionadas anteriormente, en particular ZSM-5 y ZSM-11, así como sus estructuras mixtas.

Se prefieren especialmente para el procedimiento de acuerdo con la invención zeolitas con estructura de MFI, de MEL, estructuras mixtas de MEL/MFI o de MFI/MEL.

- Las zeolitas usadas de acuerdo con la invención son silicatos metálicos cristalinos con estructura de canales y jaulas ordenada, que presentan microporos. La red de tales zeolitas está constituida por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  y  $\text{M}_{2/z}\text{O}$  ( $z = 4$ ) que están unidos a través de puentes de oxígeno comunes. Una visión general de las estructuras conocidas se encuentra por ejemplo en W.M. Meier, D.H. Olsen y Ch. Baerlocher en "Atlas of Zeolite Structure Types", Elsevier, 4ª edición, Londres 1996.

- Además pueden usarse de acuerdo con la invención zeolitas que no contienen aluminio (M = Al) y en las que puede sustituirse en la red cristalina de zeolita el Si(IV) parcialmente por un metal M(IV), tal como por ejemplo Ti, Zr, Ge, Hf y/o Sn.

(IV = estado de oxidación 4).

Habitualmente se preparan las zeolitas mencionadas debido a que se hace reaccionar una mezcla de una fuente de SiO<sub>2</sub> así como de una fuente de metal (por ejemplo M = Ti, Zr, Ge, Hf y/o Sn en los estados de oxidación tal como se ha descrito anteriormente) y una base que contiene nitrógeno como matriz ("compuesto patrón"), tal como por ejemplo sal de tetraalquilamonio, eventualmente aún con adición de compuestos básicos (por ejemplo soluciones de hidróxidos), en un recipiente a presión con temperatura elevada en el espacio de tiempo de varias horas o algunos días, produciéndose un producto cristalino. Éste se separa (por ejemplo se separa por filtración, se seca por pulverización o se hace precipitar), se lava, se seca y se calcina a temperatura elevada para la separación de la base de nitrógeno orgánica (véase a continuación). Opcionalmente es posible también la síntesis sin matriz, siempre que se garantice la formación de la zeolita. En el polvo así obtenido se encuentra el metal (por ejemplo M = Ti, Zr, Ge, Hf y/o Sn en las etapas de oxidación tal como se ha descrito anteriormente) al menos parcialmente en el interior de la red cristalina de zeolita en proporción variable con coordinación de 4, 5 o 6 veces.

Las zeolitas usadas de acuerdo con la invención pueden prepararse por medio del procedimiento descrito y/o pueden obtenerse comercialmente en el mercado.

Si el catalizador de zeolita que va a usarse de acuerdo con la invención, preferentemente del tipo pentasil, debido al tipo de producción no se encuentra al menos parcialmente en la forma H<sup>+</sup> ácida y/o forma NH<sub>4</sub><sup>+</sup> preferente, sino por ejemplo en la forma Na<sup>+</sup> (u otra forma de sal metálica cualquiera), entonces puede transformarse éste, de acuerdo con el estado de la técnica, mediante intercambio iónico, por ejemplo con iones amonio, y calcinación posterior (véase a continuación) al menos parcialmente en la forma H<sup>+</sup> y/o NH<sub>4</sub><sup>+</sup> preferente. El tratamiento igualmente conocido por la bibliografía con ácido protónico diluido, por ejemplo ácido mineral, para la transformación de la zeolita al menos parcialmente en la forma H<sup>+</sup> es practicable de igual modo. Son adecuados en este caso todos los ácidos protónicos, tales como por ejemplo ácido clorhídrico o ácido sulfúrico (véase a continuación).

A continuación es posible transformar el catalizador de zeolita así intercambiado mediante intercambio iónico con una correspondiente solución de sal metálica (metal Me = metal alcalino, metal alcalinotérreo, metal de transición) en una forma Me<sup>+</sup> deseada que contiene aún H<sup>+</sup> y/o NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

Para conseguir una selectividad lo más alta posible, altas conversiones así como tiempos de permanencia del catalizador especialmente largos puede ser ventajoso modificar los catalizadores de zeolita de acuerdo con las reivindicaciones.

Una modificación adecuada de los catalizadores de zeolita consiste, tal como se describe en J. Weitkamp *et al.*, *Catalysis and Zeolites*, capítulo 3: Modification of Zeolites, Springer Verlag, 1999', en que se somete el material de zeolita, moldeado o no moldeado, a un tratamiento de acuerdo con el estado de la técnica conocido (documento EP-A-382 055, página 4, líneas 2 y siguientes + líneas 20 y siguientes; documento DE-C2-24 34 913, página 3 líneas 23 y siguientes; documento US-A-5.041.548, página 4, líneas 27 y siguientes), con ácidos protónicos concentrados o diluidos, tales como por ejemplo ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fluorhídrico, ácido fosfórico, un ácido carboxílico, ácido dicarboxílico o ácido policarboxílico, y/o agentes formadores de complejo, tales como por ejemplo acetilacetato (acac), ácido nitrilotriacético, ácido sulfosalicílico, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), por ejemplo de acuerdo con los documentos EP-A-842 936 y RU-C1-21 14 849, y/o vapor de agua.

En una forma de realización especial puede realizarse una dotación de las zeolitas usadas en el procedimiento de acuerdo con la invención mediante aplicación de metales de transición del grupo secundario I a VIII, preferentemente aquéllos del grupo secundario I, II, IV y VIII, de manera especialmente preferente Zn, Ti, Zr, Fe, Co, Ni, Cr, V, sobre éstas.

La aplicación puede conseguirse mediante inmersión de la zeolita usada en el procedimiento de acuerdo con la invención en soluciones acuosas de sal metálica, mediante aplicación por pulverización de correspondientes soluciones de sal metálica sobre la zeolita o mediante otros procedimientos adecuados, conocidos en el estado de la técnica. Como sales metálicas para la preparación de las soluciones de sal metálica son adecuados los nitratos, nitratos de nitrosilo, haluros, carbonatos, carboxilatos, acetilacetatos, complejos de cloro, complejos de nitro o complejos de amina de los correspondientes metales, prefiriéndose los nitratos y nitrosilnitratos. En zeolitas que están dotadas de varios metales pueden aplicarse las soluciones de sales metálicas o sal metálica simultánea o sucesivamente.

Las zeolitas revestidas o impregnadas con las soluciones de sal metálica se secan a continuación, preferentemente a temperaturas entre 60 °C y 150 °C y opcionalmente se calcinan a temperaturas entre 200 °C y 950 °C, preferentemente entre 400 °C y 750 °C. En caso de aplicación por impregnación separada se seca el catalizador tras cada etapa de impregnación y opcionalmente se calcina, tal como se ha descrito anteriormente. El orden en el que se aplican por impregnación los metales de transición puede seleccionarse a este respecto libremente. Opcionalmente se activan a continuación las zeolitas revestidas y secadas así como opcionalmente calcinadas mediante tratamiento en un flujo de gas que contiene hidrógeno libre, a temperaturas entre 30 °C y aproximadamente 600 °C, preferentemente entre 150 °C y aproximadamente 450 °C. Preferentemente, el flujo de gas está compuesto del 50 % al 100 % en volumen de hidrógeno y del 0 % al 50 % en volumen de nitrógeno.



Las soluciones de metal de transición se aplican sobre la zeolita en una cantidad tal que el contenido total en metal de transición, respectivamente con respecto al peso total del catalizador, ascienda a de aproximadamente el 0,01 % a aproximadamente el 10 % en peso, preferentemente de aproximadamente el 0,01 % al 5 % en peso, más preferentemente de aproximadamente el 0,01 % a aproximadamente el 2 % en peso y en particular de aproximadamente el 0,05 % al 1 % en peso.

La superficie de metal de transición sobre el catalizador asciende a este respecto en total preferentemente a de aproximadamente 0,01 m<sup>2</sup>/g a aproximadamente 10 m<sup>2</sup>/g, más preferentemente de 0,05 m<sup>2</sup>/g a 5 m<sup>2</sup>/g y en particular de aproximadamente 0,05 m<sup>2</sup>/g a 3 m<sup>2</sup>/g (m<sup>2</sup> por g del catalizador). La superficie de metal se determina por medio de los procedimientos de quimisorción descritos por J. LeMaitre *et al.* en "Characterization of Heterogeneous Catalysts", editor Francis Delanny, Marcel Dekker, Nueva York 1984, página 310 - 324.

Para elevar la estabilidad pueden soportarse las zeolitas que van a usarse de acuerdo con la invención, por ejemplo sobre materiales de celulosa, arcillas, polímeros, metales, grafitos, aglutinantes u óxidos metálicos tales como tierras arcillosas, óxido de aluminio, dióxido de silicio. Además es posible usar ésta como granulada, en forma de esfera o aplicada sobre cuerpos de vidrio u otros cuerpos, tales como por ejemplo tejidos (en particular tejidos metálicos) de cualquier tipo.

Como procesos de conformación de solidificación para las zeolitas que van a usarse de acuerdo con la invención, pueden usarse en principio todos los procedimientos para la obtención de una conformación correspondiente. Se prefieren procedimientos en los que la conformación se realiza mediante preparación de comprimidos o extrusión. Se prefieren especialmente procedimientos en los que la conformación se realiza mediante extrusión en prensas extrusoras habituales, por ejemplo para dar cordones con un diámetro de habitualmente 1 mm a 10 mm, en particular de 2 mm a 5 mm. Si se requieren aglutinantes y/o coadyuvantes, está conectado previamente a la extrusión o a la preparación de comprimidos convenientemente un proceso de mezclado o amasado. Eventualmente, tras la extrusión/preparación de comprimidos se realiza aún una etapa de calcinación. Los cuerpos moldeados obtenidos se trituran en caso deseado, preferentemente para obtener un granulada o gravilla con un diámetro de partícula de 0,5 mm a 5 mm, en particular de 0,5 mm a 2 mm. Este granulada o esta gravilla y también cuerpos moldeados de catalizador generados de otro modo no contienen prácticamente proporciones de grano fino como tales con diámetro de partícula mínimo de 0,5 mm.

En una forma de realización preferente, la zeolita conformada, que va a usarse de acuerdo con la invención contiene hasta el 80 % en peso de aglutinante, con respecto a la masa total del catalizador. Los contenidos en aglutinante especialmente preferentes son del 1 % al 60 % en peso, en particular del 20 % al 45 % en peso. Como aglutinante son adecuados en principio todos los compuestos usados para fines de este tipo, se prefieren compuestos, en particular óxidos, de silicio, aluminio, boro, fosforo, zirconio y/o titanio. Es especialmente interesante como aglutinante el dióxido de silicio, pudiéndose introducir el SiO<sub>2</sub>, como también el sol de sílice o en forma de tetraalcoxilanos en el proceso de conformación. También pueden usarse como aglutinante óxidos de magnesio y berilio así como arcillas, por ejemplo montmorillonita, caolines, bentonitas, halloisitas, dickitas, nacritas y anauxitas.

Como coadyuvantes para los procesos de conformación de solidificación pueden mencionarse por ejemplo coadyuvantes de extrusión para la extrusión, siendo un agente de extrusión habitual metilcelulosa. Los agentes de este tipo se queman completamente por regla general en una etapa de calcinación posterior.

La calcinación del catalizador de zeolita que va a usarse de acuerdo con la invención se realiza a temperaturas de 250 °C a 950 °C, preferentemente a de 400 °C a 750 °C, de manera especialmente preferente de 450 °C a 600 °C, durante el periodo de en general al menos una hora, preferentemente durante 2 - 5 horas. La calcinación se realiza en una atmósfera de gas, por ejemplo atmósfera de nitrógeno, de aire, de gas noble. Por regla general se calcina en atmósfera que contiene oxígeno, ascendiendo el contenido en oxígeno a del 0,1 % al 90 % en volumen, preferentemente a del 0,2 % al 22 % en volumen, de manera especialmente preferente del 10 % al 22 % en peso. El uso de otras sustancias que suministran oxígeno es igualmente posible. El término anterior "sustancias que suministran oxígeno" comprende todas las sustancias que pueden emitir oxígeno en las condiciones de calcinación indicadas. En particular pueden mencionarse: óxidos nítricos de fórmula N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, en la que x e y se seleccionan de modo que resulte un óxido nítrico neutro, N<sub>2</sub>O, flujo de gas de escape que contiene N<sub>2</sub>O de una instalación de ácido adípico, NO, NO<sub>2</sub>, ozono o una mezcla de dos o más de los mismos. En caso del uso de CO<sub>2</sub> como sustancia que suministra oxígeno se ajustan preferentemente temperaturas de 500 °C a 800 °C durante la calcinación. Una calcinación bajo atmósfera de vapor de agua es igualmente posible.

De acuerdo con la invención se reconoció además que tras el uso del catalizador de zeolita usado de acuerdo con la invención, éste puede regenerarse independientemente de su forma, por ejemplo tras la reducción de la actividad y/o de la selectividad, mediante un procedimiento en el que la regeneración se realiza mediante separación dirigida de las capas responsables de la desactivación. A este respecto se trabaja preferentemente en una atmósfera de gas inerte que contiene cantidades exactamente definidas de sustancias que suministran oxígeno. Un procedimiento de regeneración de este tipo se describe entre otros en el documento WO 98/55228 y el documento DE-A1-19 72 39 49, a cuya divulgación se hace referencia con respecto a esto por el presente documento en su totalidad también con respecto al objeto de la presente invención.

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

5 El catalizador de zeolita que va a usarse de acuerdo con la invención, que va a regenerarse se calienta o bien en el dispositivo de reacción (reactor) o en un horno externo en una atmósfera que contiene de 0,1 a aproximadamente 20 partes en volumen de sustancias que suministran oxígeno, de manera especialmente preferente de 0,1 a aproximadamente 20 partes en volumen de oxígeno, hasta una temperatura en el intervalo de aproximadamente 250 °C a 800 °C, preferentemente de aproximadamente 400 °C a 550 °C y en particular de aproximadamente 450 °C a 10 500 °C. A este respecto se realiza el calentamiento preferentemente con una velocidad de calentamiento de aproximadamente 0,1 °C/min a aproximadamente 20 °C/min, preferentemente de aproximadamente 0,3 °C/min a aproximadamente 15 °C/min y en particular de 0,5 °C/min a 10 °C/min.

15 Durante esta fase de calentamiento se calienta el catalizador hasta una temperatura a la que las capas que se encuentran allí, en su mayor parte orgánicas comienzan a descomponerse, mientras que simultáneamente se regula la temperatura por medio del contenido en oxígeno y por consiguiente no aumenta de manera que se produzcan daños de la estructura de catalizador. La elevación lenta de la temperatura o la permanencia a baja temperatura mediante ajuste del correspondiente contenido en oxígeno y de la correspondiente potencia de calentamiento es con altas cargas orgánicas del catalizador que va a regenerarse una etapa esencial para impedir un sobrecalentamiento local del catalizador.

20 Si se reduce la temperatura del flujo de gas de escape en la salida del reactor a pesar de cantidades crecientes de sustancias que suministran oxígeno en el flujo de gas, entonces se ha finalizado la separación de las capas orgánicas. La duración del tratamiento asciende en general respectivamente de aproximadamente 1 a 30, preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 y en particular de aproximadamente 3 a aproximadamente 10 horas.

25 Durante el enfriamiento posterior del catalizador así regenerado ha de prestarse atención a que el enfriamiento no se realice demasiado rápido ("enfriamiento rápido"), dado que en caso contrario puede verse influida negativamente la resistencia mecánica del catalizador.

Puede ser necesario someter al catalizador tras realizar la regeneración mediante calcinación, tal como se ha descrito anteriormente, a un lavado con agua y/o ácidos diluidos, tales como por ejemplo ácido clorhídrico, para separar eventualmente la carga inorgánica del catalizador (trazas alcalinas, etc.) que queda mediante contaminación de los productos de partida. A continuación puede realizarse un nuevo secado y/o calcinación del catalizador.

30 En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se lava el catalizador desactivado al menos parcialmente antes del calentamiento de acuerdo con el procedimiento de regeneración con un disolvente en el reactor de conversión o en un reactor extremo para separar producto de valor aún adherido. A este respecto se realiza el lavado de modo que si bien los productos de valor que se adhieren al catalizador respectivamente pueden separarse de éste, sin embargo la temperatura y la presión no se seleccionan altos de modo que se separen igualmente las capas orgánicas en la mayoría de los casos. Preferentemente se lava únicamente el catalizador a este respecto con un disolvente adecuado. Por consiguiente son adecuados para este proceso de lavado todos los disolventes en los que se disuelva bien el respectivo producto de reacción. La cantidad usada de disolventes así como la duración del proceso de lavado no son críticas. El proceso de lavado puede repetirse varias veces y puede realizarse a temperatura elevada. Con el uso de CO<sub>2</sub> como disolvente se prefiere presión supercrítica, en caso 35 contrario puede realizarse el proceso de lavado con presión normal o presión elevada o supercrítica. Tras finalizar el proceso de lavado se seca el catalizador en general. Aunque el proceso de secado no es en general crítico, la temperatura de secado no debía sobrepasar mucho la temperatura de ebullición del disolvente usado para el lavado para evitar una evaporación repentina del disolvente en los poros, en particular en los microporos, dado que también esto puede conducir a daños del catalizador.

45 Una realización preferente del procedimiento de preparación puede consistir en que el procedimiento continuo de acuerdo con la invención para la síntesis de TEDA en la regeneración del catalizador de acuerdo con la invención no deba interrumpirse para aumentar el rendimiento del procedimiento. Esto puede conseguirse mediante el uso de al menos dos reactores conectados en paralelo que pueden hacerse funcionar de manera alterna.

50 La regeneración del catalizador puede realizarse de manera que al menos uno de los reactores conectados en paralelo se desacople de la respectiva etapa de reacción y el catalizador contenido en este reactor se regenera, estando a disposición en el transcurso del procedimiento continuo en cada etapa siempre al menos un reactor para la reacción de EDA.

55 La TEDA obtenida de acuerdo con la invención puede recristalizarse en disolventes adecuados (por ejemplo pentano, hexano) para la mejora de su pureza. Sin embargo esto no es necesario en la mayoría de los casos, dado que TEDA puede prepararse según el procedimiento de acuerdo con la invención con purezas superiores al 95 % en peso, por ejemplo superiores al 97 % en peso.

En una configuración especial, el procedimiento de preparación de TEDA de acuerdo con las reivindicaciones está combinado con el siguiente procedimiento de TEDA de acuerdo con la solicitud EP más antigua n.º 00114475.7 del

06.07.00 (BASF AG).

De acuerdo con esta combinación se prepara en primer lugar TEDA de acuerdo con las reivindicaciones. Durante el procesamiento posterior de la TEDA (por ejemplo de manera destilativa), que puede ser de varias etapas, se evapora la TEDA, preferentemente en la última etapa de procesamiento (en particular etapa de destilación o 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 superior al 95 % en peso, en particular superior al 97 % en peso, se introduce en un disolvente líquido. Esta introducción de la TEDA en forma de vapor directamente en un disolvente líquido se denomina a continuación también "enfriamiento rápido de TEDA".

Mediante cristalización posterior de la TEDA en la solución así obtenida se obtiene TEDA pura con alta calidad.

El disolvente líquido se selecciona en general del grupo de hidrocarburos cíclicos o acíclicos, hidrocarburos alifáticos clorados, hidrocarburos aromáticos, alcoholes, cetonas, ésteres alifáticos de ácidos carboxílicos, nitrilos y éteres alifáticos.

Para la preparación de una solución de TEDA pura de acuerdo con la combinación de procedimiento anterior, que puede usarse por ejemplo como solución de catalizador en la preparación de espumas de poliuretano, se usa como disolvente para el enfriamiento rápido de TEDA preferentemente un alcohol (por ejemplo etilenglicol, 1,4-butanodiol, preferentemente dipropilenglicol). El índice de color de una solución de TEDA al 33 % en peso así obtenida en dipropilenglicol asciende a menos de 150 APHA, en particular a menos de 100 APHA, muy especialmente a menos de 50 APHA.

Para la preparación de TEDA pura (cristalina) de acuerdo con la combinación de procedimiento anterior se usa como disolvente para el enfriamiento rápido de TEDA preferentemente un hidrocarburo alifático, en particular un hidrocarburo alifático saturado con 5 a 8 átomos de C (tal como por ejemplo hexano, heptano, preferentemente pentano). La cristalización de la TEDA pura en la solución de TEDA preparada de acuerdo con la invención puede realizarse según los procedimientos conocidos por el experto. Los cristales de TEDA obtenidos mediante una cristalización siguiente de varias etapas, o preferentemente de una sola etapa, son altamente puros (pureza en general de al menos el 99,5 % en peso, en particular al menos el 99,8 % en peso. Contenido en PIP inferior al 0,1 % en peso, en particular inferior al 0,05 % en peso, contenido en N-etilpiperazina inferior al 0,02 % en peso, en particular inferior al 0,01 % en peso) y el índice de color de una solución al 33 % en peso en dipropilenglicol asciende a menos de 50 APHA, en particular menos de 30 APHA.

(Todos los índices APHA según la norma DIN ISO 6271).

La introducción de la TEDA en forma de vapor en el disolvente líquido se realiza en un aparato de enfriamiento rápido, por ejemplo preferentemente en un condensador molecular por gravedad (condensador de capa delgada, de película de escurrimiento o de flujo descendente) o en un aparato de boquillas. A este respecto puede conducirse la TEDA en forma de vapor en corriente continua o en contracorriente con el disolvente líquido. Es ventajosa la introducción de la TEDA en forma de vapor desde arriba en el aparato de enfriamiento rápido. Además es ventajosa la alimentación tangencial del disolvente líquido en la cabeza del condensador molecular por gravedad o la alimentación del disolvente líquido por una o varias boquillas para conseguir una humectación completa de la pared interna del aparato de enfriamiento rápido.

En general se ajusta la temperatura en el enfriamiento rápido de TEDA mediante regulación de la temperatura del disolvente usado y/o del aparato de enfriamiento rápido hasta de 20 °C a 100 °C, preferentemente de 30 °C a 60 °C. La presión absoluta en el enfriamiento rápido de TEDA asciende en general de 50 kPa a 150 kPa.

En general se procede de modo que se obtenga, dependiendo del tipo de disolvente, durante el enfriamiento rápido de TEDA en primer lugar soluciones con un contenido en TEDA de aproximadamente el 1 % al 50 % en peso, preferentemente del 20 % al 40 % en peso.

### Ejemplos

Catalizador A:

En primer lugar se realizó la preparación de un polvo de zeolita TS-1 (pentasil, estructura MFI) de acuerdo con el ejemplo 1 del documento DE-A-196 23 611 ( $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2 = 40$  [mol/mol]). El polvo de zeolita se trató antes de la extrusión con el 20 % en peso de  $\text{SiO}_2$ , (con respecto a la masa total de los cordones fabricados) con HCl 5 M, se lavó varias veces con agua y se calcinó a 500 °C durante 5 h. Los cordones de 2 mm se calcinaron finalmente a 500 °C durante 5 h.

### Ejemplo 1: preparación continua de TEDA

El catalizador de acuerdo con la tabla siguiente se colocó en un aparato de fase gaseosa (reactor tubular calentado: longitud: 1000 mm, diámetro 6 mm). Mezcla de productos de partida: 35 % de EDA, 15 % de PIP, 50,0 % de agua (todas las indicaciones en % en peso). La mezcla de productos de partida acuosa se bombeó directamente en el

reactor y se evaporó en la parte superior a una temperatura de reacción de 345 °C antes de que se condujera sin presión por el catalizador. Carga: 1,0 kg de mezcla de productos de partida/kg de catalizador\*h. Los productos de reacción se condensaron en la salida del reactor en un refrigerador, se recogieron y se analizó una proporción en alícuota mediante cromatografía de gases.

5 Análisis de CG:

Columna: RTX-5, 30 m; programa de temperatura: 80 °C - 5 °C/min - 280 °C, detector: FID, patrón interno: N-metilpirrolidona (NMP).

Evaluación:

10 Tabla 1: síntesis de trietilendiamina (TEDA) a partir de etilendiamina (EDA) y piperazina (PIP); alimentación: 35:15:50 EDA:PIP:H<sub>2</sub>O en % en peso; módulo: proporción molar de SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> de las zeolitas usadas.

Ejemplo	Catalizador	Módulo [SiO <sub>2</sub> /M <sub>x</sub> O <sub>x+1</sub> ]	U <sub>EDA</sub> [%]	U <sub>PIP</sub> [%]	S <sub>TEDA</sub> [%]
1	A	40 (M=Ti, x=1)	>95	11	95

(U = conversión en % en peso con respecto a la cantidad usada de la materia mencionada en la tabla (EDA o PIP); S = selectividad, con respecto a unidades de -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- que han reaccionado que proceden de EDA y PIP).

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de trietilendiamina (TEDA) mediante reacción de etilendiamina (EDA) en presencia de un catalizador de zeolita, **caracterizado porque** el catalizador de zeolita contiene uno o varios metales M en la etapa de oxidación IV como óxidos, el metal M en la etapa de oxidación IV se selecciona del grupo de Ti, Zr, Ge, Hf y Sn o mezclas de los mismos,  
5 para M = metal en la etapa de oxidación IV o M = dos o más metales en la etapa de oxidación IV presenta una proporción molar de SiO<sub>2</sub> / MO<sub>2</sub> superior a 10 : 1 y la temperatura de reacción asciende a de 250 °C a 500 °C.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se realiza la reacción de manera continua.
- 10 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** se realiza la reacción en la fase gaseosa.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se realiza la reacción en presencia de un disolvente o un diluyente.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se realiza la reacción en presencia de agua y/o amoníaco.
- 15 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se realiza la reacción en presencia del 2 % al 1200 % en peso de agua, con respecto a EDA usada.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se realiza la reacción en presencia del 14 % al 300 % en peso de agua, con respecto a EDA usada.
- 20 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se hace reaccionar EDA y uno o varios de los compuestos de amina del grupo de monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, piperazina (PIP), dietilentriamina, trietilentetramina, tri(2-aminoetil)amina, N-(2-aminoetil)etanolamina, N-(2-hidroxietil)-piperazina y N-(2-aminoetil)-piperazina.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se hace reaccionar EDA y del 1 % al 1000 % en peso de piperazina (PIP), con respecto a EDA.
- 25 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** se hace reaccionar EDA y del 7 % al 250 % en peso de piperazina (PIP), con respecto a EDA.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** se hace reaccionar EDA, del 8 % al 250 % en peso de PIP y del 23 % al 300 % en peso de agua, respectivamente con respecto a EDA.
- 30 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se separa PIP que se produce tras la reacción y se reconduce a la reacción con EDA.
13. Procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado porque** el consumo de PIP en el balance total asciende a de 0 kg a 30 kg por 100 kg de TEDA.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la temperatura de reacción asciende a de 310 °C a 390 °C.
- 35 15. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la presión absoluta asciende a de 10 kPa a 1000 kPa.
16. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la WHSV (*weight hourly space velocity*, velocidad espacial horaria por peso) con respecto a las aminas usadas en la reacción asciende a de 0,05 h<sup>-1</sup> a 6 h<sup>-1</sup>.
- 40 17. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el catalizador de zeolita para M = metal en la etapa de oxidación IV o M = dos o más metales en la etapa de oxidación IV presenta una proporción molar de SiO<sub>2</sub> / MO<sub>2</sub> superior a de 10 a 40000 : 1.
18. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el catalizador de zeolita es del tipo pentasil.
- 45 19. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el catalizador de zeolita es del tipo de estructura MFI, MEL o sus estructuras mixtas (MEL/MFI, MFI/MEL).
20. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el catalizador de zeolita se dopa antes de su uso en el procedimiento con un ácido protónico.

21. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el catalizador de zeolita está dopado de uno o varios metales de transición.
22. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el catalizador de zeolita contiene como aglutinante dióxido de silicio.
- 5 23. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se usa al menos parcialmente un catalizador de zeolita, que se trató o se regeneró en una atmósfera de gas en presencia de oxígeno o de sustancias que suministran oxígeno a una temperatura en el intervalo de 250 °C a 800 °C.
- 10 24. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el procedimiento se realiza sin interrupción en al menos dos reactores conectados en paralelo, de los cuales en cada caso uno puede desacoplarse del flujo de producto de partida y flujo de producto para la regeneración del catalizador de zeolita.
25. Procedimiento para la preparación de una solución de TEDA, **caracterizado porque** se prepara TEDA según una de las reivindicaciones anteriores, la TEDA preparada se evapora y la TEDA en forma de vapor se introduce en un disolvente líquido.
- 15 26. Procedimiento para la preparación de TEDA, **caracterizado porque** se prepara una solución de TEDA pura de acuerdo con la reivindicación anterior y a continuación se recristaliza la TEDA a partir de esta solución.
27. Procedimiento según una de las dos reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el disolvente líquido se selecciona del grupo de hidrocarburos cíclicos o acíclicos, hidrocarburos alifáticos clorados, hidrocarburos aromáticos, alcoholes, cetonas, ésteres alifáticos de ácidos carboxílicos, nitrilos y éteres alifáticos.