



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) BR 112018014267-0 B1**



**(22) Data do Depósito:** 10/02/2017

**(45) Data de Concessão:** 28/12/2021

---

**(54) Título:** PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE ETILENOAMINAS

**(51) Int.Cl.:** C07C 209/16.

**(30) Prioridade Unionista:** 12/02/2016 EP 16155545.3.

**(73) Titular(es):** AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V..

**(72) Inventor(es):** ROLF KRISTER EDVINSSON; EIKE NICOLAS KANTZER; PER FREDRIK OLMO LARSSON; KARL FREDRIK LAKE; ANTOON JACOB BEREND TEN KATE.

**(86) Pedido PCT:** PCT EP2017052946 de 10/02/2017

**(87) Publicação PCT:** WO 2017/137531 de 17/08/2017

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 12/07/2018

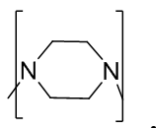
**(57) Resumo:** A presente invenção refere-se a um processo de preparação de etilenoaminas da fórmula  $\text{NH}_2\text{-(C}_2\text{H}_4\text{-NH-)}_p\text{H}$ , em que p é pelo menos 3 ou seus derivados, em que uma ou mais unidades -NH-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-NH- podem estar presentes na forma de unidade de etilenourea cíclica ou, entre duas unidades -NH-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-NH-, está presente uma porção carbonila, por meio da reação de um composto com funcionalidade etanolamina, um composto com funcionalidade amina na presença de agente de fornecimento de óxido de carbono, em que a razão molar entre agente de fornecimento de óxido de carbono e composto com funcionalidade amina é de pelo menos 0,6 para 1.

## PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE ETILENOAMINAS

[001] A presente invenção refere-se a um processo de preparação de etilenoaminas (EA) superiores, ou seja, etilenoaminas e seus derivados (ou precursores), como derivados de ureia, que contêm pelo menos três unidades de etileno, por meio da reação de um composto com funcionalidade etanolamina com um composto com funcionalidade amina na presença de um agente de fornecimento de óxido de carbono.

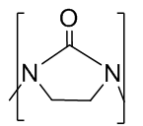
[002] Etilenoaminas consistem de dois ou mais átomos de nitrogênio ligados por unidades de etileno. Etilenoaminas podem estar presentes na forma de cadeias lineares  $H_2N(-C_2H_4NH)_p-H$ . Para  $p = 1, 2, 3, 4...$  estes são indicados como EDA, DETA, L-TETA, T-TEPA...

[003] Com três ou mais unidades de etileno, também é possível criar etilenoaminas ramificadas, tais como  $N(CH_2CH_2NH_2)_3$ , TAEA. Dois átomos de nitrogênio adjacentes ligados por duas unidades de etileno são denominados anel de piperazina:



[004] Anéis de piperazina podem estar presentes em cadeias mais longas para produzir as etilenoaminas cíclicas correspondentes.

[005] Dois átomos de nitrogênio adjacentes ligados por uma unidade de etileno e uma porção carbonila formam uma etilenoureia (EU) cíclica. Etilenoamina (EA) em que dois átomos de nitrogênio são ligados de forma intramolecular por uma porção carbonila:

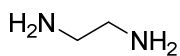


é denominada no presente UEA. Substituição da porção carbonila por dois átomos de hidrogênio gera a etilenoamina correspondente; por exemplo: EU↔EDA, UDETA↔DETA, UAEEA↔AEEA, UTETA↔L-TETA e UTEPA↔L-TEPA. Algumas amins superiores abrigam mais de uma porção carbonila, tais como DUTETA, a diureia de L-TETA. A porção carbonila pode ligar átomos de nitrogênio sobre duas moléculas separadas; por exemplo, H<sub>2</sub>NC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH-CO-NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub> e a substituição da porção carbonila por dois átomos de hidrogênio no presente gera dois EDA.

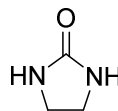
[006] Cada função amina em etilenoaminas e etilenoúreas pode ser primária, secundária ou terciária. Além disso, amina secundária pode ser linear (aminas secundárias lineares, LSA) ou cíclica (amina secundária cíclica, CSA).

[007] Na presença de ácido Brønsted (tal como água), etilenoaminas (EA) podem ser protonadas (EAH<sup>+</sup>). Desde que não seja indicado em contrário, o termo "amina", no presente documento, incluirá a forma protonada e não protonada.

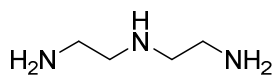
[008] Algumas etilenoaminas e seus derivados de ureia são exibidos abaixo como ilustração. Isso pode naturalmente estender-se para incluir, entre outros, pentaminas, hexaminas e assim por diante.



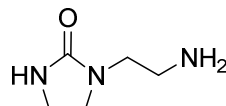
EDA



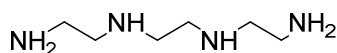
EU



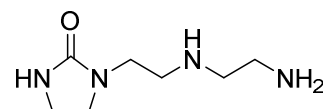
DETA



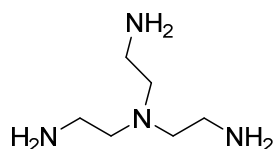
UDETA



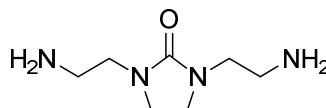
L-TETA



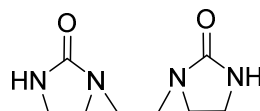
U1TETA



TAEA



U2TETA



DUTETA

[009] Com relação à denominação das moléculas, EDA representa etilenodiamina, DETA indica dietilenotriamina, TETA indica trietilenotetramina, TEPA indica tetraetilenopentamina e PEHA indica pentaetileno-hexamina. Quando houver uma única ureia cíclica na molécula, esta é indicada pela adição de U na frente do seu nome, ou seja, UTETA indica a ureia cíclica de TETA, enquanto, quando houver duas ureias cíclicas na molécula, isso é indicado por DU, ou seja, DUTETA indica a diureia cíclica interna de TETA. Quando houver um número indicado para o U, este refere-se ao grupo amino no qual o grupo U está localizado. Existe uma exceção

para essa denominação que é, no lugar de UEDA, o uso da abreviação EU, que representa etilenourea. Além disso, TAEA indica trisaminoetilamina.

[0010] A produção de etilenoaminas é atualmente dominada por dois processos. Estes são a aaminação redutiva de MEA e o processo de EDC.

[0011] A aaminação redutiva de MEA processa-se na presença de um catalisador de hidrogenação/desidrogenação em excesso de amônia. Ao lado da aaminação redutiva de MEA para gerar EDA, diversas reações laterais, incluindo transaminação, produzem uma mistura de grande quantidade de etileno e etanolaminas. A saída é dominada por produtos de mono e dietileno (EDA, DETA, PIP e AEEA). Também são formadas etileno e etanolaminas superiores, mas a mistura é complexa e ineficaz para a produção de alto rendimento das etilenoaminas superiores mais importantes TETA e TEPA.

[0012] Diversas tentativas de uso de transaminação para produzir etilenoaminas com duas ou mais unidades de etileno foram relatadas, mas aparentemente são limitadas ao composto de dietileno DETA e não foram competitivas para o processo de EDC descrito mais abaixo. Vide, por exemplo, US 8.383.860 B2; US 8.188.318 B2; EP 1654214 B1 e US 4.568.745.

[0013] O processo de EDC é a reação de substituição de EDC (dicloreto de etileno) com amônia e/ou outra etilenoamina sob temperaturas e pressões elevadas para formar cloridratos que reagem em seguida com cáustico para gerar misturas de etilenoaminas e NaCl.

[0014] Atualmente, o processo com base em EDC é o principal processo de produção de poletileno poliaminas

superiores. Por etilenoaminas superiores, referimo-nos àquelas que contêm três ou mais unidades de etileno. AEP é um exemplo de triamina. Aminas superiores normalmente existem nas chamadas misturas técnicas. Existem, por exemplo, diversas tetraminas possíveis e sua mistura técnica, que é denominada TETA, tipicamente compreende L-TETA, TAEA, DAEP e PEEDA. De forma similar, TEPA designa uma mistura de pentaminas (lineares, ramificadas e que contêm piperazina).

[0015] O processo de EDC, além de ser totalmente dependente do uso de dicloreto de etileno, que é tóxico, altamente inflamável, carcinogênico, caro, de difícil manipulação e, portanto, nem sempre disponível em qualquer lugar, possui a desvantagem de possuir baixa seletividade para etilenoaminas superiores específicas, pois gera uma mistura de muitas polietilenoaminas diferentes. Além disso, o processo de EDC resulta na criação de muito NaCl, que, em uma realização, resulta em corrosão e produtos coloridos, de forma a criar a necessidade de etapas de purificação adicionais, como destilação ou alvejamento.

[0016] US 4.387.249 descreve a reação de etilenodiamina (EDA), etanolamina (MEA) e ureia para gerar aminoetiletilenourea (UETA) e etilenourea (EU) que, após hidrólise com NaOH (aq), gera dietilenotriamina (DETA) e etilenodiamina (EDA).

[0017] US 5.491.263 descreve que oxazolidinonas podem reagir com aminas secundárias ou álcool amina para produzir etilenodiaminas substituídas. Produtos que são geralmente mencionados são EDA, DETA, TETA, TEPA, PEHA e PIP. Notadamente, nenhum destes pode ser formado a partir da reação de oxazolidinona e uma amina secundária ou álcool

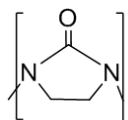
amina. Indica-se que a oxazolidinona pode ser gerada por meio da reação de alcanolamina com ureia. Em um Exemplo, demonstra-se que a reação de etanolamina e ureia e aminoetilpiperazina (AEP) resulta na formação de diaminoetilpiperazina (DAEP). O composto de ureia é adicionado em baixa quantidade de 0,25 equivalentes molares sobre o reagente com funcionalidade amina AEP.

[0018] US 4.503.250 descreve a preparação de trietileno tetra-amina linear L-TETA por meio da reação de aminoetiletanolamina (AEEA) com EDA e um derivado de ácido carbônico (ou seja, agente de fornecimento de óxido de carbono). Afirma-se que o derivado de ácido carbônico pode ser um composto formado por meio da adição inicial de amina ou álcool a dióxido de carbono. Embora o documento indique, de forma geral, que os componentes podem ser utilizados em qualquer quantidade, ele sugere que o derivado de ácido carbônico funciona como catalisador e, em todos os exemplos, o derivado de ácido carbônico é utilizado em pequena quantidade. Nos Exemplos, linha 5, AEEA reage com imidazolidinona (ou seja, um derivado de ácido carbônico de EDA) para gerar L-TETA, mas, neste Exemplo, a quantidade de agente de fornecimento de óxido de carbono é muito baixa, apenas cerca de 0,3 equivalentes sobre o composto de amina total (ou seja, o total de EDA presente na imidazolidinona e como EDA). Outro exemplo menciona que oxazolidinona (ou seja, o derivado de ácido carbônico de etanolamina) reage com DETA para gerar pequena quantidade de TETA (linha 8 nas Tabelas) novamente porque muito pouco agente de fornecimento de óxido de carbono, menos de 0,5 equivalente, foi utilizado por mol de DETA. Descobriu-se que AEEA com ureia gera DETA (linha 7

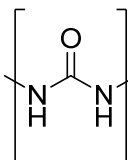
nas Tabelas) e também pequena quantidade de TETA. Para algumas realizações, indica-se que a mistura de produtos somente foi obtida após hidrólise. Conseqüentemente, nesse documento '250 inteiro, o rendimento de etilenoaminas superiores é muito baixo e sujeito a aumento.

[0019] Atualmente, existe alta demanda por etilenoaminas superiores e, portanto, existe a necessidade de um processo de produção seletiva dessas etilenoaminas superiores com rendimento aprimorado. Existe especialmente a necessidade de um processo de preparação de etilenoaminas lineares superiores específicas com bom rendimento e seletividade. Além disso, existe a necessidade de um processo de produção de etilenoaminas superiores que não gere em conjunto grandes quantidades de resíduos de sal.

[0020] A presente invenção fornece agora um processo de preparação de etilenoaminas da fórmula  $\text{NH}_2-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH})_p\text{H}$  em que  $p$  é pelo menos 3 ou seus derivados e uma ou mais unidades  $-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-$  podem estar presentes na forma de unidade de etilenourea cíclica:



ou, entre duas unidades  $-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-$ , uma porção carbonila:



pode estar presente, por meio da reação de um composto com funcionalidade etanolamina e um composto com funcionalidade amina na presença de agente de fornecimento de



óxido de carbono, em que a razão molar entre o agente de fornecimento de óxido de carbono e composto com funcionalidade amina é de pelo menos 0,6 para 1.

[0021] Descobriu-se que, ao adicionar-se pelo menos 0,6 equivalentes molares de agente de fornecimento de óxido de carbono a composto com funcionalidade amina, o rendimento de etilenoaminas superiores aumenta consideravelmente e também a quantidade de subprodutos é reduzida, ou seja, a seletividade da reação para a produção de etilenoaminas superiores específicas aumenta.

[0022] Preferencialmente, a quantidade molar de agentes de fornecimento de óxido de carbono sobre compostos com funcionalidade amina é de 0,7 a 20 equivalentes molares de agente de fornecimento de óxido de carbono sobre moles de composto com funcionalidade amina e, de maior preferência, é de 0,7 a 6:1, de preferência ainda maior de 0,8:1 a 3:1.

[0023] Dever-se-á observar que existem compostos que contêm mais de uma porção carbonila que pode ser liberada da molécula para transferência para o composto com funcionalidade etanolamina, tal como DUTETA. Ao determinar-se a razão molar para esses compostos, deverá haver ajuste da quantidade molar de óxido de carbono que eles podem liberar para transferir para o composto com funcionalidade etanolamina. Conseqüentemente, 1 mol de DUTETA deverá ser considerado 2 moles de agente de fornecimento de óxido de carbono.

[0024] A seleção das quantidades molares corretas do agente de fornecimento de óxido de carbono sobre composto com funcionalidade amina foi considerada essencial

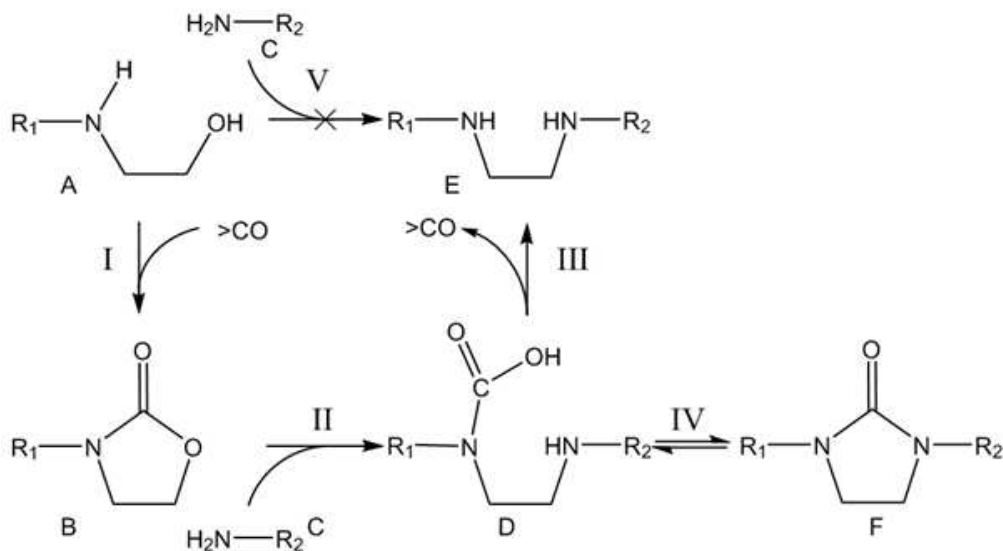
para a obtenção de boa seletividade e rendimento no processo de acordo com a presente invenção.

[0025] A quantidade molar de agente de fornecimento de óxido de carbono sobre composto com funcionalidade amina é determinada pelos reagentes do processo, independentemente do regime de dosagem utilizado para os reagentes.

[0026] A mistura de reação é caracterizada por conter como reagentes composto com funcionalidade etanolamina, composto com funcionalidade amina e agente de fornecimento de óxido de carbono e pode ser representada aproximadamente pelo esquema (não limitador) abaixo.

#### Esquema I

[0027] O composto com funcionalidade amina é amina primária.

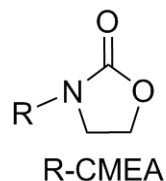
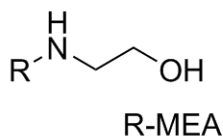


- I Adição de CO à etanolamina para formar o anel 2-oxazolidinona
- II Extensão de cadeias por meio de abertura de anel por amina primária
- III Remoção de grupo carbonila para formar a etileno amina
- IV Redisposição intramolecular de grupo carbonila
- V Aminação não catalisada direta hipotética

[0028] Diversas reações têm lugar em paralelo ao aquecer-se uma mistura de fonte de carbonila, composto com funcionalidade etanolamina e um composto com funcionalidade amina.

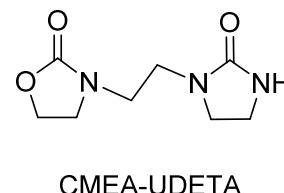
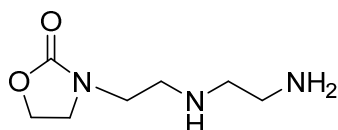
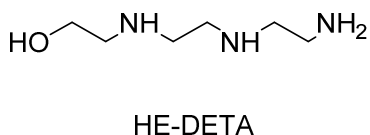
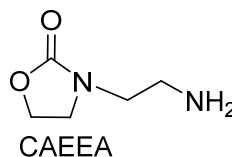
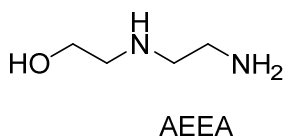
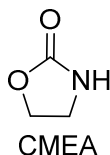
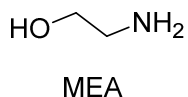
[0029] Sem restrições à teoria, isso pode ser resumido em duas etapas de reação principais, cada qual composta de diversas subetapas: (1) ativação da função álcool (A) pelo grupo carbonila, em que se considera que a oxazolidinona (B) é um intermediário; e (2) substituição da função álcool ativada por uma amina (C) para gerar um produto de adição primária com cadeias estendidas (D). Na presença de amônia, pode também ter lugar conversão da função álcool em função amina sem fornecer extensão de cadeias. O produto (D) pode sofrer reação adicional, gerando produtos que contêm CO secundários, conforme ilustrado pela reação IV e o produto (F). Esses produtos incluem, mas sem limitações, derivados de etilenoureia cíclicos, mas incluem todos os tipos de aminas que contêm CO, conforme ilustrado, por exemplo, nos exemplos abaixo de agentes de fornecimento de CO. Opcionalmente, os grupos CO podem ser removidos, levando à formação de etilenoamina (E).

[0030] O composto com funcionalidade etanolamina é um composto que contém um grupo hidroxila ligado por meio de etileno a um grupo amina que pode opcionalmente estar presente como seu equivalente de carbamato. Geralmente, o composto com funcionalidade etanolamina possui a fórmula a seguir:



em que R, em algumas realizações, é um grupo alquila substituído ou não substituído que pode também conter porções insaturadas e heteroátomos, tais como oxigênio e nitrogênio.

[0031] Exemplos de compostos com funcionalidade etanolamina incluem:



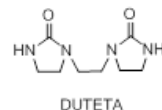
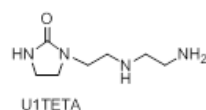
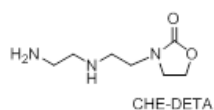
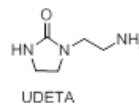
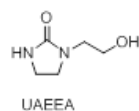
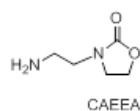
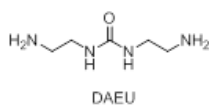
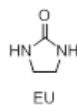
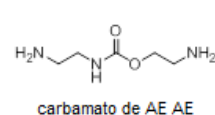
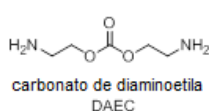
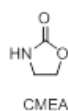
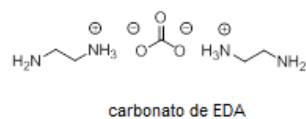
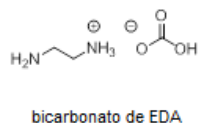
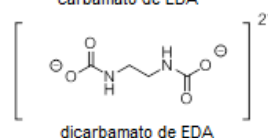
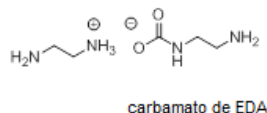
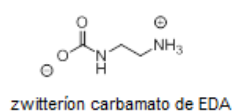
[0032] Com relação à convenção de nomes, MEA representa monoetanolamina, AEEA indica aminoetiletanolamina (também denominada hidroxietilenoamina), HE-DETA indica hidroxietildietilenotriamina e, a partir daí, HE-TETA indica hidroxietil trietilenotetramina etc. Utilizando-se a letra C, indica-se que está presente um anel de carbamato cíclico na molécula.

[0033] O agente de fornecimento de óxido de carbono é um composto que contém uma porção carbonila que pode ser transferida para um composto com funcionalidade etanolamina, gerando a formação de carbamato cíclico, tal como CMEA (2-oxazolidinona), ou que pode ser transferido para etilenoamina (EA), gerando a formação da etilenourea cíclica correspondente (UEA). Além de compostos cíclicos, podem também formar-se ureias e carbamatos lineares.

[0034] Agentes de fornecimento de óxido de carbono, dentro do escopo da presente invenção, incluem dióxido de carbono e compostos orgânicos nos quais uma porção carbonila é disponível para transferência conforme descrito acima. Compostos orgânicos nos quais uma porção carbonila é disponível incluem ureia e seus derivados; alquilenos ureias lineares e cíclicas, especialmente ureia cíclica, alquilenos ureias mono ou dissustituídas, alquil e dialquil ureias, carbamatos lineares e cíclicos, carbonatos orgânicos e seus derivados ou precursores. Esses derivados ou precursores podem, por exemplo, incluir compostos iônicos, tais como sais de carbonato ou bicarbonato, ácidos carbâmicos e sais associados, que podem ser convertidos, em algumas realizações *in situ*, no processo de acordo com a presente invenção, em seus correspondentes não iônicos, tais como compostos de ureia ou carbamato cíclico e linear. Quando esses compostos iônicos são utilizados na presente invenção, eles são sais de carbonato, bicarbonato ou carbamato com base em hidrocarbonetos orgânicos. Preferencialmente, o agente de fornecimento de CO é CO<sub>2</sub> ou um composto orgânico que é apropriado para uso como agente de fornecimento de óxido de carbono, em que alquilenos é etileno, ureia ou carbonato de

etileno e, de maior preferência, o agente de fornecimento de óxido de carbono é ao menos parcialmente adicionado como dióxido de carbono ou ureia. O agente de fornecimento de óxido de carbono pode estar presente no processo na mesma molécula do composto com funcionalidade amina ou funcionalidade etanolamina, utilizando os compostos de ureia ou carbamato mencionados acima.

[0035] Exemplos de agentes de fornecimento de óxido de carbono incluem:



[0036] No desenho acima, CAEEA novamente representa carbamato de aminoetiletanolamina, UDETA indica ureia de dietileno triamina, DAEU indica diaminoetil ureia, carbamato de AE AE indica carbamato de amino etil aminoetanol, CHE-DETA indica carbamato de hidroxietildietileno triamina, U1TETA indica ureia terminal de trietileno tetramina e DUTETA indica 1,3-diureia de trietileno tetramina.

[0037] O agente de fornecimento de óxido de carbono, de preferência superior, é adicionado à reação na forma de dióxido de carbono, o derivado de carbamato do composto com funcionalidade etanolamina ou o derivado de ureia do composto com funcionalidade amina, ou uma de suas combinações.

[0038] Aquecimento de uma mistura apropriada de etanolamina, amina que não é terciária e um agente de fornecimento de óxido de carbono sob temperatura relativamente alta fornece uma forma de produzir amina superior e seu derivado que contém CO que pode servir de agente de fornecimento de óxido de carbono.

[0039] O composto com funcionalidade amina é um composto que contém um ou mais grupos amina, preferencialmente pelo menos dois grupos amina e nenhum grupo álcool.

[0040] Em realização preferida, o composto com funcionalidade amina é um composto que contém pelo menos dois grupos amina. De preferência ainda maior, o composto com funcionalidade amina contém pelo menos dois grupos de amina primária e, opcionalmente, mais grupos de amina que podem ser aminas primárias, secundárias e/ou terciárias, em que os grupos de amina no composto são ligados entre si por meio de

grupos de etileno e, opcionalmente, alguns por uma porção carbonila (para gerar uma unidade de ureia no composto com funcionalidade amina).

[0041] Em realização preferida adicional do processo, o composto com funcionalidade etanolamina possui a fórmula  $\text{OH}-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH})_q\text{H}$  em que  $q$  é pelo menos 1 e o composto com funcionalidade amina possui a fórmula  $\text{NH}_2-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH})_r\text{H}$  em que  $r$  é pelo menos 1, a soma de  $q+r$  é pelo menos 3 e, opcionalmente, uma ou mais unidades  $q$  ou  $r$  podem estar presentes na forma de etilenoureia cíclica ou unidade de carbamato de etileno cíclico.

[0042] Em outra realização preferida, o composto com funcionalidade etanolamina e o agente de fornecimento de óxido de carbono são adicionados, ao menos parcialmente, como um composto, utilizando um aduto de carbamato e/ou o composto com funcionalidade amina e o agente de fornecimento de óxido de carbono são adicionados, ao menos parcialmente, como um composto utilizando um aduto de ureia.

[0043] Em realização de maior preferência, o composto com funcionalidade etanolamina é AEEA, UAEEA, CAEEA ou uma de suas misturas e o composto com funcionalidade amina EDA, EU ou uma de suas misturas ou, em outra realização de maior preferência, o composto com funcionalidade etanolamina é MEA, CMEA ou uma de suas misturas e o composto com funcionalidade amina DETA, UDETA ou uma de suas misturas, ou o composto com funcionalidade amina é MEA, CMEA ou uma de suas misturas e o composto com funcionalidade amina EDA, EU ou uma de suas misturas.

[0044] De preferência ainda maior, a razão entre AEEA, UAEEA +CAEEA e EDA +EU é maior ou igual a 1;



respectivamente, a razão entre MEA+CMEA e DETA+UDETA é maior que 1, de preferência ainda maior acima de 2, e a razão entre MEA+CMEA e EDA+EU é maior que 2, de preferência ainda maior acima de 3.

[0045] Em uma realização, o composto com funcionalidade amina e/ou o composto com funcionalidade etanolamina são obtidos direta ou indiretamente a partir de um processo de produção de amina conforme descrito acima, tal como um processo de aminação redutiva ou processo EDC.

[0046] A mistura de produtos pode ser adicionalmente processada ou fracionada em diversos produtos que, independentemente entre si, são compostos puros ou misturas de compostos, alguns dos quais podem ser reciclados.

[0047] O processo de acordo com a presente invenção pode ser realizado com ou sem a presença de líquido adicional. Caso seja adicionado um líquido ao sistema de reação, o líquido é preferencialmente um líquido polar, tal como álcool ou água. Prefere-se realizar o processo de acordo com a presente invenção na presença de água líquida ou sem líquidos adicionais.

[0048] O reator empregado pode ser qualquer reator apropriado, incluindo reator de tanque em agitação contínua, reator de tubulação, reator tubular ou multitubular. O reator pode ser adiabático ou equipado com dispositivos de aquecimento internos ou externos. A alimentação pode ocorrer em um ponto isolado ou ser dividida em diversos pontos. Ela pode consistir de diversos estágios com troca de calor entre os estágios.

[0049] O processo é preferencialmente realizado sob temperatura de pelo menos 100°C. A temperatura deverá ser

preferencialmente de menos de 400°C. De maior preferência, a temperatura é de 200 a 360°C. De preferência ainda maior, a temperatura é de 230 a 340°C. De preferência superior, a temperatura é de 250 a 310°C. Em realizações nas quais o composto com funcionalidade etanolamina é monoetanolamina, a faixa de temperatura de preferência superior é de 230 a 290°C.

[0050] O tempo de reação durante o processo, em uma realização, é de 5 minutos a 15 horas, preferencialmente de 0,5 a 10 horas e, de maior preferência, de 1 a 6 horas.

[0051] O processo pode ser conduzido em um ou mais reatores em bateladas, possivelmente em operação de bateladas alimentadas e/ou em um sistema em operação contínua em um reator ou em uma série de reatores de fluxo contínuo, opcionalmente com diversos pontos de alimentação. A reação e a separação podem ser realizadas em etapas separadas ou, ao menos parcialmente, de forma simultânea. A reação e a separação podem envolver diversas etapas de reação, com etapas de separação entre elas.

[0052] Na produção de substâncias em larga escala, prefere-se o emprego de processo contínuo. O processo contínuo pode ser, por exemplo, um processo de passagem única ou de reciclagem. Em um processo de passagem única, um ou mais dos reagentes passam através do equipamento de processo uma vez e, em seguida, o efluente resultante do reator é enviado para purificação ou processamento adicional.

[0053] Os técnicos no assunto são capazes de selecionar o esquema de unidade de separação e reator apropriado determinando-se o rendimento geral, o consumo de energia e a produção de resíduos.

[0054] Em ainda outra realização de maior preferência, aminoetiletanolamina (AEEA) e etilenodiamina (EDA) ou MEA (monoetanolamina) e DETA (dietilenotriamina) reagem com ureia ou CO<sub>2</sub> como agente de fornecimento de óxido de carbono para formar etileno poliaminas superiores, principalmente trietilenotetramina (TETA) e tetraetilenopentamina (TEPA).

#### Exemplos

##### Exemplo 1

Reação de AEEA com EDA e EU CO/amina = 1:1:

[0055] 1 mol de AEEA reagiu com 1 mol de ureia em autoclave a 170°C por 0,5 horas. A análise de GC a seguir demonstrou que 93% de AEEA haviam sido convertidos em UAEEA. Após ventilação do autoclave, 1,2 mol de EDA e 0,2 mol de ureia foram adicionados e a temperatura aumentou em seguida para 280°C e foi mantida constante por cinco horas. Análise GC da mistura de reação indicou 2,1% de L-TETA e 27,5% de UTETA (ou seja, a soma das três UTETAs diferentes).

[0056] Após resfriamento à temperatura ambiente, 4,17 g da mistura de reação foram removidos e hidrolisados com 4,11 g de NaOH em 20 ml de água a 200°C por uma hora. Análise subsequente por meio de cromatografia de gases utilizando um detector de ionização de chama (análise GC-FID) (água não incluída) das fases líquidas demonstrou a formação de 32,2% de L-TETA e 5,5% de UTETAs.

##### Exemplo Comparativo 2

Reação de AEEA com EDA e EU CO/amina = 1:1,8:

[0057] 3 moles de EDA, 1 mol de AEEA e 1,65 moles de ureia reagiram a 280°C por duas horas em um recipiente sob pressão fechado. Análise GC da mistura de

reação indicou 2,9% de L-TETA e 11,6% de UTETA (ou seja, a soma das três UTETAs diferentes). Após resfriamento à temperatura ambiente, a mistura foi hidrolisada utilizando 4 g de NaOH e 20 g de água a 200°C por uma hora. Análise GC-FID (água não incluída) demonstrou que as fases líquidas contêm 9,1% de L-TETA e 2% de UTETAs.

#### Exemplo Comparativo 3

##### Reação de AEEA com EDA e EU CO/amina = 1:3:

[0058] 1 mol de AEEA, 1 mol de EU e 2 moles de EDA reagiram a 300°C por seis horas em um recipiente sob pressão fechado. Análise GC da mistura de reação indicou 2,4% de L-TETA e 18,8% de UTETA (ou seja, a soma das três UTETAs diferentes).

[0059] Após resfriamento à temperatura ambiente, a mistura foi hidrolisada utilizando 4 g de NaOH e 20 g de água a 200°C por uma hora e meia. Análise GC-FID (água não incluída) exibiu a formação de 15,3% de L-TETA e 2,1% de UTETAs.

#### Exemplo 4

##### Reação de AEEA com EDA e EU CO/amina = 2,1:1:

[0060] 1 mol de AEEA e 1,1 mol de ureia reagiram a 170°C por uma hora e meia em um recipiente sob pressão fechado. O recipiente de reação foi mantido em resfriamento à temperatura ambiente em seguida e, nesse ponto, a tampa foi removida e adicionou-se 1 mol de EU. O recipiente novamente vedado foi então aquecido a 280°C e mantido a essa temperatura por cinco horas.

[0061] Para a hidrólise, 4 g da mistura de reação reagiram com 4 g de NaOH em 20 g de água a 200°C por uma hora.

[0062] Análise GC-FID (água não incluída) demonstrou que as fases líquidas contêm 22,4% de L-TETA e 27,5% de UTETAs ou, ao todo, 49,9% em peso de L-TETA, incluindo seus precursores de ureia.

#### Exemplo 5

Reação de UAEEA com EDA e EU CO/amina = 1,35:1:

[0063] 1 mol de UAEEA, 1,7 mol de EU e 0,3 moles de EDA reagiram a 270°C por cinco horas em um recipiente sob pressão fechado. Análise GC-FID exibiu 40,7% de precursores de ureia de L-TETA (UTETAs). A amostra não foi hidrolisada.

#### Exemplo 6

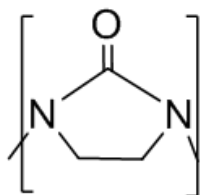
Reação de DETA com CMEA em razões molares diferentes:

[0064] DETA reagiu com equivalentes molares de CMEA que variam de 0,5 a 2,0 a 275°C por quatro horas em recipiente sob pressão fechado. CMEA assume o papel duplo de fonte de CO e etanolamina e as razões CO/amina e etanolamina/amina são iguais à razão CMEA/DETA. A fração em peso dos principais componentes foi determinada por meio de análise GC-FID da mistura de produtos e demonstra claramente que o rendimento de etilenoaminas superiores, incluindo seus derivados que contêm CO, aumenta com a razão CMEA/DETA. As tetraminas (TETA) dominam em todas as razões. Em razões mais altas, as quantidades relativas de pentaminas e superiores ( $\geq$  TEPA) aumentam conforme o esperado, considerando reação consecutiva entre CMEA e a TETA formada inicialmente.

Moles de CMEA/DETA (agente de fornecimento de óxido de carbono/agente amina) em reagentes	Exemplos					
	0,5	0,8	1,0	1,2	1,5	2,0
Mistura de reação após quatro horas em % em peso						
MEA	12,0	7,7	5,0	2,7	1,2	0,0
DETA	35,2	15,4	10,2	6,5	2,9	1,3
UDETA	40,0	40,0	41,9	39,7	32,1	28,2
MEA+DETA+UDETA	87,3	63,1	57,1	48,8	36,2	29,5
TETA	8,8	24,5	24,1	26,8	34,2	35,0
≥TEPA	0,6	3,9	8,6	11,5	17,9	24,3
≥TETA	9,4	28,5	32,7	38,3	52,1	59,3

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE ETILENOAMINAS, da fórmula  $\text{NH}_2-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH})_p\text{H}$ , em que  $p$  é pelo menos 3 ou seus derivados, caracterizado por uma ou mais unidades  $-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-$  estarem presentes na forma de unidade de etileno ureia cíclica:



ou, entre duas unidades  $-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-$ , uma porção carbonila está presente, por meio da reação de um composto com funcionalidade etanolamina, um composto com funcionalidade amina na presença de agente de fornecimento de óxido de carbono, em que:

- o composto com funcionalidade etanolamina contém um grupo hidroxila ligado por meio de um grupo etileno a um grupo amina ou seu equivalente em carbamato, ou o composto com funcionalidade etanolamina é UAEEA (a ureia de aminoetiletanolamina);

- o composto com funcionalidade amina não contém grupos álcool e contém pelo menos dois grupos amina primária e, opcionalmente, mais grupos amina primária, secundária e/ou terciária, em que os grupos amina são ligados entre si por meio de grupos etileno e, opcionalmente, por uma porção carbonila;

- o agente de fornecimento de óxido de carbono é dióxido de carbono ou um composto orgânico selecionado a partir de ureia, alquilenos ureias lineares e cíclicas, alquilenos ureias mono ou dissustituídas, alquil e dialquil

ureias, carbamatos lineares e cíclicos e carbonatos orgânicos, seus derivados ou precursores selecionados a partir de sais de carbonato, sais de bicarbonato, ácidos carbâmicos e seus sais; e

- a razão molar entre o agente de fornecimento de óxido de carbono e composto com funcionalidade amina é de pelo menos 0,6 para 1.

2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela razão molar entre agente de fornecimento de óxido de carbono e composto com funcionalidade amina ser de 0,7:1 a 20:1.

3. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo composto com funcionalidade etanolamina e o agente de fornecimento de óxido de carbono serem adicionados, ao menos em parte, como um composto utilizando um aduto de carbamato.

4. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo composto com funcionalidade amina e o agente de fornecimento de óxido de carbono serem adicionados, ao menos em parte, como um composto utilizando um aduto de ureia.

5. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo composto com funcionalidade etanolamina possuir a fórmula  $\text{OH}-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-)_q\text{H}$  em que  $q$  é pelo menos 1 e o composto com funcionalidade amina possuir a fórmula  $\text{NH}_2-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-)_r\text{H}$  em que  $r$  é pelo menos 1, a soma de  $q+r$  é pelo menos 3 e, opcionalmente, uma ou mais unidades  $q$  ou  $r$  podem estar presentes na forma de etileno ureia cíclica ou unidade de carbamato de etileno cíclico.



6. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pela realização de uma etapa em seguida para converter a etileno ureia cíclica obtida na sua etilenoamina correspondente.

7. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo composto com funcionalidade etanolamina ser AEEA (aminoetiletanolamina), CAEEA (carbamato de aminoetiletanolamina), UAEEA (ureia de aminoetiletanolamina) ou uma de suas misturas e o composto com funcionalidade amina EDA (etilenodiamina), EU (etilenoureia) ou uma de suas misturas.

8. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pela razão entre AEEA, UAEEA +CAEEA e EDA +EU ser maior ou igual a 1.

9. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo composto com funcionalidade etanolamina ser MEA (monoetanolamina), CMEA (carbamato de monoetanolamina) ou uma de suas misturas e o composto com funcionalidade amina DETA (dietilenotriamina), UDETA (ureia de dietilenotriamina) ou uma de suas misturas.

10. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pela razão entre MEA+CMEA e DETA+UDETA ser de mais de 1, preferencialmente mais de 2.

11. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo composto com funcionalidade etanolamina ser MEA (monoetanolamina), CMEA (carbamato de monoetanolamina) ou uma de suas misturas e o composto com funcionalidade amina EDA (etilenodiamina), EU (etilenoureia) ou uma de suas misturas.

12. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pela razão entre MEA+CMEA e EDA+EU ser de mais de 2, preferencialmente mais de 3.