

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 573 287**

51 Int. Cl.:

**C07D 295/088** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2013** **E 13724592 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016** **EP 2855442**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de una mono-N-alkil-piperazina**

30 Prioridad:

**01.06.2012 EP 12170569**

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

**07.06.2016**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**BOU CHEDID, ROLAND;  
MELDER, JOHANN-PETER;  
ABEL, ULRICH;  
DOSTALEK, ROMAN y  
STEIN, BERND**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

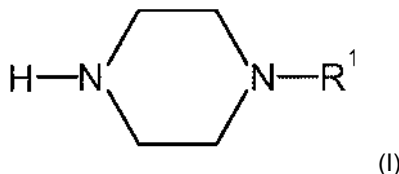
ES 2 573 287 T3

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

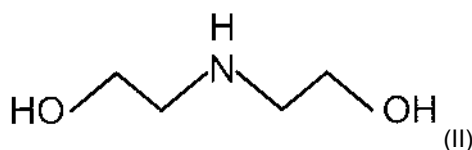
## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de una mono-*N*-alquil-piperazina

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una mono-*N*-alquil-piperazina de fórmula I



en la que R<sup>1</sup> significa alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> o 2-(2-hidroxi-etoxi)-etilo mediante reacción de dietanolamina (DEOA) de fórmula II



con una amina primaria de fórmula H<sub>2</sub>N-R<sup>1</sup> (III) en presencia de hidrógeno y un catalizador soportado que contiene metal.

Los productos del procedimiento se usan, entre otras cosas, como productos intermedios en la producción de aditivos para carburantes (documentos US 3.275.554 A; DE 21 25 039 A y DE 36 11 230 A), tensioactivos, fármacos y productos fitosanitarios, endurecedores para resinas epoxi, catalizadores para poliuretanos, productos intermedios para la preparación de compuestos de amonio cuaternario, plastificantes, inhibidores de la corrosión, resinas sintéticas, intercambiadores iónicos, coadyuvantes para materiales textiles, colorantes, aceleradores de la vulcanización y/o emulsionantes.

El documento WO 03/051508 A1 (Huntsman Petrochemical Corp.) se refiere a procedimientos para la aminación de alcoholes mediante el uso de catalizadores específicos que contienen Cu/Ni/Zr/Sn que contienen, en otra configuración, Cr en lugar de Zr (véase la página 4, líneas 10-16). Los catalizadores descritos en esta solicitud WO no contienen óxido de aluminio ni cobalto.

El documento WO 2008/006750 A1 (BASF AG) se refiere a determinados catalizadores que contienen dióxido de zirconio, cobre, níquel y cobalto dopados con Pb, Bi, Sn, Sb y/o In y a su uso en procedimientos para la preparación de una amina mediante reacción de un alcohol primario o secundario, aldehído y/o cetona con hidrógeno y amoniaco, una amina primaria o secundaria. No se enseñan soportes de óxido de aluminio.

El documento WO 2009/080507 A1 (BASF SE) se refiere a determinados catalizadores que contienen dióxido de zirconio, cobre y níquel dopados con Sn y Co y a su uso en procedimientos para la preparación de una amina mediante reacción de un alcohol primario o secundario, aldehído y/o cetona con hidrógeno y amoniaco, una amina primaria o secundaria. No se enseñan soportes de óxido de aluminio.

El documento WO 2009/080506 A1 (BASF SE) describe determinados catalizadores que contienen dióxido de zirconio, níquel y hierro dopados con Pb, Bi, Sn, Mo, Sb y/o P y a su uso en procedimientos para la preparación de una amina mediante la reacción de un alcohol primario o secundario, aldehído y/o cetona con hidrógeno y amoniaco, una amina primaria o secundaria. No se enseñan soportes de óxido de aluminio. Preferentemente, los catalizadores no contienen Cu ni Co.

El documento WO 2009/080508 A1 (BASF SE) enseña determinados catalizadores que contienen dióxido de zirconio, cobre, níquel, cobalto y hierro dopados con Pb, Bi, Sn y/o Sb y a su uso en procedimientos para la preparación de una amina mediante la reacción de un alcohol primario o secundario, aldehído y/o cetona con hidrógeno y amoniaco, una amina primaria o secundaria. No se enseñan soportes de óxido de aluminio.

El documento WO 2011/067199 A1 (BASF SE) se refiere a determinados catalizadores que contienen óxido de aluminio, cobre, níquel, cobalto y estaño y a su uso en procedimientos para la preparación de una amina a partir de un alcohol primario o secundario, aldehído y/o cetona. Se menciona de forma general la preparación de *N*-metil-piperazina a partir de DEOA y monometilamina en la página 25, líneas 20-21.

El documento WO 2011/157710 A1 (BASF SE) describe la preparación de determinadas metilaminas terciarias cíclicas, haciéndose reaccionar un aminoalcohol del grupo 1,4-aminobutanol, 1,5-aminopentanol, aminodiglicol (ADG) o aminoetil-etanolamina con metanol a temperatura elevada en presencia de un catalizador heterogéneo que contiene cobre en la fase líquida.

El documento WO 2012/049101 A1 (BASF SE) se refiere a un procedimiento para la preparación de determinadas aminas terciarias cíclicas al hacerse reaccionar un aminoalcohol del grupo 1,4-aminobutanol, 1,5-aminopentanol, aminodiglicol (ADG) o aminoetil-etanolamina, con un determinado alcohol primario o secundario a temperatura elevada en presencia de un catalizador heterogéneo que contiene cobre en la fase líquida.

- 5 El documento CN 102 101 847 A (Zhangjiagang Tianyou New Material Techn. Co., Ltd.) describe una síntesis en dos pasos para *N*-metil-*N*-(2-cloroetil)-piperazina a partir de aminodiglicol (ADG) a través de *N*-metil-piperazina como producto intermedio.

El documento CN 102 304 101 A (Shaoxing Xingxin Chem. Co., Ltd.) se refiere a la preparación simultánea de piperazina y *N*-alquilpiperazinas mediante reacción de *N*-hidroxietil-1,2-etanodiamina con alcoholes C<sub>1-7</sub> primarios en presencia de catalizadores metálicos.

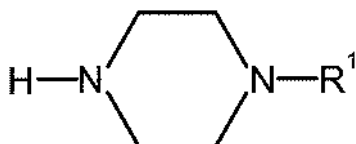
10 El documento EP 446 783 A2 (BASF AG) se refiere, entre otras cosas, a la preparación de piperazinas *N*-arilsustituidas mediante aminación de las correspondientes *N,N*-di-(2-hidroxi-*alquilo*)-*N*-aril-aminas.

El documento EP 235 651 A1 (BASF AG) enseña un procedimiento para la preparación de *N*-metil-piperazina a partir de DE-OA y metilamina en presencia de catalizadores de soporte que contienen metal, en particular catalizadores que contienen Cu.

La presente invención se basaba en el objetivo de mejorar la rentabilidad de los anteriores procedimientos para la preparación de mono-*N*-alquil-piperazinas de fórmula I y resolver una desventaja o varias desventajas del estado de la técnica. Se debían hallar condiciones que se pudiesen realizar técnicamente de forma sencilla y que permitieran llevar a cabo el procedimiento con una elevada conversión, un elevado rendimiento, rendimientos de espacio-tiempo (RET), selectividad con una estabilidad mecánica al mismo tiempo elevada del cuerpo conformado de catalizador y un menor "peligro de embalado".

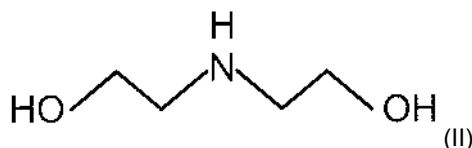
[Los rendimientos de espacio-tiempo se indican en "cantidad de producto / (volumen de catalizador • tiempo)" (kg / (l<sub>cat.</sub> • h)) y/o "cantidad de producto / (volumen de reactor • tiempo)" (kg / (l<sub>reactor</sub> • h)).

Por consiguiente, se halló un procedimiento para la preparación de una mono-*N*-alquil-piperazina de fórmula I



(I)

en la que R<sup>1</sup> significa alquilo de C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> o 2-(2-hidroxi-etoxi)-etilo mediante reacción de dietanolamina (DEOA) de fórmula II

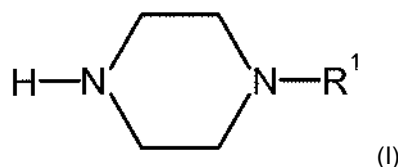


(II)

30 con una amina primaria de fórmula H<sub>2</sub>N-R<sup>1</sup> (III) en presencia de hidrógeno y un catalizador soportado que contiene metal, que está caracterizado porque la masa catalíticamente activa del catalizador antes de su reducción con hidrógeno contiene compuestos que contienen oxígeno del aluminio, cobre, níquel y cobalto y, en el intervalo del 0,2 al 5,0 % en peso, compuestos que contienen oxígeno del estaño, calculado como SnO y se lleva a cabo la reacción en la fase líquida a una presión absoluta en el intervalo de 95 a 145 bar.

35 En el caso del resto R<sup>1</sup> se trata de 2-(2-hidroxi-etoxi)-etilo alquilo C<sub>1-5</sub>, preferentemente alquilo C<sub>1-3</sub>, tal como metilo, etilo, *n*-propilo, *iso*-propilo, *n*-butilo, *iso*-butilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo, *n*-pentilo, *iso*-pentilo, *sec*-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, de forma particularmente preferente metilo, etilo y 2-(2-hidroxi-etoxi)-etilo. En el caso de la amina primaria III se trata, correspondientemente, de forma particularmente preferente de monometilamina, monoetilamina o 1-amino-2-(2-hidroxi-etoxi)-etano (aminodiglicol, ADG).

Con el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden preparar preferentemente aminas de fórmula I



en la que  $R^1$  = metilo, etilo o 2-(2-hidroxi-etoxi)-etilo.

En particular, en el procedimiento de aminación que se ha mencionado anteriormente se emplean catalizadores cuya masa catalíticamente activa antes de su reducción con hidrógeno contiene, en el intervalo

- 5 del 15 al 80 % en peso, compuestos que contienen oxígeno del aluminio, calculado como  $Al_2O_3$ , del 1 al 20 % en peso, compuestos que contienen oxígeno del cobre, calculado como  $CuO$ , del 5 al 35 % en peso, compuestos que contienen oxígeno del níquel, calculado como  $NiO$ , del 5 al 35 % en peso, compuestos que contienen oxígeno del cobalto, calculado como  $CoO$  y del 0,2 al 5,0 % en peso, compuestos que contienen oxígeno del estaño, calculado como  $SnO$ .
- 10 El procedimiento se puede llevar a cabo de forma continua o discontinua. Se prefiere una forma de proceder continua.  
  
En la forma de proceder de gas circulante se evaporan las sustancias de partida (DEOA, la amina primaria III) en una corriente de gas circulante y se suministran en forma de gas al reactor.
- 15 Los reactantes (DEOA, la amina primaria III) también se pueden evaporar como soluciones acuosas y conducirse con la corriente de gas circulante sobre el lecho de catalizador.  
  
Son reactores preferentes los reactores tubulares. Se encuentran ejemplos de reactores adecuados con corriente de gas circulante en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª Ed., Vol. B 4, páginas 199-238, "Fixed-Bed Reactors".
- 20 Como alternativa, la reacción se realiza ventajosamente en un reactor de haz de tubos o en una instalación de monobarra.  
  
En una instalación de monobarra, el reactor tubular en el que se realiza la reacción puede estar compuesto por una conexión uno detrás de otro de varios reactores tubulares individuales (por ejemplo, dos o tres). Opcionalmente, en este caso es posible, ventajosamente, una alimentación temporal de la alimentación (que contiene el DEOA y/o la amina primaria III y/o  $H_2$ ) y/o gas circulante y/o descarga del reactor de un reactor pospuesto.
- 25 La cantidad de gas circulante se encuentra, preferentemente, en el intervalo de 40 a 1500  $m^3$  (a presión normal) / [ $m^3$  de catalizador (volumen aparente) • h], en particular en el intervalo de 100 a 1000  $m^3$  (a presión normal) / [ $m^3$  de catalizador (volumen aparente) • h]. (Presión normal = 1 bar absoluto.)  
  
El gas circulante contiene, preferentemente, al menos el 10, en particular del 50 al 100, muy en particular del 80 al 100 % en volumen de hidrógeno ( $H_2$ ).
- 30 En el procedimiento de acuerdo con la invención se emplean los catalizadores preferentemente en forma de catalizadores que están compuestos solo de masa catalíticamente activa y, dado el caso, un coadyuvante de conformación (tal como, por ejemplo, grafito o ácido esteárico) en caso de que se emplee el catalizador como cuerpo conformado, es decir, que no contienen ninguna otra sustancia acompañante catalíticamente activa. En este contexto, se considera que el material de soporte óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ) pertenece a la masa catalíticamente activa.
- 35 Los catalizadores se emplean de tal manera que se introduce la masa catalíticamente activa, que se ha molido hasta dar un polvo, en el recipiente de reacción o al disponer la masa catalíticamente activa después de la molienda, la mezcla con coadyuvantes de conformado, el conformado y atemperado como cuerpo conformado de catalizador, por ejemplo, como comprimidos, bolas, anillos, extruidos (por ejemplo, barras) en el reactor.
- 40 Las indicaciones de la concentración (en % en peso) de los componentes del catalizador se refieren, a menos que se indique de otro modo, en cada caso a la masa catalíticamente activa del catalizador terminado después de su último tratamiento térmico y antes de su reducción con hidrógeno.  
  
La masa catalíticamente activa del catalizador, después de su último tratamiento térmico y antes de su reducción con hidrógeno, está definida como la suma de las masas de los constituyentes catalíticamente activos y de los
- 45 materiales de soporte de catalizador que se han mencionado anteriormente y, en esencia, contiene los siguientes constituyentes:

óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), compuestos que contienen oxígeno del cobre, níquel y cobalto y compuestos que contienen oxígeno del estaño.

La suma de los constituyentes que se han mencionado anteriormente de la masa catalíticamente activa habitualmente asciende a del 70 al 100 % en peso, preferentemente del 80 al 100 % en peso, de forma particularmente preferente del 90 al 100 % en peso, en particular > 95 % en peso, muy en particular > 98 % en peso, en particular > 99 % en peso, por ejemplo, de forma particularmente preferente al 100 % en peso.

La masa catalíticamente activa de los catalizadores de acuerdo con la invención y empleados en el procedimiento de acuerdo con la invención puede contener además uno o varios elementos (nivel de oxidación 0) o sus compuestos inorgánicos u orgánicos, seleccionados de los grupos I A a VI A y I B a VII B y VIII del sistema periódico.

Son ejemplos de tales elementos o sus compuestos:

metales de transición tales como Mn o  $\text{MnO}_2$ , W u óxidos de tungsteno, Ta u óxidos de tantalio, Nb u óxidos de niobio u oxalato de niobio, V u óxidos de vanadio o pirofosfato de vanadilo; lantánidos tales como Ce o  $\text{CeO}_2$  o Pr o  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ; óxidos de metal alcalinotérreo tales como SrO; carbonatos de metal alcalinotérreo tales como  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  y  $\text{BaCO}_3$ ; óxido de boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ).

Preferentemente, la masa catalíticamente activa de los catalizadores de acuerdo con la invención y empleados en el procedimiento de acuerdo con la invención no contiene renio, rutenio, hierro y/o zinc, en cada caso ni en forma metálica (nivel de oxidación = 0) ni en una iónica (nivel de oxidación  $\neq$  0), en particular oxidada.

Preferentemente, la masa catalíticamente activa de los catalizadores de acuerdo con la invención y empleados en el procedimiento de acuerdo con la invención no contiene plata y/o molibdeno, en cada caso ni en forma metálica (nivel de oxidación = 0) ni en una iónica (nivel de oxidación  $\neq$  0), en particular oxidada.

En una forma de realización particularmente preferente, la masa catalíticamente activa de los catalizadores de acuerdo con la invención y empleados en el procedimiento de acuerdo con la invención no contiene otro componente catalíticamente activo ni en forma elemental (nivel de oxidación = 0) ni en iónica (nivel de oxidación  $\neq$  0). En la forma de realización particularmente preferente, la masa catalíticamente activa no está dopada con otros metales o compuestos de metal. Sin embargo, preferentemente de esto quedan excluidos elementos traza acompañantes habituales procedentes de la obtención de metal de Cu, Co, Ni, Sn.

Preferentemente, la masa catalíticamente activa del catalizador no contiene compuestos que contienen oxígeno del silicio, zirconio, titanio y/o del cromo.

La masa catalíticamente activa del catalizador contiene antes de su reducción con hidrógeno, en el intervalo del 0,2 al 5,0 % en peso, en particular en el intervalo del 0,4 al 4,0 % en peso, más en particular en el intervalo del 0,6 al 3,0 % en peso, aún más en particular en el intervalo del 0,7 al 2,5 % en peso, compuestos que contienen oxígeno del estaño, calculado como  $\text{SnO}$ .

La masa catalíticamente activa del catalizador contiene antes de su reducción con hidrógeno, preferentemente en el intervalo del 5,0 al 35 % en peso, en particular en el intervalo del 10 al 30 % en peso, más en particular en el intervalo del 12 al 28 % en peso, muy particularmente del 15 al 25 % en peso, compuestos que contienen oxígeno del cobalto, calculado como  $\text{CoO}$ .

La masa catalíticamente activa del catalizador contiene antes de su reducción con hidrógeno además, preferentemente en el intervalo

del 15 al 80 % en peso, en particular del 30 al 70 % en peso, más en particular del 35 al 65 % en peso, compuestos que contienen oxígeno del aluminio, calculado como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , del 1 al 20 % en peso, en particular del 2 al 18 % en peso, más en particular del 5 al 15 % en peso, compuestos que contienen oxígeno del cobre, calculado como  $\text{CuO}$  y del 5 al 35 % en peso, en particular del 10 al 30 % en peso, más en particular del 12 al 28 % en peso, muy en particular del 15 al 25 % en peso, compuestos que contienen oxígeno del níquel, calculado como  $\text{NiO}$ .

La relación molar de níquel a cobre asciende preferentemente a más de 1, de forma particularmente preferente a más de 1,2, de forma más particularmente preferente en el intervalo de 1,8 a 8,5.

La superficie BET (ISO 9277:1995) de los catalizadores de acuerdo con la invención y empleados en el procedimiento de acuerdo con la invención se encuentra, preferentemente, en el intervalo de 30 a  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ , en particular en el intervalo de 90 a  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ , más en particular en el intervalo de 130 a  $190 \text{ m}^2/\text{g}$ , (respectivamente antes de la reducción con hidrógeno). Estos intervalos se consiguen en particular mediante temperaturas de calcinación durante la preparación del catalizador en el intervalo de 400 a  $600^\circ\text{C}$ , particularmente de 420 a  $550^\circ\text{C}$ , (véase más adelante).

Para la preparación de los catalizadores usados en el procedimiento de acuerdo con la invención son posibles distintos procedimientos. Se pueden obtener, por ejemplo, mediante peptización de mezclas en polvo de los

hidróxidos, carbonatos, óxidos y/u otras sales de los componentes con agua y posterior extrusión y atemperado (tratamiento térmico) de la masa obtenida de este modo.

Preferentemente, para la preparación de los catalizadores de acuerdo con la invención se aplican procedimientos de precipitación. Así se pueden obtener, por ejemplo, mediante una precipitación conjunta de los componentes níquel, cobalto, cobre y Sn a partir de una solución salina acuosa que contiene estos elementos mediante bases en presencia de una suspensión de un compuesto de aluminio que contiene oxígeno difícilmente soluble y posterior lavado, secado y calcinación del precipitado obtenido. Como compuestos de aluminio que contienen oxígeno difícilmente solubles se pueden usar, por ejemplo, óxido de aluminio, óxido de aluminio hidrato, fosfatos, boratos y silicatos de aluminio. Las suspensiones de los compuestos de aluminio difícilmente solubles se pueden preparar mediante la suspensión de polvos de grano fino de estos compuestos en agua con agitación vigorosa. Ventajosamente, estas suspensiones se obtienen mediante precipitación de los compuestos de aluminio difícilmente solubles a partir de soluciones acuosas de sal de aluminio mediante bases.

Preferentemente se preparan los catalizadores de acuerdo con la invención a través de una precipitación conjunta (precipitación mixta) de todos sus componentes. Para esto, de forma apropiada, una solución acuosa salina que contiene los componentes de catalizador con calor y con agitación se mezcla con una base acuosa, por ejemplo, carbonato de sodio, hidróxido de sodio, carbonato de potasio o hidróxido de potasio hasta que se haya completado la precipitación. Se puede trabajar también con bases sin metal alcalino tales como amoniaco, carbonato de amonio, hidrogenocarbonato de amonio, carbamato de amonio, oxalato de amonio, malonato de amonio, urotropina, urea, etc. El tipo de las sales usadas en general no es crítico: ya que en el caso de esta forma de proceder sobre todo es importante la solubilidad en agua de las sales, un criterio es su buena solubilidad en agua requerida para la preparación de estas soluciones salinas relativamente muy concentradas. Se considera evidente que durante la selección de las sales de los componentes individuales se seleccionen naturalmente solo sales con aquellos aniones que no conduzcan a alteraciones, ya sea porque causen precipitaciones indeseadas o porque dificulten o impidan la precipitación debido a la formación de complejos.

Los precipitados obtenidos en estas reacciones de precipitación en general químicamente no son unitarios y están compuestos, entre otras cosas, de mezclas de los óxidos, hidratos de óxido, hidróxidos, carbonatos y sales insolubles y básicas de los metales empleados. Para la capacidad de filtrado de los precipitados puede resultar favorable que se envejezcan, es decir, cuando todavía cierto tiempo después de la precipitación, dado el caso con calor o haciendo pasar aire, se deja que reposen.

Los precipitados obtenidos según estos procedimientos de precipitación se continúan procesando tal como habitualmente hasta dar los catalizadores de acuerdo con la invención. En primer lugar se lavan los precipitados. A lo largo del procedimiento de lavado y a través de la temperatura y la cantidad del agua de lavado se puede influir en el contenido de metal alcalino que se ha suministrado a través de la base (mineral) usada eventualmente como agente de precipitado. En general, mediante la prolongación del tiempo de lavado o el aumento de la temperatura del agua de lavado disminuirá el contenido en metal alcalino. Después del lavado, el producto de precipitado en general se seca a de 80 a 200 °C, preferentemente de 100 a 150 °C, y después se calcina. En general, la calcinación se lleva a cabo a temperaturas entre 300 y 800 °C, preferentemente de 400 a 600 °C, en particular de 420 a 550 °C.

Los catalizadores de acuerdo con la invención se pueden preparar también mediante impregnación de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), que está presente, por ejemplo, en forma de polvos o cuerpos conformados tales como barras, comprimidos, bolas o anillos.

El óxido de aluminio se emplea, por ejemplo, en la forma amorfa, gamma, theta y/o delta como oxohidróxido de aluminio (bohemita), preferentemente en la forma amorfa.

La producción de cuerpos de moldeo se puede realizar según los procedimientos habituales.

La impregnación se realiza asimismo según los procedimientos habituales tal como se describe, por ejemplo, en A. B. Stiles, Catalyst Manufacture - Laboratory and Commercial Preparations, Marcel Dekker, Nueva York (1983) mediante la aplicación de una solución de sal de metal respectivamente correspondiente en uno o varios pasos de impregnación, usándose como sales de metal, por ejemplo, los correspondientes nitratos, acetatos o cloruros. Después de la impregnación, la masa se seca y opcionalmente se calcina.

La impregnación se puede realizar según el denominado procedimiento de "humedad incipiente" en la que el óxido de aluminio se humedece de forma correspondiente a su capacidad de absorción de agua como máximo hasta la saturación con la solución de impregnación. Pero la impregnación se puede realizar también en una solución sobrenadante.

En procedimientos de impregnación de varios pasos es apropiado secar y, opcionalmente, calcinar entre etapas de impregnación individuales. La impregnación de varios pasos se debe aplicar de forma ventajosa en particular cuando se debe exponer el óxido de aluminio a una mayor cantidad de metal.

Para la aplicación de los componentes de metal sobre el óxido de aluminio se puede realizar la impregnación al mismo tiempo con todas las sales de metal o en un orden discrecional de las sales de metal individuales una tras otra.

5 A continuación, los catalizadores preparados mediante la impregnación se secan y preferentemente también se calcinan, por ejemplo, en los intervalos de temperaturas de calcinación que ya se han indicado anteriormente.

Después de la calcinación, el catalizador de forma apropiada se acondiciona, ya sea ajustándolo mediante molienda a un determinado tamaño de grano o al mezclarlo, después de su molienda, con coadyuvantes de conformado tales como grafito o ácido esteárico, prensando mediante una prensa hasta dar aglomerados, por ejemplo, comprimidos y atemperando. A este respecto, las temperaturas de atemperado se corresponden preferentemente con las  
10 temperaturas durante la calcinación.

Los catalizadores preparados de este modo contienen los metales catalíticamente activos en forma de una mezcla de sus compuestos que contienen oxígeno, es decir, en particular como óxidos y óxidos mixtos.

Los catalizadores preparados por ejemplo tal como se ha descrito anteriormente se almacenan como tales y dado el caso se tratan. Antes de su empleo como catalizadores habitualmente se reducen previamente. Sin embargo, se  
15 pueden emplear también sin una reducción previa, reduciéndose entonces en condiciones de aminación de hidrogenación mediante el hidrógeno presente en el reactor.

Para la reducción previa, los catalizadores se exponen, en primer lugar, a preferentemente de 150 a 200 °C a lo largo de un periodo de tiempo de, por ejemplo, 12 a 20 horas a una atmósfera de nitrógeno-hidrógeno y a continuación se tratan todavía hasta aproximadamente 24 horas a preferentemente de 200 a 400 °C en una  
20 atmósfera de hidrógeno. En esta reducción previa, una parte de los compuestos de metal que contienen oxígeno existentes en los catalizadores se reduce hasta dar los correspondientes metales, de tal manera que los mismos están presentes junto con los distintos tipos de compuestos de oxígeno en la forma activa del catalizador.

El procedimiento de acuerdo de la invención se lleva a cabo preferentemente de forma continua, estando dispuesto el catalizador preferentemente como lecho fijo en el reactor. A este respecto es posible una afluencia al lecho fijo de  
25 catalizador tanto desde arriba como desde abajo.

La amina primaria III se emplea, preferentemente, en una cantidad molar de 0,5 a 20 veces, en particular en una cantidad molar de 5 a 15 veces, más en particular en una cantidad molar de 6 a 13 veces, en particular en una cantidad molar de 7 a 10 veces, por ejemplo, en una cantidad de 8 a 10 veces, en cada caso en relación con la DEOA empleada. De forma particularmente preferente, en el caso de aminodiglicol (ADG) se emplea como amina  
30 primaria III la amina primaria en una cantidad molar de 0,5 a 2 veces, en particular de 0,6 a 1,2 veces, en cada caso en relación con la DEOA empleada.

La amina primaria III se puede emplear como solución acuosa, en particular como una solución acuosa a del 30 al 95 % en peso, por ejemplo, también una solución acuosa a del 65 al 90 % en peso. Se emplean monometilamina y monoetilamina preferentemente también sin disolvente adicional (gas comprimido, pureza en particular del 95 al  
35 100 % en peso).

El reactante DEOA se emplea preferentemente como solución acuosa, en particular como solución acuosa a del 75 al 95 % en peso, por ejemplo, como solución acuosa a del 80 al 85 % en peso.

Se prefiere una cantidad de gas de salida de 5 a 800 metros cúbicos normalizados / (metro cúbico de catalizador • h), en particular de 20 a 300 metros cúbicos normalizados / (m<sup>3</sup> de catalizador • h). [Metro cúbico  
40 normalizado = volumen recalculado para condiciones normales (20 °C, 1 bar absoluto)]. Las indicaciones del volumen del catalizador se refieren siempre al volumen aparente.

La aminación de los grupos alcohol primarios del reactante DEOA se lleva a cabo en la fase líquida. Se prefiere el procedimiento de lecho fijo en la fase líquida.

En el procedimiento de lecho fijo continuo en la fase líquida se prefiere en particular la siguiente configuración del  
45 procedimiento que tiene un efecto ventajoso, entre otras cosas, sobre el rendimiento del catalizador. Se conducen los reactantes (DEOA, amina primaria III) incluyendo hidrógeno en primer lugar a una temperatura en el intervalo de 80 a 160 °C, preferentemente de 100 a 140 °C, de forma particularmente preferente de 110 a 130 °C, sobre el catalizador y después, por ejemplo, tras de 1 a 240 min, preferentemente de 5 a 120 min, de forma particularmente preferente de 10 a 90 min, adicionalmente de forma particularmente preferente de 20 a 60 min, se aumenta la  
50 temperatura a de 180 a 220 °C, de forma preferente de 180 a 215 °C, preferentemente de 185 a 210 °C, en particular de 190 a 200 °C. Por consiguiente, por tanto, está antepuesto un procedimiento para el arranque a temperaturas menores. El producto de reacción resultante del procedimiento de arranque se puede desechar o devolverse a la reacción.

Al trabajar en la fase líquida se conducen los reactantes (DEOA, amina primaria III), preferentemente de forma  
55 simultánea, en fase líquida a presiones de 9,5 a 14,5 MPa (de 95 a 145 bar), preferentemente de 10,0 a 14,0 MPa,

5

10

15

20

25

30

35

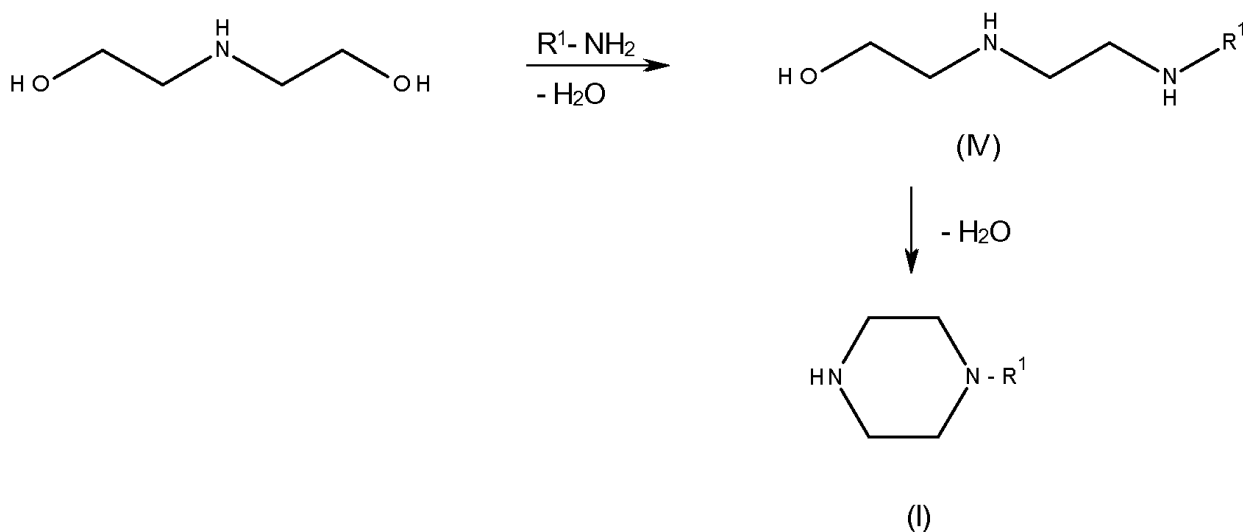
del producto de reacción de la conversión mediante destilación

- 40

45







Por ello, en particular mediante destilación

5 (v) se separan de la cola de la etapa iv, DEOA (II) que no ha reaccionado dado el caso presente y/o alquilaminoetiletanolamina dado el caso presente como producto secundario con la Fórmula IV, a través de la cabeza y se devuelven a la reacción.

La amina primaria III separada en la etapa i con una pureza del 90 al 99,9 % en peso, en particular del 95 a 99,9 % en peso, se devuelve preferentemente a la reacción, excluyéndose más preferentemente una parte de la amina III separada, en particular del 1 al 30 % en peso de la amina separada III, más en particular del 5 al 25 % en peso de la amina separada III.

Un tratamiento del producto de la reacción de aminodiglicol (ADG), es decir  $\text{R}^1 = 2\text{-(2-hidroxi-etoxi)-etilo}$ , con DEOA está configurado preferentemente del siguiente modo:

del producto de reacción de la conversión mediante destilación

15 (i) en primer lugar se separa agua a través de la cabeza,  
 (ii) se separa a través de la cabeza ADG que dado el caso no ha reaccionado,  
 (iii) se separan a través de la cabeza los productos secundarios dado el caso presentes con un menor punto de ebullición que el del producto de procedimiento I (compuesto de bajo punto de ebullición),  
 (iv) se separa a través de la cabeza el producto del procedimiento mono-*N*-alquil-piperazina I, permaneciendo en la cola los productos secundarios dado el caso presentes con un mayor punto de ebullición que el del producto de procedimiento I (compuesto de alto punto de ebullición) y DEOA (II) que no ha reaccionado dado el caso presente.

En particular mediante destilación

20 (v) se separan de la cola de la etapa iv, DEOA (II) que no ha reaccionado dado el caso presente y/o alquilaminoetiletanolamina dado el caso presente como producto secundario con la Fórmula IV, a través de la cabeza y se devuelven a la reacción.

El ADG separado en la etapa ii con una pureza del 90 al 99,9 % en peso, en particular del 95 a 99,9 % en peso, se devuelve preferentemente a la reacción, excluyéndose más preferentemente una parte del ADG separado, en particular del 1 al 30 % en peso del ADG separado, más en particular del 5 al 25 % en peso del ADG separado.

30 Todas las indicaciones de presión se refieren a la presión absoluta. Todas las indicaciones de ppm se refieren a la masa.

## Ejemplos

1. Preparación del catalizador A [= Ejemplo 4 en el documento WO 2011/067199 A (BASF SE)]

35 Una solución acuosa de nitrato de níquel, nitrato de cobalto, nitrato de cobre, nitrato de aluminio y cloruro de estaño (II) que contenía el 3,9 % en peso de Ni, el 3,9 % en peso de Co, el 1,9 % en peso de Cu, el 5,5 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el 0,5 % en peso de Sn se precipitó al mismo tiempo en un recipiente de agitación en una corriente constante con una solución acuosa al 20 % en peso de carbonato de sodio a una temperatura de 65-70 °C de tal manera que se mantuvo el valor de pH de 5,7 medido con un electrodo de vidrio. Después de la precipitación se insufló aire durante 1 hora, después se ajustó el pH de la solución con solución de carbonato de sodio al valor 7,4. La suspensión obtenida se filtró y se lavó la torta de filtro con agua completamente desalinizada hasta que la conductancia eléctrica

del filtrado ascendió aproximadamente a 20 mS. Después se secó la torta de filtro a una temperatura de 150 °C en una estufa de secado. La mezcla de hidróxido carbonato obtenida de este modo se calcinó ahora a una temperatura de 500 °C a lo largo de 4 horas. A continuación, la masa de catalizador se mezcló con el 3 % en peso de grafito y se conformó hasta dar comprimidos de 3 x 3 mm. Los comprimidos obtenidos de este modo se reducen a una temperatura de 280-300 °C a lo largo de al menos 12 horas en hidrógeno. La pasivación del catalizador reducido se llevó a cabo a temperatura ambiente en aire diluido (aire en N<sub>2</sub> con un contenido de O<sub>2</sub> de, como máximo, el 5 % en volumen). El catalizador obtenido de este modo tenía la composición como se representa en la siguiente Tabla I.

Tabla I

| Catalizador *)                                                                         | Ni   | Co   | Cu   | Sn  | BET **)           | Soporte                        |
|----------------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|-----|-------------------|--------------------------------|
|                                                                                        | %    | %    | %    | %   | m <sup>2</sup> /g |                                |
| Catalizador A                                                                          | 18,6 | 17,3 | 10,6 | 1,1 | 187               | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| *) Composición de catalizador en % en peso; resto hasta el 100 % en peso es el soporte |      |      |      |     |                   |                                |
| **) ISO 9277:1995                                                                      |      |      |      |     |                   |                                |

## 2. Reacción de DEOA con monometilamina (MMA) en un reactor tubular que se hace funcionar de forma continua

Un reactor tubular calentado con 14 mm de diámetro interno, un termopar aplicado de forma central y un volumen total de 1000 ml se cargó en la parte inferior con una capa de bolas de vidrio (250 ml), sobre esto con 500 ml del catalizador A y, finalmente, la parte restante se rellenó a su vez con bolas de vidrio. Antes de la reacción se activó el catalizador a como máximo 280 °C con hidrógeno (25 l/h) (l = litro normalizado = volumen recalculado para condiciones normales (20 °C, 1 bar abs.)) a presión normal durante 24 horas. A través del reactor se dosificaron desde abajo hacia arriba 300 g/h de DEOA (al 85 % acuosa), 600 g/h de la amina primaria y 200 l/h de hidrógeno. El reactor se mantuvo a una temperatura de aproximadamente 185 a 200 °C y una presión total de 80-200 bar. La temperatura de la reacción se seleccionó de tal manera que se consiguió una conversión de DE-OA de > 90 %. La mezcla que salía del reactor se enfrió y se relajó a presión normal. En distintos momentos se tomaron muestras de la mezcla de reacción y se analizaron mediante cromatografía de gases. Para esto se usó una columna de CG de 30 m de longitud "RTX-5 Amine" con un programa de temperaturas: 70 °C/5 min, calentar a 280 °C con una velocidad de 5 °C/min, a 280 °C/10 minutos.

A 200 bar, 400 l / (l·h) de hidrógeno, una relación molar (MV) MMA : DEOA de 10, una carga de DEOA de 0,5 kg / (l·h) (calculado al 100 %, como solución al 85 %) después de alcanzar una temperatura de 195 °C en 25 minutos se observó una reacción de embalado: la temperatura aumentó de forma espontánea a 253 °C y la presión, a 268 bar. En estas condiciones tienen lugar descomposiciones y se producen gases (tales como metano), que conducen al aumento de la presión. Estas condiciones en cuanto a la técnica de seguridad no se pueden ejercer de forma permanente. En otros ensayos, a presión reducida de, por ejemplo, aproximadamente 120 bar no se observaron tales reacciones de embalado.

A 80 bar, 400 l / (l·h) de hidrógeno, una relación molar (MV) MMA : DEOA de 10, una carga de DE-OA de 0,5 kg / (l·h) (calculado al 100 %, como solución al 85 %) a una temperatura de 195 °C y una presión de solo 80 bar se observó una caída de la selectividad (en relación con *N*-metil-PIP).

Los resultados de los ensayos a 80-120 bar se pueden obtener de la siguiente Tabla II. La parte inferior de la tabla muestra las composiciones de las descargas de la reacción mediante análisis de CG.

Tabla II

| Cat.                                                              | Presión<br>bar | H <sub>2</sub><br>In / (l • h) | MV<br>MMA:DEOA<br>mol/mol | Temp.<br>°C       | Alimentación<br>DEOA<br>*) | Carga calculada al<br>100 % DEOA<br>kg / (l • h) | Conversión de DEOA<br>% mol           | Sel. NMePIP en relación<br>con DEOA % en moles |
|-------------------------------------------------------------------|----------------|--------------------------------|---------------------------|-------------------|----------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------|
| B1 A                                                              | 120            | 150                            | 10                        | 195               | al 85 %                    | 0,5                                              | 88                                    | 72                                             |
| B2 A                                                              | 120            | 400                            | 10                        | 195               | al 85 %                    | 0,5                                              | 97                                    | 73                                             |
| B3 A                                                              | 120            | 400                            | 12                        | 195               | al 85 %                    | 0,5                                              | 90                                    | 71                                             |
| B4 A                                                              | 80             | 400                            | 10                        | 195               | al 85 %                    | 0,5                                              | 91                                    | 62                                             |
| Compuesto de bajo punto de ebullición                             |                |                                |                           |                   |                            |                                                  |                                       |                                                |
|                                                                   |                | Piperazina                     | NMePIP                    | Dimetilpiperazina | DEOA                       | Compuesto IV                                     | Compuesto de alto punto de ebullición |                                                |
| B1                                                                | 6,9 %          | 1,6 %                          | 63,4 %                    | 0,8 %             | 12,4 %                     | 9,5 %                                            | 5,5 %                                 |                                                |
| B2                                                                | 7,5 %          | 1,6 %                          | 70,8 %                    | 0,9 %             | 2,5 %                      | 6,6 %                                            | 10,1 %                                |                                                |
| B3                                                                | 8 %            | 1,3 %                          | 63,9 %                    | 0,7 %             | 10,6 %                     | 8,0 %                                            | 7,5 %                                 |                                                |
| B4                                                                | 9,3 %          | 1,7 %                          | 56,4 %                    | 1,6 %             | 9,2 %                      | 12,6 %                                           | 9,2 %                                 |                                                |
| Cat.: catalizador                                                 |                |                                |                           |                   |                            |                                                  |                                       |                                                |
| Temp.: temperatura en el reactor                                  |                |                                |                           |                   |                            |                                                  |                                       |                                                |
| Car.: carga de catalizador [kg DEOA / (litro <sub>Cat</sub> • h)] |                |                                |                           |                   |                            |                                                  |                                       |                                                |
| MV: relación molar en la alimentación                             |                |                                |                           |                   |                            |                                                  |                                       |                                                |
| Sel: selectividad                                                 |                |                                |                           |                   |                            |                                                  |                                       |                                                |
| NMePIP: monometilpiperazina (N-metil-PIP)                         |                |                                |                           |                   |                            |                                                  |                                       |                                                |
| *): solución acuosa en % en peso                                  |                |                                |                           |                   |                            |                                                  |                                       |                                                |

## 3. Reacción de DEOA con aminodiglicol (ADG, 1-amino-2-(2-hidroxi-etoxi)-etano) en un reactor discontinuo

Un reactor discontinuo con agitador, un termopar y un volumen total de 300 ml se cargó con 7,5 g de catalizador activado. Para esto, el catalizador se activó a como máximo 200 °C con hidrógeno (25 l/h) [ln = litros normalizados = volumen recalculado para condiciones normales (20 °C, 1 bar abs.)] a presión normal durante 24 horas. La mezcla de reactivos de DEOA y ADG se dispuso y el reactor se calentó a 180 °C. Después se sometió toda la mezcla de reacción a hidrógeno a 200 bar. En distintos momentos se tomaron muestras de la mezcla de reacción y se analizaron mediante cromatografía de gases. Para esto se usó una columna de CG de 30 m de longitud "RTX-5 Amine" con un programa de temperaturas: 70 °C/5 min, calentar a 280 °C con una velocidad de 5 °C/min, a 280 °C/10 minutos. Los resultados de los ensayos se pueden obtener de la siguiente Tabla III.

Tabla III

| Cat. | Presión<br>bar | Temp. | Tiempo<br>(h) | DEOA<br>(g) | MV<br>ADG:DEOA<br>mol/mol | Conversión<br>DEOA | Conversión<br>ADG | Sel. HE<br>OEtPIP en<br>relación<br>con<br>DEOA<br>(% mol) | Sel.<br>HEOEtPIP en<br>relación con<br>ADG<br>(% mol) |
|------|----------------|-------|---------------|-------------|---------------------------|--------------------|-------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| A    | 200            | 180   | 5             | 77          | 1                         | 29                 | 36                | 6                                                          | 7                                                     |
| A    | 200            | 180   | 10            | 77          | 1                         | 56                 | 62                | 13                                                         | 18                                                    |
| A    | 200            | 180   | 15            | 77          | 1                         | 81                 | 86                | 24                                                         | 36                                                    |

Cat.: catalizador

MV: relación molar en la alimentación

Sel: selectividad (% mol)

Conversión: % mol

HEOEtPIP: 2-(2-hidroxi-etoxi)-etil-piperazina

## 4. Tratamiento

El tratamiento se puede realizar, preferentemente, a través de las siguientes cinco etapas (aquí con el ejemplo de una reacción de DEOA con monometilamina o monoetilamina):

1) Separación de amina primaria que no ha reaccionado (monometilamina o monoetilamina) y devolución al reactor

Dado el caso, exclusión de una parte de la monometilamina o monoetilamina de la cabeza de la columna.

2) Separación de agua

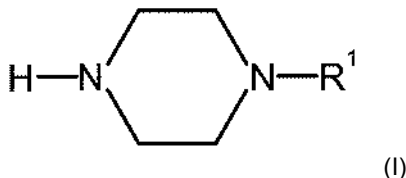
3) Separación de componentes secundarios de bajo punto de ebullición

4) Destilación final de la *N*-alquil-piperazina I a través de la cabeza, a este respecto, separación de componentes secundarios de alto punto de ebullición a través de la cola

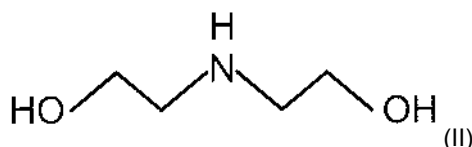
5) Dado el caso, devolución de una parte de los componentes secundarios de alto punto de ebullición, en particular dietanolamina *N*-(*N*'-metil-2-aminoetil)-etanolamina, *N*-metil-*N*-(2-aminoetil)-etanolamina (o *N*-(*N*'-etil-2-aminoetil)-etanolamina, *N*-etil-*N*-(2-aminoetil)-etanolamina), a la reacción.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de una mono-*N*-alquil-piperazina de Fórmula I



5 en la que R¹ significa alquilo de C₁ a C₅ o 2-(2-hidroxi-etoxi)-etilo mediante reacción de dietanolamina (DEOA) de fórmula II



10 con una amina primaria de fórmula H₂N-R¹ (III) en presencia de hidrógeno y de un catalizador soportado que contiene metal, **caracterizado porque** la masa catalíticamente activa del catalizador antes de su reducción con hidrógeno contiene compuestos de aluminio, de cobre, de níquel y de cobalto que contienen oxígeno y, en el intervalo del 0,2 al 5,0 % en peso, compuestos de estaño que contienen oxígeno, calculado como SnO y se lleva a cabo la reacción en la fase líquida a una presión absoluta en el intervalo de 95 a 145 bar.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la masa catalíticamente activa del catalizador antes de su reducción con hidrógeno contiene, en el intervalo del 0,4 al 4,0 % en peso, compuestos de estaño que contienen oxígeno, calculado como SnO.

15 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la masa catalíticamente activa del catalizador antes de su reducción con hidrógeno contiene, en el intervalo del 0,6 al 3,0 % en peso, compuestos de estaño que contienen oxígeno, calculado como SnO.

20 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la masa catalíticamente activa del catalizador antes de su reducción con hidrógeno contiene, en el intervalo del 0,5 al 35 % en peso, compuestos de cobalto que contienen oxígeno, calculado como CoO.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la masa catalíticamente activa del catalizador antes de su reducción con hidrógeno contiene, en el intervalo del 10 al 30 % en peso, compuestos de cobalto que contienen oxígeno, calculado como CoO.

25 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la masa catalíticamente activa del catalizador antes de su reducción con hidrógeno contiene, en el intervalo

del 15 al 80 % en peso, compuestos de aluminio que contienen oxígeno, calculado como Al₂O₃, del 1,0 al 20 % en peso, compuestos de cobre que contienen oxígeno, calculado como CuO y del 5,0 al 35 % en peso, compuestos de níquel que contienen oxígeno, calculado como NiO.

30 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la masa catalíticamente activa del catalizador antes de su reducción con hidrógeno contiene, en el intervalo del 30 al 70 % en peso, compuestos de aluminio que contienen oxígeno, calculado como Al₂O₃, del 2,0 al 18 % en peso, compuestos de cobre que contienen oxígeno, calculado como CuO, y del 10 al 30 % en peso, compuestos de níquel que contienen oxígeno, calculado como NiO.

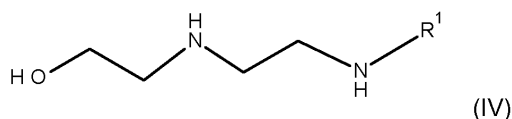
35 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** en el catalizador la relación molar de níquel a cobre es mayor de 1.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la masa catalíticamente activa del catalizador no contiene nada de renio y/o de rutenio.

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la masa catalíticamente activa del catalizador no contiene nada de hierro y/o de cinc.

40 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la masa catalíticamente activa del catalizador no contiene compuestos de silicio y/o de zirconio y/o de titanio que contienen oxígeno.

12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la superficie BET del catalizador (ISO 9277:1995) se encuentra en el intervalo de 30 a 250 m<sup>2</sup>/g.
13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se lleva a cabo la reacción a una temperatura en el intervalo de 180 a 220 °C.
- 5 14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se lleva a cabo la reacción a una presión absoluta en el intervalo de 100 a 140 bar.
15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se emplea la amina primaria III en una cantidad molar de 5 a 15 veces en relación con la DEOA empleada.
- 10 16. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores 1 a 14, **caracterizado porque** se emplea aminodiglicol (ADG) en una cantidad molar de 0,2 a 2 veces en relación con la DEOA empleada.
17. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el catalizador está dispuesto en el reactor como lecho fijo.
18. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se lleva a cabo de forma continua.
- 15 19. Procedimiento de acuerdo con las dos reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se lleva a cabo la reacción, en primer lugar, a una temperatura en el intervalo de 80 a 160 °C y, después, a una temperatura en el intervalo de 180 a 220 °C.
20. Procedimiento de acuerdo con una de las tres reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se realiza la reacción en un reactor tubular.
- 20 21. Procedimiento de acuerdo con una de las cuatro reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se realiza la reacción en una forma de proceder de gas circulante.
22. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se emplea la DEOA como solución acuosa.
23. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se emplea la amina primaria III como solución acuosa.
- 25 24. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se lleva a cabo la reacción con una carga de catalizador en el intervalo de 0,3 a 0,7 kg DEOA / (I<sub>cat</sub> • h).
25. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se lleva a cabo la reacción con una carga de catalizador en el intervalo de 100 a 1000 litros normalizados de hidrógeno / (I<sub>cat</sub> • h).
- 30 26. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores para la preparación de una mono-*N*-alquil-piperazina de Fórmula I, en la que R<sup>1</sup> significa metilo, etilo o 2-(2-hidroxi-etoxi)-etilo mediante reacción de dietanolamina (DEOA) de Fórmula II con una amina primaria de Fórmula H<sub>2</sub>N-R<sup>1</sup> (III).
27. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** del producto de reacción de la conversión mediante destilación
- 35 (i) en primer lugar se separa a través de la cabeza amina primaria III que dado el caso no ha reaccionado,  
 (ii) se separa agua a través de la cabeza,  
 (iii) se separan a través de la cabeza los productos secundarios dado el caso presentes con un menor punto de ebullición que el del producto de procedimiento I,  
 (iv) se separa a través de la cabeza el producto del procedimiento mono-*N*-alquil-piperazina I, permaneciendo en la cola los productos secundarios dado el caso presentes con un mayor punto de ebullición que el del producto de procedimiento I y DEOA (II) que no ha reaccionado que dado el caso esté presente.
- 40 28. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado porque** mediante destilación
- (v) se separan de la cola de la etapa iv, a través de la cabeza, DEOA (II) que no ha reaccionado dado el caso presente y/o alquilaminoetiletanolamina dado el caso presente como producto secundario con la Fórmula IV



y se devuelven a la reacción.

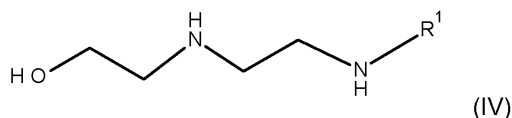
29. Procedimiento de acuerdo con una de las dos reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la amina primaria III separada en la etapa i con una pureza del 90 al 99,9 % en peso se devuelve a la reacción, excluyéndose preferentemente una parte de la amina III.

5 30. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 26 para la preparación de mono-*N*-alquil-piperazina de Fórmula I con  $R^1 = 2\text{-(2-hidroxi-etoxi)-etilo}$ , **caracterizado porque** del producto de reacción de la reacción mediante destilación

10 (i) en primer lugar se separa agua a través de la cabeza,  
 (ii) se separa a través de la cabeza amina primaria III (= ADG) que dado el caso no ha reaccionado,  
 (iii) se separan a través de la cabeza productos secundarios dado el caso presentes con un menor punto de ebullición que el del producto de procedimiento I,  
 (iv) se separa a través de la cabeza el producto de procedimiento mono-*N*-alquil-piperazina I, permaneciendo en la cola productos secundarios dado el caso presentes con un mayor punto de ebullición que el del producto de procedimiento I y DEOA (II) que no ha reaccionado que dado el caso esté presente.

31. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado porque** mediante destilación

15 (v) se separan de la cola de la etapa iv, a través de la cabeza, DEOA (II) que no ha reaccionado dado el caso presente y/o alquilaminoetiletanolamina dado el caso presente como producto secundario con la Fórmula IV



y se devuelven a la reacción.

20 32. Procedimiento de acuerdo con una de las dos reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el ADG separado en la etapa ii con una pureza del 90 al 99,9 % en peso se devuelve a la reacción, excluyéndose preferentemente una parte del ADG.