

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 444 924**

51 Int. Cl.:

**C07D 295/13** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.10.2009 E 09744802 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2013 EP 2356095**

54 Título: **Métodos para preparar triaminas N-aminofuncionales cíclicas**

30 Prioridad:

**06.10.2008 US 195412 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**27.02.2014**

73 Titular/es:

**UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS  
TECHNOLOGY LLC (100.0%)  
2020 Dow Center  
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**KING, STEPHEN W.;  
SRNAK, THOMAS Z. y  
MIERAU, STEFAN K.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 444 924 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**

Métodos para preparar triaminas N-aminofuncionales cíclicas.

5 La presente solicitud de patente no provisional reivindica beneficio de la solicitud de patente provisional de Estados Unidos que tiene el número de serie 61/195.412, presentada el 6 de octubre de 2008, por Stephen W. King, y titulada "Métodos para preparar triaminas N-aminofuncionales cíclicas".

**Campo de la invención**

La presente invención se refiere a procedimientos para preparar triaminas cíclicas usando técnicas de transaminación. Las triaminas tricíclicas se preparan a partir de precursores de aminas superiores a través de reacciones de cierre del anillo en presencia de un catalizador adecuado.

**10 Antecedentes de la invención**

15 Las triaminas cíclicas como aminoetilpiperazina ("AEP") tienen muchos usos industriales. Por ejemplo, estos compuestos son útiles como dispersantes, agentes de curado epóxicos, quelantes, catalizadores, aceleradores, endurecedores, diluyentes en la fabricación de polímeros, materiales de partida en la preparación de otras aminas, materiales de partida para preparar plaguicidas y similares. La AEP es conocida también por otros nombres que incluyen 2-piperazin-1-iletanoamina 2-(1-piperazinil)etilamina, N-AEP, N-(2-aminoetil)piperazina, 2 piperazinoetilamina, 1-(2-aminoetil)piperazina, 1-piperazino-etanoamina y 1-aminoetil-piperazina.

20 Es conocida una diversidad de procedimientos para preparar triaminas cíclicas. Según una propuesta, la AEP es un subproducto formado a partir de la reacción de cloruro de etileno (EDC) y amoníaco o aminas para formar aminas superiores. Véanse, por ejemplo, los documentos de patentes rusas 226188 y 2186761 y también la publicación Khimicheskaya Promvshlennost (Moscú, Federación Rusa) (1987), (5) 267-9. Sin embargo, en estas reacciones, la cantidad de AEP producida generalmente es pequeña con relación a la mezcla de productos completa. También, pueden resultar cantidades excesivas de sales. La producción excesiva de sales puede complicar la purificación y/o desecho.

25 Las triaminas cíclicas pueden ser formadas también haciendo reaccionar reactantes funcionales hidroxilo (por ejemplo, monoetanolamina o etilenglicol) y/o aminas con otras aminas o amoníaco en presencia de catalizadores ácidos a temperaturas elevadas, por ejemplo, 300°C o más. Los catalizadores ácidos incluyen, por ejemplo, fósforo dopado, niobio dopado o óxidos metálicos dopados con wolframio y diversos óxidos metálicos mixtos que incluyen zeolitas. Por ejemplo, el documento US 5256786 usa un catalizador de silicato de magnesio con piperazina (PIP) y etilendiamina (EDA) como alimentación para producir AEP con una selectividad de 53% a una conversión de 9%. El documento US 5073635 muestra ejemplos de monoetanolamina (MEA) y PIP (relación en moles 1/1) con otros silicatos metálicos (Y, La, Ce, Nb, Zr o Ti) con conversiones de ~20-40% y selectividades de AEP de 70-84%.

30 El documento US 4983735 reivindica heteropoliwolframatos para la reacción de MEA + PIP. Los resultados en lecho fijo mostraron una conversión hasta 68% de PIP con selectividad de aproximadamente 65% para aminoetilpiperazina (AEP).

35 El documento US 5030740 expone el uso de óxido de wolframio/titania para la conversión de piperazina en bruto y MEA en AEP. En este caso la selectividad de AEP es inferior debido en parte a la elevada relación de MEA/PIP de 1:3, la conversión relativamente elevada de MEA y la reacción de EDA y dietilenotriamina (DETA) con MEA.

El documento US 4927931 tiene ejemplos basados en catalizadores de óxido de niobio y fosfato de niobio. La selectividad es inferior que con los silicatos.

40 La publicación Journal of Catalysis, 144(2), 556-68; 1993 describe el uso de zeolita H<sup>+</sup>-pentasil (Si/Al = 25-19.000) a 350°C, una LHSV de aproximadamente 0,8 h, presión de 1 Atm en un reactor de flujo tipo pistón. La etilendiamina y sus oligómeros lineales y cíclicos da lugar a piperazina y 1,4-diabiccilo (2:2:2) octano (TEDA), con formación de niveles pequeños de AEP.

45 El documento US 5225599 describe un procedimiento para la preparación de trietilenotetraamina y N-(2-aminoetil)etanolamina. Este procedimiento comprende la condensación de una alquilenamina y un alquilenglicol en presencia de un catalizador de condensación seleccionado entre óxidos del grupo IVB o compuestos del grupo VIB y un promotor de catalizador. Una mezcla de ácido sílico-wolfrámico (18 g), H<sub>2</sub>O y TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> (55 g) se calentó a 350°C para proporcionar un catalizador. Se alimentó una mezcla de etilendiamina y etilenglicol (relación en moles 2,95) en un tubo que contenía el catalizador anterior a 269,8°C y 42,4 bares. Para proporcionar un producto que contenía 6,13% en peso de piperazina, 18,71% en peso de trietilenotetraamina, 47,84% de N-(2-aminoetil)etanolamina y 2,39% en peso de N-(2-aminoetil) piperazina y 24,93% en peso de otros productos.

50 El documento US 4906782 describe un procedimiento en el que se preparan alquilenaminas que tienen un índice aumentado de unidades alquilenas haciendo reaccionar NH<sub>3</sub> y/o alquilenamina con una alcalonamina en presencia de un catalizador que contiene Nb insoluble o ligeramente soluble en la solución de reacción acuosa. Se calentaron

etilenodiamina 90, monoetanolamina 45 y 1,4 g de Nb O<sub>5</sub> a 300°C durante 5 para proporcionar piperazina 2,3, dietilenotriamina 59,8, N-(2-aminoetil)etanolamina 2,6, N-(2-aminoetil) piperazina 1,0 trietilenotetramina (isómeros) 15,0, tetraetilenopentamina (isómeros) 2,0 y pentaetilenohexamina (isómeros) 1,0% frente a 0,1, 76,0, 23,8, 0, 0, 0, 0, respectivamente, cuando se usó sílice-alúmina en lugar de NbO<sub>5</sub>.

- 5 En el documento US 4922024 se preparan aminas (especialmente polialquilenopoliaminas acíclicas) mediante aminación de alcoholes con aminas reactantes en presencia de H<sub>2</sub> y compuestos binarios o terciarios de metales del grupo VIB como catalizadores. Por tanto, 50 ml de una mezcla de dietilenotriamina (I) y H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (II) (relación en moles 2:1) se trató en autoclave sobre 6,3 g de catalizador W-W2 a 21,7 y 25,7 bares de H<sub>2</sub> durante 5,0 h para mostrar una conversión de 36% y las siguientes selectividades (bases libres I y II): H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> 19,
- 10 trietilenotetramina 27, trietilenopentamina 36, piperazina 7, N-(2-aminoetil)piperazina 9 y N-(2-aminoetil)etanolamina 1%.

El documento US 4806517 muestra que las polietilenopoliaminas lineales son preparadas mediante la condensación de etilenodiamina (I) con etanolamina (II) sobre un catalizador que es preparado impregnando gránulos de óxidos de elementos del grupo IVB con una solución acuosa de un compuesto de P-O a 20-150°C con el fin de unir 0,5-6% del P a la superficie de los gránulos en la forma de grupos fosfato que contienen hidroxilo y calcinando seguidamente a 200-900°C. Una solución de 100 ml de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> al 85% se calentó a 130°C bajo una atmósfera inerte, se añadieron 105 cm<sup>3</sup> de gránulos de TiO<sub>2</sub>, la mezcla se hizo reaccionar durante 2 h y se calcinó a 600°C durante 16 h. El catalizador se puso en contacto con una mezcla de I-II en una relación en moles 2:1 de 325, produciendo una conversión de II de aproximadamente 65% con la formación (% de selectividad) de piperazina 1,8 dietilenotriamina 59,0, n-(2-aminoetil)etanolamina (0,7, N-(aminoetil)piperazina y N-hidroxietilpiperazina 2,1, trietilenotetramina 19,6 y tetraetilenopentamina 4,2%.

15

20

En el documento 4584405 se preparan polietilenopoliaminas con una elevada selectividad en productos lineales, a partir de etilenodiamina (I) y etanolamina (II) usando catalizadores de C activados (opcionalmente pretratados con ácidos minerales fuertes).

- 25 En el documento US 4552961 se producen polialquileno-poliaminas extendidas predominantemente lineales tratando alquilenodiaminas con alquilenglicoles o alcanolaminas usando un catalizador de amida P.

Otras estrategias usan métodos de aminación reductora en los que las alcanolaminas se hacen reaccionar con amoníaco y/o alquilenaminas para producir triaminas cíclicas. Generalmente, solamente una pequeña cantidad, por ejemplo, menos de 10 por ciento de AEP está contenida en la mezcla de productos finales. Ejemplos de esta práctica que usa catalizadores de hidrogenación se describen en las patentes de EE.UU. N° 5455352, 524887 y 4602091.

30

Continúa siendo deseable desarrollar estrategias para preparar triaminas cíclicas con una conversión y selectividad mejoradas. También sería deseable que las condiciones de reacción pudieran ser moderadas en términos de temperatura y tener una estabilidad mejorada del catalizador.

### 35 **Sumario de la invención**

La presente invención proporciona estrategias para preparar triaminas cíclicas. Se ha descubierto que los medios reactantes que incluyen ciertos precursores y/o ciertos tipos de catalizadores pueden ser convertidos en triaminas cíclicas con una conversión y selectividad mejoradas. Las estrategias pueden ser incorporadas en reacciones que incluyen mecanismos de aminación reductora. En el caso de la transaminación, por ejemplo, el uso de la transaminación para auto-ciclar aminas superiores del tipo que incluyen al menos cuatro restos de aminas en presencia de un catalizador adecuado conduce a triaminas cíclicas deseadas con conversión y rendimiento considerables. Las realizaciones preferidas pueden producir mezclas de reacción que generalmente están exentas de productos de sales.

40

En un aspecto, la presente invención se refiere a un método para preparar una triamina cíclica del tipo que comprende un primer y un segundo átomos de nitrógeno de la cadena principal y un resto N-amino que cuelga de al menos uno de los átomos de nitrógeno de la cadena principal, que comprende las etapas de:

45

a) proporcionar un compuesto polifuncional que comprende al menos 4 restos de aminas y, opcionalmente, uno o más restos nitrilos;

b) provocar el cierre del anillo del compuesto polifuncional en presencia de un catalizador que comprende al menos uno de Ni y Re bajo condiciones eficaces para provocar que el compuesto reaccione consigo mismo para formar la triamina cíclica.

50

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un método para preparar una triamina cíclica del tipo que comprende un primer y un segundo átomos de nitrógeno de la cadena principal y un resto N-amino que cuelga de al menos uno de los átomos de nitrógeno de la cadena principal, que comprende las etapas de:

55 a) proporcionar una tetraamina; y

b) provocar el cierre del anillo de la tetraamina en presencia de un catalizador, bajo condiciones eficaces para provocar que la tetraamina reaccione consigo mismo para formar la triamina cíclica.

### Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 muestra una fórmula general para la triamina cíclica.

5 La Fig. 2 muestra una fórmula general para una triamina cíclica que incorpora un resto piperazino.

La Fig. 3 muestra una triamina que incorpora un resto piperazino.

La Fig. 4 muestra una aminoetilpiperazina.

La Fig. 5 muestra una fórmula general para una amina superior.

La Fig. 6 muestra una fórmula general para una tetraamina lineal.

10 La Fig. 7 muestra la fórmula para trietiltetraamina.

La Fig. 8 muestra una fórmula general para una amina superior ramificada.

La Fig. 9 muestra una fórmula general para una amina superior ramificada.

La Fig. 10 muestra una tetraamina lineal específica.

La Fig. 11 muestra una fórmula para nitrilotriacetoniitrilo.

### 15 Descripción detallada de realizaciones actualmente preferidas

Se hará referencia seguidamente más en detalle a realizaciones preferidas de la invención. Aunque la invención se describirá conjuntamente con las realizaciones enumeradas, se comprenderá que no está previsto limitar la invención a esas realizaciones. Por el contrario, la invención está previsto que abarque todas las alternativas, modificaciones y equivalentes que puedan estar incluidas dentro del alcance de la presente invención como se define mediante las reivindicaciones.

Un experto en la técnica reconocerá muchos métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente memoria descriptiva, que podrían ser usados y están dentro del alcance de la práctica de la presente invención. La presente invención no está limitada en modo alguno a los métodos y materiales descritos.

25 Las publicaciones expuestas con anterioridad y en la totalidad del texto se proporcionan solamente para su descripción antes de la fecha de presentación de la presente solicitud. Nada de la presente memoria descriptiva debe ser interpretado como una admisión de que el inventor no está capacitado para anticipar esta descripción en virtud de la invención previa.

30 Salvo que se defina de otro modo, los términos técnicos y científicos usados en la presente memoria descriptiva tienen el mismo significado que se entiende comúnmente por un experto en la técnica a la que pertenece esta invención. Aunque pueden ser usados cualesquiera métodos, dispositivos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente memoria descriptiva en la práctica o el ensayo de la invención, los métodos, dispositivos y materiales preferidos se describen a continuación.

35 La presente invención proporciona estrategias para preparar triaminas cíclicas del tipo que comprende un primero y segundo átomos de la cadena principal de nitrógeno y un resto N-amino que cuelga de al menos uno de los átomos de la cadena principal de nitrógeno. Los grupos amino de la triamina pueden ser primarios, secundarios, terciarios o una combinación de estos. La triamina cíclica puede estar completamente saturada o puede incluir enlaces dobles de la cadena principal del resto cíclico y/o en un resto que cuelga del resto cíclico. Las triaminas cíclicas pueden estar sustituidas o no sustituidas. Como se usa en la presente memoria descriptiva, "sustituidas" significa un resto que un resto distinto de H está colgando de la cadena principal. "no sustituidas" significa que aparte de (o de los) resto(s) N-amino, los otros sustituyentes de la cadena principal son hidrógeno.

40 En realizaciones representativas, las triaminas cíclicas de la presente invención están representados por la fórmula mostrada en la Fig. 1, en la que cada uno de  $R^1$ ,  $R^5$  y  $R^6$  es independientemente un resto monovalente o co-miembro de una estructura de anillo pero no incluyen N como un constituyente de un resto amino. Cualquiera de  $R^1$ ,  $R^5$  y  $R^6$  puede incluir opcionalmente uno o más heteroátomos distintos de N en la cadena principal o un resto que cuelga de la cadena principal. Ejemplos de restos adecuados como  $R^1$ ,  $R^5$  y  $R^6$  incluyen, pero sin limitación, H, hidrocarbilo lineal, ramificado o cíclico como alquilo, arilo, aralquilo o similares; un resto monovalente que incluye uno o más heteroátomos; cadenas de poliéteres que comprenden una o más unidades repetidas oxialquileno como  $-R^{17}O-$  en que  $R^{17}$  es a menudo alquileno de 2 a 5 átomos de carbono; otras cadenas oligómeras o polímeras de al menos dos unidades repetidas;  $-R^{18}N-$ , en que  $R^{18}$  es alquileno de al menos 2, preferentemente 2 a 5 átomos de carbono. Preferentemente, cada uno de  $R^1$ ,  $R^5$  y  $R^6$  es independientemente H o hidrocarbilo lineal, ramificado o

cíclico como alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente 1 a 3 átomos de carbono. Más preferentemente, cada uno de R<sup>1</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> es H.

Cada uno de R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> es independientemente cualquier resto divalente adecuado que puede estar sustituido o sin sustituir. Ejemplos de restos divalentes adecuados incluyen restos hidrocarbílono lineales, ramificados o cíclicos como alquileno, arileno, aralquileno o similares; cadenas de poliésteres que comprenden una o más unidades repetidas de oxialquileno como -R<sup>17</sup>O-, en que R<sup>17</sup> es a menudo alquileno de 2 a 5 átomos de carbono; otras cadenas oligómeras o polímeras de al menos 2 unidades repetidas y/o -R<sup>18</sup>N- en que R<sup>18</sup> es alquileno de al menos 2, preferentemente 2 a 5 átomos de carbono. Preferentemente cada uno de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> es independientemente un resto alquileno de 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente 2 a 10 átomos de carbono, a menudo etileno.

Si cualquiera de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> o R<sup>6</sup> incluye grupos funcionales, estos pueden ser enmascarados de acuerdo con estrategias convencionales de enmascaramiento para protegerlos en el transcurso de la reacción descrita en la presente memoria descriptiva. Después de que la reacción se completa, los grupos funcionales pueden ser desenmascarados si se desea.

En realizaciones preferidas, el resto cíclico incorporado en la triamina cíclica es un anillo de seis miembros en los que dos átomos de la cadena principal de nitrógenos están en las posiciones 1 y 4, uno en relación al otro en el anillo y cada nitrógeno constituye respectivamente una parte de un resto amino. Los otros cuatro átomos en el anillo son átomos de carbono. Adicionalmente, un resto N-amino está unido a al menos uno de estos átomos de nitrógeno de la cadena principal. Este anillo de seis miembros se denominará en la presente memoria descriptiva un resto piperazino. En realizaciones representativas, una triamina cíclica que incorpora piperazino tiene la fórmula mostrada en la Fig. 2, en la que R<sup>1</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son como se definieron anteriormente y cada uno de R<sup>7</sup> a R<sup>14</sup> es independientemente un resto monovalente o un co-miembro de una estructura de anillo. Preferentemente cada uno de R<sup>7</sup> y R<sup>14</sup> es independientemente un resto monovalente según las definiciones de R<sup>1</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup>. Más preferentemente, cada uno de R<sup>7</sup> a R<sup>14</sup> es hidrógeno de forma que la amina cíclica tiene la fórmula mostrada en la Fig.3.

En un modo de práctica particularmente preferido, la triamina cíclica es aminoetilpiperazina de la fórmula mostrada en la Fig. 4. Este compuesto es comúnmente denominado "AEP" y es único por incluir una amina primaria, secundaria y terciaria. El AEP tiene muchos usos que incluyen la inhibición de la corrosión, curación epóxidica, activación de superficies, constituyente de adhesivo de asfalto, adyuvante de tratamiento de minerales y similares. El AEP es también conocido por otros nombres que incluyen 2-piperazin-1-iletanamina, 2-(1-piperazinil)etilamina; N-AEP, N-(2-aminoetil)piperazina, 2-piperazinoetilamina, 1-(2-aminoetil)piperazina, 1-piperazina, etanoamina y 1-aminoetilpiperazina.

En la práctica de la presente invención, se forman triaminas cíclicas haciendo reaccionar uno o más precursores adecuados bajo condiciones eficaces para conseguir el producto deseado. Se usan técnicas de transaminación para convertir aminas que tienen cuatro o más restos de aminas (en lo sucesivo "aminas superiores") en la triamina cíclica deseada. Se usan técnicas de transaminación para formar triaminas cíclicas a partir de una amplia gama de precursores en presencia de un catalizador que comprende Ni y Re.

Los métodos de la presente invención son selectivos para el producto deseado a una conversión elevada del precursor y selectividad para el producto deseado. Para los fines de esta invención, "conversión" se refiere al porcentaje en peso total de reactante perdido como consecuencia de las reacciones. La conversión puede variar dependiendo de factores como los reactantes, catalizadores, condiciones del procedimiento y similares. En muchos casos, la conversión es al menos 2 por ciento en peso, preferentemente al menos 10 por ciento en peso, más preferentemente al menos 25 por ciento en peso, lo más preferentemente al menos 35 por ciento en peso.

Para los fines de la invención, "selectividad" se refiere al porcentaje en peso de reactante(s) convertido(s) que forma(n) una triamina cíclica deseada. Como la conversión, la selectividad variará dependiendo de factores que incluyen los reactantes, catalizador, condiciones del procedimiento y similares. En la práctica de la presente invención, la selectividad para formar una triamina cíclica en las realizaciones más preferidas es de al menos 10%, preferentemente al menos 25%, más preferentemente al menos 50%.

En los modos preferidos, la reacción se produce a temperatura moderada con un contenido moderado de impureza resultante. Muchos reactantes sobrantes, si los hay y subproductos, si los hay, tienen un valor comercial independientemente del producto de triamina cíclica deseado. Después de separar el (o los) producto(s) deseado(s) en estas mezclas, la mezcla de productos restante tiene muchos usos que incluyen ser reciclada como una alimentación para una reacción de ciclación, refinada para recuperar alguno(s) de el (o los) producto(s) en una forma más pura, usados como reactantes en otra reacciones, usados como tales o con cualquier modificación deseada como productos como agentes de curado epóxidicos, una combinación de estos y similares.

Los métodos de la invención pueden ponerse en práctica en cualquier reactor adecuado. Estos incluyen reactores discontinuos, reactores continuos de lecho fijo, reactores de lecho en suspensión, reactores de lecho fluidizado, reactores de destilación catalítica, combinaciones de estos y similares.

Según una metodología deseable de la presente invención para formar triaminas cíclicas, una amina superior es

5 auto-ciclada para formar la triamina cíclica en presencia de un catalizador adecuado a través de técnicas de transaminación. Cuando dos reactantes diferentes son sometidos a una reacción de transaminación, un resto de amina es transferido de una molécula a la otra. Cuando una molécula es auto-ciclada reaccionado consigo misma, hay una transposición de un grupo amino en la molécula. Esquemáticamente, la reacción se puede considerar que provoca que uno de los restos de aminas sea separado de la molécula, permitiendo que la otra amina se una al lugar dejado libre por el grupo de amina separado.

10 Los compuestos polifuncionales usados en la reacción de transaminación de la presente invención pueden incluir una combinación de restos de aminas primarias, secundarias y terciarias, pero es deseable que al menos dos de los restos de aminas sean primarios y/o secundarios para facilitar la auto-ciclación. Los reactantes pueden incluir una combinación de uno o más de estas aminas superiores. La amina superior en muchas realizaciones es lineal o ramificada. Por ejemplo, en realizaciones ilustrativas, una clase representativa de aminas superiores lineales puede estar representada por la fórmula general de la siguiente clase de tetraaminas mostrada en la Fig. 5, en la que cada uno de  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  es independientemente como se definió con anterioridad, y cada uno de  $R^{15}$  y  $R^{16}$  es independientemente un resto monovalente según las definiciones para  $R^1$ ,  $R^5$  y  $R^6$  anteriores. En realizaciones preferidas, una tetraamina lineal tiene la fórmula mostrada en la Fig. 6, en la que cada uno de  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  es cada uno independientemente como se definió con anterioridad.

15 En una realización más preferida, una tetraamina lineal tiene la fórmula mostrada en la Fig. 7. Este compuesto es conocido como una trietilenotetraamina lineal o L-TETA.

20 En otras realizaciones ilustrativas, una clase representativa de aminas superiores ramificadas puede estar representada por la fórmula general de la siguiente clase de tetraaminas mostrada en la Fig. 8, en la que cada uno de  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  es independientemente como se definió con anterioridad, y  $R^{17}$  es un resto monovalente según las definiciones para  $R^1$ ,  $R^5$  y  $R^6$  anteriores. En realizaciones preferidas, una tetraamina ramificada tiene la fórmula mostrada en la Fig. 9, en la que cada uno de  $R^2$ ,  $R^3$  y  $R^4$  es cada uno independientemente como se definió con anterioridad.

25 En una realización más preferida, una tetraamina lineal tiene la fórmula mostrada en la Fig. 10. Este compuesto es conocido como trisaminoetilamina (TAEA). Otros ejemplos de aminas superiores incluyen pentaaminas como tetraetilenopentaamina (TEPA), pentaetilenohexaamina (PEHA) y otras etilenoaminas superiores generalmente denominadas polietilenoamina pesadas (HPA), combinaciones de estas y similares. Las aminas superiores con restos cíclicos pueden ser troceadas a una triamina cíclica como AEP y pueden ser también usadas.

30 Pueden ser usadas también mezclas de aminas superiores. Por ejemplo, un medio de reacción adecuado puede incluir una combinación de L-TETA y TAEA en la que la relación en peso de L-TETA a TAEA está en el intervalo de 1:1000 a 1000:1, preferentemente 1:50 a 50:1 o incluso 1:5 a 5:1. Aunque las clases anteriormente identificadas de aminas superiores y sus ejemplos específicos son representativos de los útiles en la práctica de la presente invención, pueden ser usadas también una o más de otras aminas superiores, incluidas las que son monómeras, oligómeras o polímeras. Como se usa en la presente memoria descriptiva, un oligómero se refiere a un compuesto que incorpora 2 a 10 residuos monómeros. Un polímero se refiere a un compuesto que incorpora 2 a 10 residuos monómeros. Un polímero se refiere a un compuesto que incorpora más de 10 residuos monómeros.

35 En un esquema de reacciones de transaminación ilustrativo, un medio de reacción que comprende uno o más reactantes de aminas superiores es auto-ciclado. Por ejemplo, L-TETA y/o TAEA pueden ser auto-ciclados para producir AEP con amoníaco como subproducto. Alternativamente, una pentaamina como TEPA puede ser auto-ciclada para producir AEP con etilendiamina (EDA) como subproducto.

40 El (o los) reactante(s) de aminas superiores usado(s) en la reacción de auto-ciclación puede ser suministrado en forma sustancialmente puro o puede estar presente con otros ingredientes, que incluyen otras aminas. Por ejemplo, una producción de un procedimiento industrial ilustrativo puede ser una mezcla que incluya una o más aminas que incluyan al menos una amina superior, deseablemente al menos una de L-TETA y/o TAEA. Esta mezcla puede incluir incluso una triamina cíclica deseada como alguna AEP. Esta mezcla puede ser usada como una mezcla de reactantes en la práctica de la invención. La mezcla de productos será enriquecida en contenido de triaminas cíclicas en relación al medio de reacción de partida.

45 Sólo como un ejemplo, una producción ilustrativa de un procedimiento industrial puede incluir etilendiamina (EDA), piperazina (PIP), dietilenotriamina (DETA), AEP, L-TETA, N-(piperazinoetil)etilendiamina (PEEDA), tetraetilenopentamina (L-TEPA) y otras. Esta mezcla puede ser tratada en la práctica de la presente invención para aumentar el contenido de AEP. Opcionalmente, pueden ser separadas una o más de las aminas de esta mezcla de partida, incluida la AEP, antes de ser sometida a la reacción de transaminación. Se proporcionan con posterioridad ejemplos de enriquecimiento del contenido de AEP de esta mezcla y otras mezclas también.

50 Pueden ser usados también precursores de aminas con funcionalidad nitrilo en las metodologías de transaminación. En el transcurso de la transaminación, los grupos nitrilos pueden reaccionar con aminas para proporcionar compuestos cíclicos, o pueden ser convertidos en iminas que pueden reaccionar con aminas para proporcionar compuestos cíclicos o pueden ser reducidos a la amina que puede ser seguidamente tratada para ciclarla a través

de transaminación. Un precursor de amina con funcionalidad nitrilo es un compuesto que comprende al menos un resto de amina y al menos un resto nitrilo, con la condición de que la suma de los grupos de amina y nitrilos es al menos 4. Una amina con funcionalidad nitrilo ilustrativa es nitrilotriacetoniitrilo. Este compuesto tiene la estructura mostrada en la Fig. 11.

5 En muchas realizaciones, la mezcla de aminas usada como material de reacción de partida para la transaminación estará en forma líquida de forma que no se necesita disolvente adicional. De hecho, en muchos casos puede ser preferido llevar a cabo la reacción deseada en ausencia de disolvente. Sin embargo, pueden ser usados uno o más disolventes si se desea. Puede ser usada una diversidad de disolventes o combinaciones de disolventes. Deseablemente, el disolvente no es excesivamente reactivo con el (o los) reactante(s) de amida(s) o producto(s) de traimina(s) cíclica(S) y no se descompone excesivamente bajo las condiciones de la reacción. Algunos ejemplos de disolventes que podrían ser usados incluyen hidrocarburos saturados como pentano, hexano, octano, nonano, decano o similares; hidrocarburos aromáticos como tolueno, benceno, xileno, éter, combinaciones de éstos y similares. Los alcoholes son deseablemente evitados, ya que muchos de estos son capaces de reaccionar con los reactantes y/o productos de aminas. Si está presente, la cantidad de disolvente usado puede variar dentro de un amplio intervalo. En un caso típico, el disolvente puede constituir de 5 a 98 por ciento en peso, deseablemente de 10 a 80 por ciento en peso de la mezcla. Opcionalmente, cuando se usa disolvente, el medio de reacción puede ser diluido para favorecer reacciones intramoleculares y, por tanto una ciclación con relación a las interacciones intermoleculares.

20 Puede ser usada una diversidad de catalizadores que comprenden al menos uno de Ni y Re en la práctica de la presente invención para la transaminación. Los catalizadores pueden ser ácidos, alcalinos, neutro o puede ser usada una combinación de diferentes catalizadores. Las clases representativas de catalizadores son metales, aleaciones, composiciones intermetálicas o moléculas (como óxidos, nitruros, fosfatos, silicatos y similares) o combinaciones de uno o más metales de transición que incluyen las series de lantánidos y/o actínidos. Una amplia diversidad de catalizadores aplicadas a la química de las aminas se describen en las patentes de EE.UU. nº 6.534.441, 5.256.786, 5.073.635, 4.983.735, 5.030.740, 4.797.931, 5.222.599, 4.906.782, 4.922.024, 4.806.517, 25 4.584.405, 4.552.961, 5.455.352, 5.248.827 y 4.602.091. Véanse también las patentes rusas 226188 y 2186761. El (o los) catalizador(es) puede(n) estar presente(s) como metales, aleaciones, mezclas, composiciones intermetálicas, como compuestos como óxidos, hidróxidos, sales, alcóxidos, silicatos, fosfatos, como complejos o similares.

30 En una realización preferida, el catalizador incorpora uno o más catalizadores de hidrogenación y/o deshidrogenación. La hidrogenación se refiere generalmente a una reacción química que implica la adición de hidrógeno y el procedimiento es usado a menudo para reducir materiales orgánicos saturados. La reacción inversa en la que el hidrógeno es retirado de una molécula orgánica se denomina deshidrogenación. El uso de catalizadores de hidrogenación y/o deshidrogenación, se ha encontrado que es útil para las transaminación y aminación reductora en la práctica de la presente invención.

35 Es conocida una amplia diversidad de catalizadores de hidrogenación/deshidrogenación. Los metales del grupo del platino, particularmente platino, paladio, rodio y rutenio forman catalizadores de hidrogenación/deshidrogenación altamente activos. Esto se conocen que funcionan a temperaturas inferiores y presiones de H<sub>2</sub> inferiores. Los catalizadores de metales no preciosos, especialmente los basados en níquel (como níquel-Raney y níquel de Urushibara) han sido desarrollados también como alternativas económicas. Otros catalizadores de hidrogenación/deshidrogenación pueden incorporar hierro, cobre, cromo, molibdeno, cobalto, osmio, iridio y/o similares.

45 En realizaciones particularmente preferidas, el material catalizador incorpora ingredientes catalíticos de hidrogenación/deshidrogenación que comprenden níquel y renio. La relación en peso de níquel a renio puede variar dentro de un amplio intervalo. Por ejemplo, la relación en peso de níquel a renio puede estar en el intervalo de 1:1.000 a 1.000:1, preferentemente 1:100 a 100:1, más preferentemente 1:50 a 50:1. Incluso más deseablemente, la relación en peso de níquel a renio está dentro de estos intervalos, con la condición de que la relación en peso es también mayor que 1:1. En realizaciones ilustrativas, sería adecuado usar una relación en peso de 3:1 a 10:1. En realizaciones preferidas en las que un catalizador heterogéneo incorpora níquel y renio, un soporte útil son partículas de alúmina-silicato. Estos catalizadores y métodos para preparar estos catalizadores heterogéneos en estos soportes se describen adicionalmente en la patente de EE.UU. nº 6.534.441. Estos catalizadores se describen adicionalmente en la solicitud de patente provisional de EE.UU. en trámite de asignación que tiene el número de casillero de representante 66049 (DOW0015/P1 titulada "composiciones de catalizadores con bajo contenido de metal, soportados en alúmina y procedimiento de aminación" de Steven W. King et al. y presentada de forma concurrente con la presente solicitud. Se describen también catalizadores adecuados adicionales en la solicitud de patente provisional de EE.UU. en trámite de asignación que tiene el número de casillero de representante 67688 (DOW0016/P1) titulada "composiciones de catalizadores con bajo contenido de metales, que incluyen óxido de metal mixto ácido como soporte" por Steven W. King et al. también presentada concurrentemente con la presente solicitud.

60 Se describen también catalizadores adicionales adecuados en la práctica de la invención en la solicitud de patente provisional de EE.UU. en trámite de asignación titulada "catalizadores de cobalto para conversión de aminas", que lleva el nº de casillero de representante 66409 (DOW0015P1) de Steven W. King et al., presentada concurrentemente con la presente solicitud.

Los catalizadores pueden ser heterogéneos, homogéneos o se puede usar una combinación de estos. Los catalizadores homogéneos se disuelven en el medio de reacción. Catalizadores homogéneos ilustrativos incluyen el compuesto basado en rodio conocido como catalizador de Wilkinson y el catalizador de Crabtree basado en iridio. Los catalizadores heterogéneos son sólidos que se provoca que entren en contacto con el medio de reacción, que puede ser líquido, gas u otra forma fluida.

Son preferidos los catalizadores heterogéneos. A menudo, los catalizadores heterogéneo comprenden uno o más materiales catalíticos soportados en un sustrato adecuado. El sustrato puede ser usado en diversas formas o combinaciones como, por ejemplo, polvo, partícula, sedimento, gránulo, extruido, fibra, corteza, panal de abeja, placa o similar. Las partículas pueden ser de forma regular, irregular, dendrítica, exenta de dendritas o similares. Los soportes preferidos son en forma de partículas de naturaleza o polvos.

El soporte en forma de partículas puede tener una estructura denominada de hospedado/hospedante que puede ser preparada adsorbiendo o adhiriendo partículas nanoporosas finas (menos de 100 micrómetros, preferentemente menos de 50 micrómetros y lo más preferentemente menos de 10 micrómetros de tamaño en partículas más gruesas (mayores que malla 30). Las partículas más pequeñas se denominan hospedadas, mientras que las partículas grandes que la soportan se denominan hospedantes. Esta estructura compuesta de partícula pequeña soportada en partícula más grande proporciona un área superficial exterior total muy elevada mientras retiene las características deseables de paso de gases, es decir, una baja caída de presión, de una partícula más gruesa. Además, al usar partículas más pequeñas en la construcción de estas partículas compuestas, se pueden usar partículas más gruesas que son económicas. Por tanto, pueden ser preparadas partículas de catalizador altamente activo ya que el conjunto del volumen del lecho catalítico puede ser tomado por partículas más gruesas subyacentes económicas.

El material catalizador puede ser incorporado en las partículas hospedadas y/o hospedantes. A menudo, el material catalítico es incorporado principalmente en el material hospedado antes o después de que se forme el material compuesto hospedado/hospedante. Se describen adicionalmente estructuras y métodos de hospedados/hospedantes para preparar estas y se describen adicionalmente en la publicación de EE.UU. nº 2005/0095189A1.

Preferentemente, el catalizador y/o la composición catalítica soportada es calcinado antes de ser usado. Generalmente, la calcinación se produce en aire o una atmósfera como una basada en nitrógeno, argón, dióxido de carbono, combinaciones de estos y similares. La calcinación se puede producir a una diversidad de temperaturas elevadas, como temperaturas hasta 1.000°C, preferentemente de 200° a 800°C.

Una amplia diversidad de materiales puede servir como soportes adecuados en la práctica de la presente invención. Ejemplos representativos incluyen materiales carbonáceos, materiales silíceos (como sílice), compuestos metálicos como óxidos metálicos, combinaciones de estos y similares. Óxidos metálicos representativos incluyen óxidos de uno o más de magnesio, aluminio, titanio, vanadio, cromo, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, galio, germanio, estroncio, itrio, circonio, niobio, molibdeno, tecnecio, rutenio, rodio, paladio, plata, cadmio, indio, hierro, estaño, antimonio, bario, lantano, hafnio, talio, wolframio, renio, osmio, iridio y platino.

Ejemplos de sustancias carbonáceas incluyen carbono activado y grafito. Las partículas de carbono activado adecuadas puede ser derivadas de una diversidad de fuente(s) que incluyen carbón, coco, alquitrán, cualesquiera carbón (es) activado(s) de cualquier fuente(s), combinaciones de al menos dos de éstos y/o similares.

El material catalítico puede ser incorporado en el sistema catalítico heterogéneo mediante una diversidad de formas. En algunos casos, se proporciona primero un precursor catalítico sobre el soporte y seguidamente el precursor puede ser convertido en el propio catalizador con posterioridad. Son bien conocidos ejemplos de procedimientos en la industria e incluyen solución, impregnación, precipitación, depósito de vapor como técnicas de PVD o CVD y similares.

La cantidad de catalizador usado en la formación de una triamina cíclica usando estrategias de aminación reductora es cualquier cantidad que sea eficaz para producir la triamina cíclica deseada. Para condiciones discontinuas, la cantidad de catalizador puede estar en el intervalo de 0,1 a 20 por ciento en peso, preferentemente 1 a 15 por ciento en peso de catalizador por cien partes en peso de reactante(s) que va(n) a ser ciclado(s) para formar la triamina deseada. En un procedimiento continuo, una estrategia típica puede implicar provocar un flujo de reactantes que entre en contacto con un lecho de partículas catalíticas de catalizadores heterogéneos. En este caso, la velocidad espacial (habitualmente expresada en unidades de g/mol (kg de catalizador/h) puede ser ajustada para equilibrar factores como la producción y selectividad.

Cuando se calcula el porcentaje en peso de catalizador para procedimientos discontinuos o continuos, solo se usa la cantidad real de sustancia catalítica activa para determinar el porcentaje en peso de catalizador. Por ejemplo, en un ejemplo de realización, se pueden usar 100 partes en peso de partículas de catalizador heterogéneo para tratar una mezcla que contiene 91 partes en peso de L-TETA y 9 partes en peso de TAEA. Pueden estar presentes o no otras aminas en la mezcla. La cantidad total de reactantes es 100 partes en peso. Las partículas de catalizador heterogéneo pueden incluir 5 partes en peso de Ni y 1 parte en peso de Re como metales para un total de 6 partes

en peso de catalizador. En este caso, el reactor discontinuo incluiría 6 partes en peso del catalizador por 100 partes en peso de los reactantes. Para los fines de la presente invención, si el catalizador está presente como una molécula, como un óxido o similar, solamente se usa el peso de constituyente de catalizador metálico activo para determinar el porcentaje en peso.

5 La mezcla de reactantes para la transaminación puede incluir opcionalmente hidrógeno. Cuando se usa hidrógeno, el nivel de hidrógeno puede ser ajustado para favorecer el cierre del anillo. Generalmente, una concentración inferior de hidrógeno favorece el cierre del anillo. Sería adecuado de 0 a 50 por ciento en moles, deseablemente de 0,1 a 25% en moles de hidrógeno por mol de reactantes. La mezcla de reactantes para la transaminación puede incluir opcionalmente amoníaco. El amoníaco puede ayudar a suprimir la producción de subproductos no deseados. El amoníaco puede ser un reactante en la transaminación. Sería adecuado de 0 a aproximadamente 100 por ciento en moles, deseablemente de 1 a 25 por ciento en moles de amoníaco por mol de reactantes. Además de la(s) amina(s) reactante(s) deseada(s) la mezcla de reacción puede incluir opcionalmente una o más aminas adicionales. Si estas no son reactivas de forma que se produzca la triamina cíclica deseada, estas aminas no se consideran aminas en lo sucesivo. Estas otras aminas están presentes como una materia práctica, por ejemplo, cuando la alimentación usada en los procedimientos de la invención es obtenida como la producción de un procedimiento industrial. La presente invención puede ser usada para tratar esta producción para aumentar el contenido de triamina cíclica. La producción puede ser usada como tal en una alimentación en la presente invención o puede ser tratada en primer lugar, en la medida deseada con el fin de separar uno o más constituyentes antes del enriquecimiento.

20 Por ejemplo, una producción de un procedimiento industrial puede ser una mezcla que incluya una o más aminas que incluyan al menos una tetramina, deseablemente al menos una de L-TETA y TAEA si se usan técnicas de transaminación. Esta mezcla puede incluir incluso una triamina cíclica deseada como alguna AEP. Esta mezcla puede ser usada como una mezcla de reactantes en la práctica de la invención para enriquecer el contenido de triaminas cíclicas. Solo como un ejemplo, una producción ilustrativa de un procedimiento industrial puede incluir etilendiamina (EDA), piperazina (PIP), dietilenotriamina (DETA), AEP, L-TETA, N-(piperazinoetil)etilendiamina (PEEDA), tetraetilenopentamina (L-TEPA) y otros. Esta mezcla puede ser tratada en la práctica de la invención para aumentar el contenido de AEP. Opcionalmente, pueden ser preparadas una o más de las aminas como una mezcla de partida, que incluye la AEP, antes de ser sometida a la reacción de transaminación. Ejemplos de enriquecimiento del contenido de AEP de esta mezcla y otras mezclas en el contexto de una aminación tanto por transaminación como reductora se proporcionan a continuación. Algunos de los constituyentes de aminas de esta mezcla pueden reaccionar para preparar aminas superiores. Estas aminas superiores pueden cerrar el anillo para producir una triamina cíclica como AEP y un subproducto como amoníaco o una amina.

30 La mezcla de reacción para la aminación reductora puede ser puesta en contacto con catalizador a cualquier temperatura (s) adecuada(s) que favorezca la reacción de cierre del anillo para producir la triamina cíclica deseada. Normalmente, la temperatura es mantenida por debajo de 350°C, preferentemente por debajo de 300°C. Las temperaturas preferidas están en el intervalo de 160°C a 200°C para la aminación reductora. Por debajo de los intervalos de temperaturas preferidas, la conversión en triamina cíclica puede ser demasiado lenta para que sea práctica para una producción a escala comercial. Por encima de los intervalos de temperaturas preferidos, la selectividad puede ser reducida debido a un grado excesivo que aumenta la producción de subproductos. En algunos casos, estos subproductos pueden tener valor comercial y, como consecuencia, pueden ser deseables. En otros casos, los subproductos constituyen impurezas como materia práctica.

40 Análogamente, la mezcla de reacción para la aminación reductora se puede poner en contacto con catalizador a cualquier presión(es) adecuada(s) que favorezca(n) la reacción de ciclación para producir la triamina cíclica deseada. Preferentemente, la presión es suficiente para mantener el contenido del reactor en un estado líquido a medida que se produce la reacción. En muchos casos, la presión variará a medida que avanza la reacción. La producción de amoníaco provoca que la presión generalmente aumente a medida que avanza la reacción. El amoníaco y/o otros productos que aumenten la presión pueden ser separados del reactor con el fin de mantener la presión por debajo de un umbral deseado. Normalmente, la presión está en el intervalo de 0 bares a 344,83 bares, preferentemente 0,69 bares a 206,90 bares, más preferentemente 6,90 bares a 69,96 bares. Para la transaminación, se prefieren presiones en el intervalo de 27,6 a 55,2 bares.

50 En un modo de práctica, los precursores pueden ser convertidos en materiales de partida adecuados, que son seguidamente convertidos en triaminas cíclicas a través de reacciones de transaminación y/o aminación reductora. Según una propuesta, una amina o una mezcla de aminas puede ser alcoxilada para formar los materiales de partida. Por ejemplo, una corriente que contiene EDA y DETA puede ser etoxilada para proporcionar una mezcla que incluya DiHEED simétrica y/o asimétrica y hidroxietil-DETA lineal y/o ramificada. Estos intermedios de productos pueden ser convertidos en triaminas cíclicas como se describe en la presente memoria descriptiva usando técnicas de transaminación.

Las siguientes solicitudes en trámite de asignación presentadas de forma concurrente con el presente documento describen tecnología relativa a catalizadores, aminación reductora y/o transaminación. Cada uno es incorporada a la presente memoria descriptiva como referencia en su respectiva totalidad para todos los fines.

60 1. Número de casillero de representante 66049 (DOW0015/P1) titulada "composiciones catalíticas de bajo contenido

de metales, soportadas en alúmina y procedimiento de aminación” de Stephen W. King et al.

2. Número de casillero de representante 67688 (DOW0016/P1) titulada “composiciones catalíticas de bajo contenido de metales que incluyen óxido metálico mixto ácido como soporte” de Stephen W. King et al.

5 3. Número de casillero de representante 67687 (DOW0018P1) titulada “Un procedimiento para fabricar selectivamente dietilenotriamina (DETA) u otras etilenaminas deseables a través de la transaminación continua de etilendiamina (EDA) y otras etilenaminas sobre un sistema catalítico heterogéneo” de Ronald Gary Cook et al.

4. Número de casillero de representante 67691 (DOW0019P1) titulada “métodos para preparar etanolamina(s) y etilenamina(s) a partir de óxido de etileno y amoníaco y métodos relacionados” de David Do et al.

10 5. de casillero de representante 67686 (DOW0021P1) titulada “método de fabricación de etilenaminas” de David M. Petraitis et al.

La presente invención se describirá adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos ilustrativos.

### Ejemplo 1

15 Se preparó un catalizador mediante una técnica de humedecimiento incipiente usando dos impregnaciones. Se preparó una solución de 107,6 gramos de nitrato- hexahidrato de níquel (Aldrich n°. 244074; cristal, 98%) y 8,26 gramos de perrenato de amonio (Molymet) en 318 ml de agua desionizada. La solución se calentó a 70°C. Se añadieron 193 ml a 297,0 gramos de un portador de alúmina/sílice previamente secado ( $Al_2O_3/SiO_2$ , 80:20, extruído 0,158 cm, SA = 153 m<sup>2</sup>/g) seguido de calcinación aire a 340°C durante 2 horas. Siguió una segunda impregnación usando la solución restante (188 ml) mediante calcinación a 340°C durante 3 horas. El catalizador se redujo a 340°C en flujo de hidrógeno a un caudal de ~ 1600 cm<sup>3</sup>/min durante tres horas. A continuación de la reducción, el catalizador se dejó enfriar a temperatura ambiente y fue pasivado usando oxígeno al 1% en nitrógeno para permitir el manejo en aire. El rendimiento final fue de 325,5 gramos de catalizador con una composición nominal de 6,8% p de níquel y 1,8% p de renio sobre alúmina-sílice.

25 El catalizador se usó para convertir L-TETA en AEP. La TETA fue suministrada en una mezcla de reacción que incluía otras aminas de la Tabla A. Se realizaron 7 experimentos a respectivas temperaturas diferentes que variaban en el intervalo de 120°C a 155 °C. Cada reacción tuvo lugar sobre 295 gramos de catalizador anteriormente descritos introducidos en un tubo de acero inoxidable de 219 cm con un diámetro interno y de 1,75 cm. Se realizó un desplazamiento de la temperatura de 120-155°C con una velocidad de alimentación de amina de 500~1.000 gmol/h/kg/cat y un flujo de H<sub>2</sub> de 9-10 slph (aproximadamente 10 x de hidrógeno necesario para saturar la alimentación). Todos los ensayos se hicieron a 55,17 bares. El producto líquido se recogió en un receptor, el amoníaco se desechó y la mezcla de productos se analizó mediante cromatografía gaseosa de capilaridad.

Tabla A

	Temp, °C:	120	135	144	154	155	150	145
Resultados de GC, % p								
Experimento n°	Alimentación	1	2	3	4	5	6	7
EDA	0	0,2107	0,5494	0,9096	1,8311	1,7375	1,3635	0,8512
Piperazina	0,008	0,0412	0,2568	1,8161	5,5513	5,2866	3,3932	1,6659
DETA	4,1921	4,2671	4,2836	4,3508	3,6426	3,6183	4,2096	4,3645
AEP	11,0877	12,2184	13,5185	20,3779	34,3297	33,3863	26,3092	19,5101
L-TETA	71,8928	71,1804	69,1141	54,6221	26,891	27,545	42,3373	55,7212
PEEDEA	1,0527	1,1101	1,3597	2,8451	7,7807	7,4208	0,043	0,0159
L-TEPA	7,9535	7,9258	8,098	8,296	6,8927	6,816	8,0667	8,1914
Otras aminas	3,81	3,05	2,82	6,79	3,09	14,19	14,28	9,68

35 Como muestra la Tabla, la conversión de L-TETA produce una cantidad significativa de AEP en la mezcla de productos resultante. A medida que aumentan los niveles de conversión la AEP y otros materiales se convierten en etilenaminas superiores.

**Ejemplo 2**

Se evaluarán también diversos materiales en un modo discontinuo como se expone en este ejemplo y siguientes, salvo que expresamente se indique otra cosa. Las reacciones se realizaron en un autoclave 316ss a presión elevada de 2 l (Autoclave Engineers) equipado con un agitador magnético, un tubo de goteo para toma de muestras y un canasto para el catalizador. Se introdujo el catalizador del ejemplo 1 en el canasto para catalizador y se activó durante una noche con un flujo de hidrógeno a 180°C. El autoclave se enfrió a temperatura ambiente y se introdujeron los reactantes líquidos mediante presión, seguidos de amoníaco (opcional), teniendo cuidado de no admitir aire. El autoclave se llevó a la presión de funcionamiento con hidrógeno y se calentó a la temperatura de funcionamiento con agitación. La presión se ajustó durante el experimento, si fue necesario, extrayendo o añadiendo hidrógeno al autoclave. Las muestras se tomaron por horas a través del tubo de goteo y se analizaron mediante GC. Antes del análisis se desechó amoníaco (si estaba presente).

La tabla 1 muestra los resultados de hacer reaccionar 900 gramos de EDEA con 100 gramos de un catalizador de Ni/Re a 160°C y una presión inicial de hidrógeno de 6,90 bares. La presión del reactor durante el experimento fue de 11,72 a 50,34 bares. Como se puede observar a partir de la Tabla, la AEP aumenta con la conversión de EDEA, pero representa todavía solo una pequeña parte (<5 por ciento) de la mezcla de productos incluso a una conversión elevada de EDA. No obstante, la cantidad de AEP en la mezcla de productos fue enriquecida en casi 300% con relación a la mezcla de reactantes. A una escala industrial, dependiendo del tamaño de la unidad comercial, esto puede dar lugar a una cantidad significativa de kilogramos extra de AEP sobre una base anual.

Tabla 1

20 Catalizador: Ni/Re (6,8/1,8% p) sobre alúmina/sílice 80:20

Experimento nº	1	2	3	4	5
Tiempo, h	2	3	4	5	6
Temp. °C	160	159	162	162	162

## Resultados de GC

EDA	73,92	65,14	57,61	50,68	45,20
PIP	8,03	11,14	14,07	17,29	19,56
DETA	13,39	16,79	19,31	20,68	21,33
AEP	1,16	2,03	2,88	3,78	4,63
I-TETA	1,52	2,27	3,03	3,63	4,14
PEEDA	0,20	0,35	0,51	0,74	1,06
I-TEPA	0,26	0,47	0,63	0,85	1,04
otros	1,53	1,81	1,98	2,35	2,82
~EDA					
Conversión, %	29,41	38,79	46,63	53,65	59,05
% en producto (libre de EDA)					
PIP	30,79	31,96	33,19	35,06	35,74
DETA	51,35	48,18	45,55	41,93	38,93
AEP	4,44	5,82	6,78	7,67	8,82
I-TETA	5,84	6,52	7,14	7,36	7,55
Otras aminas	7,59	7,53	7,34	7,98	8,96
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

**Ejemplo 3**

5 La Tabla 2 proporciona los resultados de hacer reaccionar 844 gramos de EDA con 100 gramos de un catalizador comercial de níquel sobre sílice/alúmina a 145-158°C y una presión inicial de hidrógeno de 16,62 bares pero usando por lo demás los procedimientos del ejemplo 2. La presión del reactor durante el experimento fue de 55,17 a 78,27 bares. Como se puede observar a partir de la tabla, la AEP aumenta con la conversión de EDA. Estas condiciones produjeron menos AEP a una conversión dada de EDA que las de la Tabla 1 anterior.

Tabla 2

Catalizador: Sud-Chemie C46-7-03, 50% de Ni sobre sílice/alúmina

Experimento nº	1	2	3	4	5	6
Tiempo, h	1	2	3	4	5	6
Temp. °C	156	152	154	145	147	158
Resultados de GC						
EDA	91,91	80,96	77,02	70,97	63,51	54,66
PIP	0,29	1,27	1,93	3,20	5,46	9,09
DETA	7,24	15,34	17,67	20,67	23,47	25,10
AEP	0,01	0,07	0,11	0,21	0,49	1,07
I-TETA	0,40	1,72	2,34	3,45	4,82	6,37
PEEDA	0,01	0,02	0,03	0,07	0,17	0,44
I-TEPA	0,09	0,53	0,76	1,20	1,62	2,30
Otras aminas	0,06	0,10	0,13	0,22	0,46	0,98
~ Conversión de EDA, %	9,46	21,84	26,20	32,80	40,75	49,87
% en producto (exento de EDA)						
PIP	3,53	6,65	8,38	11,01	14,97	20,05
DETA	89,46	80,57	76,91	71,22	64,33	55,37
AEP	0,10	0,35	0,48	0,73	1,34	2,36
I-TETA	4,97	9,03	10,20	11,88	13,20	14,04
Otras aminas	1,93	3,38	4,03	5,16	6,17	8,18
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

10 **Ejemplo 4**

15 La Tabla 3 proporciona los resultados de hacer reaccionar 740 gramos de EDA con 100 gramos de un catalizador comercial de níquel sobre sílice a 160-185°C y una presión inicial de hidrógeno de 16,28 bares pero usando por lo demás los procedimientos del ejemplo 2. La presión del reactor durante el experimento fue de 66,21 a 147,59 bares. Como se puede observar a partir de la Tabla, la AEP aumenta con la conversión de EDA. Estas condiciones produjeron más AEP a una conversión dada de EDA que en la Tabla 2, pero menor que las condiciones del procedimiento para la Tabla 1.

Tabla 3

Catalizador: Engelhard Ni - 5256E 57% de Ni sobre sílice extruído de 0,32 cm

Experimento nº	1	2	3	4	5	6	7
Tiempo, h	1	2	3	4	5	6	7
Temp. °C	166	160	173	175	181	180	184
Resultados de GC							
EDA	70,80	71,44	69,09	68,10	66,56	63,90	59,64
PIP	5,74	5,72	6,19	6,73	7,35	8,50	9,91
DETA	16,56	15,83	17,85	18,07	17,89	18,70	20,77
AEP	0,98	0,93	1,08	1,21	1,29	1,56	2,03
I-TETA	3,16	3,20	3,45	3,53	3,78	4,01	4,45
PEEDA	0,50	0,57	0,53	0,57	0,72	0,80	0,84
I-TEPA	1,02	1,31	1,10	1,04	1,38	1,36	1,25
Otras aminas	1,24	1,00	0,71	0,75	1,04	1,17	1,11
~ Conversión de EDA, %	32,82	32,19	34,73	35,78	37,40	40,18	44,62
% en producto (libre de EDA)							
PIP	19,65	20,04	20,04	21,09	21,98	23,54	24,55
DETA	56,74	55,41	57,74	56,65	53,48	51,80	51,47
AEP	3,36	3,27	3,49	3,79	3,85	4,33	5,04
I-TETA	10,81	11,19	11,17	11,07	11,32	11,10	11,03
Otras aminas	9,43	10,10	7,57	7,39	9,38	9,22	7,92

## 5 Ejemplo 5

La Tabla 4 proporciona los resultados de hacer reaccionar 800 gramos de EDA con 100 gramos de un catalizador comercial de níquel sobre sílice a 179-180°C y una presión inicial de hidrógeno de 2,76 bares pero usando por lo demás los procedimientos del ejemplo 2. La presión del reactor durante el experimento fue de 44,83 a 68,97 bares. Como se puede observar a partir de la Tabla, la AEP aumenta con la conversión de EDA. La comparación de estos resultados con la Tabla 3 que usa el mismo catalizador muestra que estas condiciones a una concentración inicial de hidrógeno inferior produjeron más AEP a una conversión dada de EDA que las condiciones del procedimiento para la Tabla 3.

Tabla 4

Catalizador: Engelhard Ni-5256E con 57% de Ni sobre sílice 0,32 cm de extruído

Experimento nº	1	2	3	4
Tiempo, h	2	3	4	5
Temp. °C	179	180	180	180

## Resultados de GC

EDA	64,78	49,98	38,25	34,26
PIP	21,21	18,39	23,26	24,92
DETA	13,14	17,03	19,68	17,99
AEP	2,64	4,82	7,04	7,88
I-TETA	1,92	2,91	3,68	3,55
PEEDA	0,86	1,38	1,88	2,50
I-TEPA	0,53	0,76	0,62	0,82
Otras aminas	3,92	4,73	5,60	8,08

~ Conversión, EDA%	38,87	54,05	65,54	69,20
--------------------	-------	-------	-------	-------

## % en producto (libre de EDA)

PIP	34,67	36,78	37,67	37,91
DETA	37,32	34,04	31,87	27,36
AEP	7,50	9,64	11,40	11,98
I-TETA	5,46	5,82	5,96	5,40

5 Los datos en las Tablas 1 a 4 muestran que la conversión de EDA en AEP es comprometedor, incluso cuando se usa un catalizador preferido y se ponen en práctica los principios de la presente invención. Se cree que un factor que contribuye a esta dificultad es que gran parte de la EDTA inicialmente presente y/o formada como un producto de la reacción se convierte en PIP, haciendo que la reacción adicional sea difícil. Esta hipótesis se consideró en el siguiente ejemplo, en el que la alimentación incluye más de DETA desde el principio. El Ejemplo muestra que partiendo de una amina superior que la EDA no se simplifica necesariamente la vía hacia AEP.

10 **Ejemplo 6**

15 La Tabla 5 proporciona los resultados de hacer reaccionar 802 gramos de un EDA/DETA mixto con 100 gramos de una catalizador de Ni/Re sobre alúmina/sílice (80:20) a 150-155°C a una presión de hidrógeno inicial de 10,34 bares pero usando por los demás los procedimientos del ejemplo 2. La presión del reactor durante el experimento de 14,83 a 46,21 bares. Como se puede observar a partir de la Tabla la AEP aumenta con la conversión de EDA. La comparación de estos resultados con las tablas 1-4 anteriores muestra que esta alimentación no produce un aumento significativo en AEP en la mezcla final de productos.

Tabla 5

Catalizador: Ni/Re (6,8/1,8% p) sobre alúmina/sílice 80:20

Experimento nº	Alimentación	1	2	3	4	5	6	7	8
Tiempo, h		1	2	3	4	5	6	7	8
Temp. °C		150	150	150	150	150	155	155	155
~ Conversión de EDA, %		14,36	15,39	23,59	30,48	35,25	39,72	46,70	52,59
Resultados de GC									
EDA	64,28	55,05	54,39	49,12	44,69	41,63	38,75	34,26	30,48
PIP	0,06	3,49	3,88	6,14	8,30	10,48	13,55	16,71	20,10
DETA	35,57	36,74	37,07	37,72	37,36	36,45	34,50	33,59	31,17
AEP	0,04	0,27	0,36	0,64	0,94	1,27	1,64	2,44	3,22
I-TETA	0,00	3,33	3,35	4,94	6,26	7,24	8,11	9,31	9,82
PEEDA	0,00	0,04	0,04	0,09	0,01	0,02	0,42	0,63	0,96
I-TEPA	0,00	0,60	0,46	0,87	1,20	1,39	1,83	2,06	2,36
Otras aminas	0,05	0,47	0,46	0,49	1,24	1,52	1,19	1,00	1,90
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

5 Los ejemplos 2 a 5 sugieren que la adición de más de DETA proporcionaría más AEP. Como se muestra en este caso, partiendo de más de DETA desde el principio no conduce a una producción significativamente mayor de AEP. Se cree que la DETA es convertida en PIP, que detiene esencialmente las reacciones adicionales como una consideración práctica. Esto muestra que el uso de aminas incluso superiores que tienen 4 o más aminas por molécula, como se describe en ejemplos adicionales, proporciona una vía mucho más eficaz para las aminas cíclicas como AEP. Se cree que estas vías adicionales son más eficaces porque se producen a través del cierre del anillo y/o mecanismos de reducción que se producen sustancialmente a través de intermedios alternativos en lugar de PIP.

### Ejemplo 7

15 La Tabla 6 proporciona los resultados de hacer reaccionar 800 gramos de alimentación etilenaminas mixtas que tiene un porcentaje elevado de TETA lineal en la mezcla, con 100 gramos de un catalizador comercial de níquel sobre sílice a 150-155°C en ausencia de hidrógeno pero usando por lo demás los procedimientos del ejemplo 2. La presión del reactor durante el experimento fue de 19,72 a 50,34 bares. Como se puede observar a partir de la tabla, la AEP aumenta con la conversión de alimentación. La comparación de estos resultados con las Tablas 1-5 muestra que esta alimentación produce una cantidad mucho más significativa de AEP en la mezcla final de productos en comparación con cuando se usa EDA o una mezcla de EDA/DETA como la alimentación

Tabla 6

Catalizador: Sud-Chemie C46-7-03, 50% de Ni sobre sílice/alúmina

Experimento nº	Alimentación	1	2	3	4	5	6
Tiempo, h		1	2	3	4	5	6
Temp. °C		153	154	155	155	155	155
~ Conversión de I-TETA, %		28,29	51,22	68,83	84,34	92,66	96,80
Resultados de GC							
EDA	0,00	0,99	1,50	1,86	1,97	1,82	1,49
PIP	0,00	1,63	2,76	4,25	6,07	7,39	8,36
DETA	0,06	1,50	1,64	1,67	1,35	0,96	0,09
AEP	0,64	13,11	24,11	31,89	38,60	41,85	43,06
I-TETA	80,97	58,06	39,49	25,24	12,68	5,94	2,59
PEEDA	3,70	6,28	8,71	10,94	13,58	15,46	16,68
I-TEPA	8,02	7,36	6,23	5,09	3,52	2,29	1,44
Otras aminas	6,61	11,07	15,54	19,06	22,23	24,29	26,30
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

**Ejemplo 8**

5 Este ejemplo usa una TETA disponible en el comercio obtenida a partir de un procedimiento EDC. La Tabla 7 muestra la composición del producto comercial y proporciona los resultados de hacer reaccionar 800 gramos de la alimentación de etilenaminas mixtas, que tiene un porcentaje elevado de TETA lineales en la mezcla, con 100 gramos de un catalizador comercial de níquel sobre sílice a 150°C y una presión de hidrógeno inicial de 2,48 bares pero usando por los demás los procedimientos del ejemplo 2. La presión del reactor durante el experimento fue de 12,83 a 42,28 bares. Como se puede observar a partir de la Tabla la AEP aumenta con la conversión de la alimentación. La comparación de estos resultados con las Tablas 1-5 muestra que esta alimentación produce una cantidad mucho más significativa de AEP en la mezcla final de productos en comparación con cuando se usa EDA o EDA/DETA como la alimentación. Sin embargo, produce una cantidad inferior de AEP en la mezcla final de productos que el procedimiento de la Tabla 6, debido a la cantidad inferior de TETA lineal en la alimentación.

Tabla 7

15 Catalizador: Sud-Chemie C46-7-03, 50% de Ni sobre sílice/alúmina

Experimento nº	Alimentación	1	2	4	5	6
Tiempo, h		1	2	4	5	6
Temp, °C		150	150	150	150	150
~ Conversión de I-TETA, %		43,52	64,52	78,14	88,92	95,57
Resultados de GC						
EDA	0,05	1,03	1,54	1,74	1,51	1,25
PIP	0,01	1,84	3,64	4,96	5,38	6,30

## ES 2 444 924 T3

DETA	0,14	1,41	1,69	1,53	1,09	0,64
AEP	0,02	12,59	22,48	28,15	28,27	29,51
TAEA	4,48	1,75	0,74	0,32	0,11	0,03
I-TETA	59,61	33,67	21,15	13,03	6,61	2,64
DAEP	12,63	12,20	12,57	12,42	10,65	9,66
PEEDA	20,48	20,63	22,58	23,58	21,30	20,60
I-TEPA	0,02	1,79	2,20	2,04	1,47	0,96
Otras aminas	2,56	13,10	11,40	12,22	23,61	28,41
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

### Ejemplo 9

5 La tabla 8 proporciona los resultados de hacer reaccionar 800 gramos de TAEA con 100 gramos de un catalizador comercial de níquel sobre sílice a 150°C en ausencia de hidrógeno pero usando por los demás los procedimientos del ejemplo 2. La presión del reactor durante el experimento fue de 14,69 a 50,34 bares. Como se puede observar a partir de la Tabla, la AEP aumenta con la conversión de TAEA. La comparación de estos resultados con las Tablas 1-7 muestra que la TAEA produce significativamente más AEP en la mezcla final de productos en comparación con cuando se usan DEA, EDA/DETA o alimentaciones que tienen un porcentaje elevado de TETA lineal como la alimentación

10 Tabla 8

Catalizador: Sud-Chemie C46-7-03, 50%de Ni sobre sílice/alúmina

Experimento nº	Alimentación	1	2	3	4	5
Tiempo, h		1	2	3	4	5
Temp, °C		150	150	150	150	150
~ Conversión de I-TETA, %		34,99	58,52	76,69	90,59	97,20
Resultados de GC						
EDA	0,00	0,04	0,06	0,13	0,13	0,13
PIP	0,00	0,24	0,50	0,87	1,22	1,55
DETA	0,12	0,67	0,73	0,67	0,42	0,21
AEP	0,01	30,49	47,66	64,01	71,38	74,91
TAEA	97,11	63,13	40,28	22,64	9,14	2,72
I-TETA	0,01	0,02	0,02	0,04	0,27	0,35
DAEP	0,03	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
PEEDA	0,03	0,10	0,23	0,46	0,74	1,09
I-TEPA	0,13	0,07	0,04	0,02	0,01	0,01
Otras aminas	2,54	5,23	10,48	11,17	16,67	19,04
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

## REIVINDICACIONES

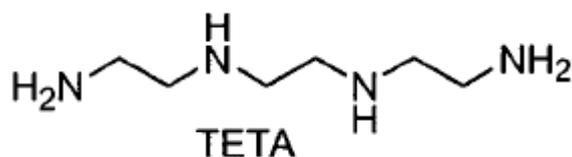
1. Un método para preparar una triamina cíclica del tipo que comprende un primer y un segundo átomos de nitrógeno de la cadena principal y un resto N-amino que cuelga de al menos uno de los átomos de nitrógeno de la cadena principal, que comprende las etapas de:

- 5 proporcionar un compuesto polifuncional que comprende al menos 4 restos de aminas y, opcionalmente, uno o más restos nitrilos;

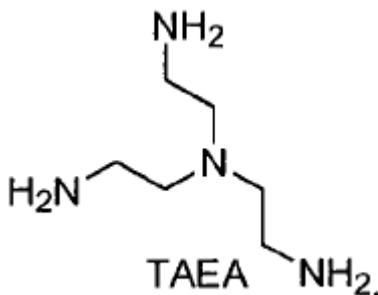
provocar el cierre del anillo del compuesto polifuncional en presencia de un catalizador que comprende al menos uno de Ni y Re bajo condiciones eficaces para provocar que el compuesto reaccione consigo mismo para formar la amina cíclica.

- 10 2. El método de la reivindicación 1, en el que el compuesto polifuncional es una tetraamina.

3. El método de la reivindicación 1, en el que el compuesto polifuncional tiene la fórmula



4. El método de la reivindicación 1, en el que el compuesto polifuncional tiene la fórmula



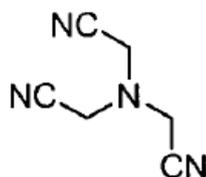
- 15 5. El método de la reivindicación 1, en el que el compuesto polifuncional comprende una o más tetraaminas.

6. El método de preparación de la reivindicación 1, en que el compuesto polifuncional comprende al menos un resto nitrilo.

7. Un método para preparar una triamina cíclica del tipo que comprende un primer y segundo átomos de nitrógeno de la cadena principal y un resto N-amino que cuelga de al menos uno de los átomos de nitrógeno de la cadena principal, que comprende las etapas de:

- 20

proporcionar un compuesto polifuncional que tiene la estructura:



Nitrilotriacetone nitrilo

25 provocar el cierre del anillo del compuesto polifuncional en presencia de un catalizador que comprende al menos uno de Ni y Re bajo condiciones eficaces para provocar que el compuesto polifuncional reaccione consigo mismo para formar la amina cíclica.

8. El método de cualquier reivindicación anterior, en que el catalizador comprende Ni, y Re.

9. El método de cualquier reivindicación anterior, en que el catalizador es heterogéneo.

10. El método de cualquier reivindicación anterior, en que la selectividad para la conversión del reactante en la triamina cíclica es de la menos 10% en peso.

- 30

11. El método de cualquier reivindicación anterior, en que la conversión del reactante es de al menos 2% en peso del compuesto polifuncional.

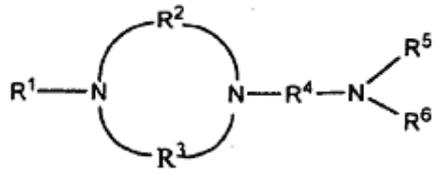


Fig. 1

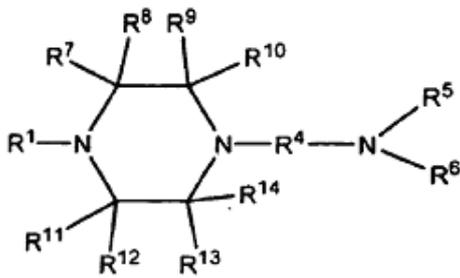


Fig. 2

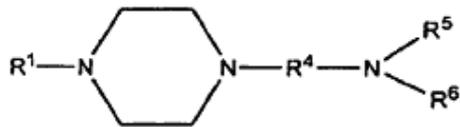


Fig. 3

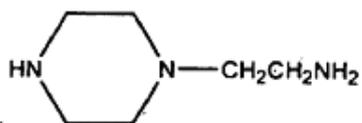


Fig. 4

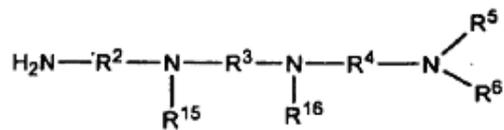


Fig. 5

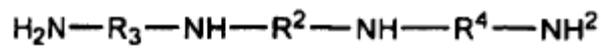


Fig. 6

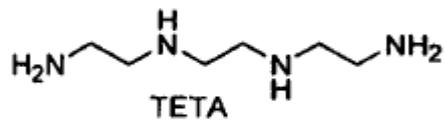


Fig. 7

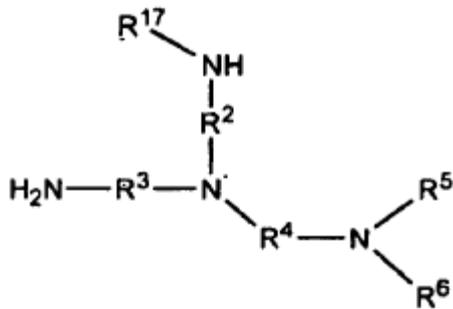


Fig. 8

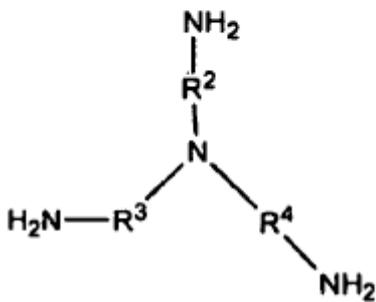


Fig. 9

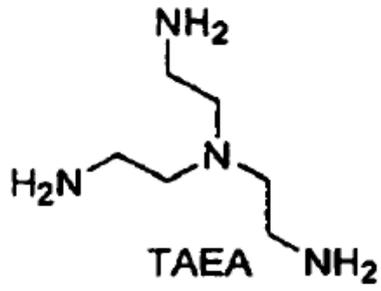


Fig. 10

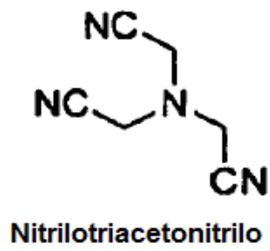


Fig. 11