

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 579 088**

51 Int. Cl.:

C07D 295/088 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.05.2013** **E 13726752 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016** **EP 2855443**

54 Título: **Proceso para preparar una mono-n-alquil-piperazina**

30 Prioridad:

01.06.2012 EP 12170580

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

04.08.2016

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:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

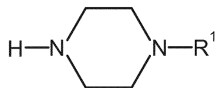
ES 2 579 088 T3

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

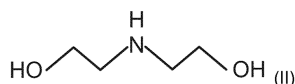
Proceso para preparar una mono-n-alkuil-piperazina

La presente invención se refiere a un proceso para preparar una mono-N-alkuil-piperazina de la fórmula I



(I),

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



con una amina primaria de la fórmula H₂N-R¹ (III) en presencia de hidrógeno y de un catalizador con cuerpo moldeado.

- 10 Los productos del proceso se utilizan, entre otras cosas, como intermediarios en la producción de aditivos para combustibles (US 3,275,554 A; DE 21 25 039 A y DE 36 11 230 A), surfactantes, medicamentos y agentes para protección de las plantas, endurecedores para resinas epóxicas, catalizadores para poliuretanos, intermediarios para producir compuestos de amonio cuaternarios, plastificantes, inhibidores de corrosión, resinas sintéticas, intercambiadores iónicos, auxiliares de textiles, colorantes, acelerantes de vulcanización y/o emulsionantes.

- 15 WO 2011/067199 A1 (BASF SE) se refiere a determinados catalizadores que contienen óxido de aluminio, cobre, níquel, cobalto y estaño y a su utilización en procesos para producir una amina a partir de un alcohol primario o secundario, aldehído y/o cetona. La preparación de N-metil-piperazina a partir de DEOA y monometilamina se menciona de manera general en la página 25, renglones 20-21.

- 20 WO 2011/157710 A1 (BASF SE) describe la preparación de determinadas metilaminas terciarias cíclicas, en cuyo caso se hace reaccionar en la fase líquida un amino-alcohol del grupo de 1,4-aminobutanol, 1,5-aminopentanol, aminodiglicol (ADG) y aminoetil-etanolamina, con metanol a temperatura elevada en presencia de un catalizador heterogéneo que contiene cobre.

- 25 La WO 2012/049101 A1 (BASF SE) se refiere a un proceso para producir determinadas aminas terciarias cíclicas en el cual se hace reaccionar en la fase líquida un amino-alcohol del grupo de 1,4-aminobutanol, 1,5-aminopentanol, aminodiglicol (ADG) y aminoetil-etanolamina, con un determinado alcohol primario o secundario a temperatura elevada en presencia de un catalizador heterogéneo que contiene cobre.

CN 102 101 847 A (Zhangjiagang Tianyou New Material Techn. Co., Ltd.) describe una síntesis de dos etapas para N-metil-N-(2-cloroetil)-piperazina a partir de aminodiglicol (ADG) por medio de N-metil-piperazina como producto intermedio.

- 30 CN 102 304 101 A (Shaoxing Xingxin Chem. Co., Ltd.) se refiere a la preparación simultánea de piperazina y N-alkuilpiperazinas mediante la reacción de N-hidroxi-etil-1,2-etandiamina con alcoholes primarios de C₁₋₇ en presencia de catalizadores metálicos.

EP 446 783 A2 (BASF AG) se refiere, entre otros, a la preparación de piperazinas N-arilsustituidas mediante aminación de las correspondientes N,N-Di-(2-hidroxi-alkuil)-N-aril-aminas.

- 35 EP 235 651 A1 (BASF AG) enseña un proceso para la preparación de N-metil-piperazina a partir de DEOA y metilamina en presencia de catalizadores soportados que contienen metal, principalmente catalizadores que contienen Cu.

DE 198 59 776 A1 (BASF AG) se refiere a determinados procesos de aminación utilizando catalizadores moldeados que comprenden compuestos de titanio y de cobre que contienen oxígeno y cobre metálico.

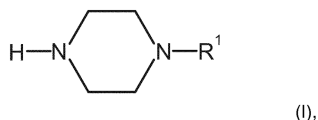
- 40 WO 04/085356 A1 y WO 2010/115759 A2 (ambas de BASF AG) describe en la utilización de determinados catalizadores de Al₂O₃ / Cu / óxido de lantano para la hidrogenación de determinados compuestos de carbonilo.

El objeto fundamental de la presente invención fue mejorar la factibilidad económica de procesos anteriores para preparar mono-N-alkuil-piperazinas de la fórmula I y remediar una o más desventajas del estado de la técnica. El objetivo fue encontrar condiciones que pudieran establecerse en términos técnicos de una manera simple y que

hicieran posible llevar a cabo el proceso con una alta conversión, alto rendimiento, rendimientos espacio-tiempo (RET), una selectividad acoplada simultáneamente con una alta estabilidad mecánica de los catalizadores moldeados y un bajo "riesgo de fuga".

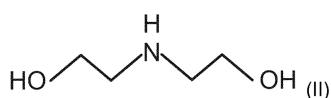
5 [Los rendimientos de espacio-tiempo se indican en "cantidad de producto/(volumen de catalizador • tiempo)" (kg / (I_{cat} • h)) y/o "cantidad de producto/(volumen de reactor • tiempo)" (kg / (I_{reactor} • h)).

Por consiguiente, se ha encontrado un proceso para la preparación de una mono-N-alkil-piperazina de la fórmula I



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

10



con una amina primaria de la fórmula H₂N-R¹ (III) en presencia de hidrógeno y de un catalizador moldeado, el cual se caracteriza porque la reacción se realiza en la fase líquida a una presión absoluta en el intervalo de 150 a 250 bar y la aminación se lleva a cabo por medio de un catalizador moldeado cuyo precursor puede prepararse de acuerdo con un proceso en el cual

15

(i) se proporciona un material de óxido que comprende óxido de cobre, óxido de aluminio y óxido de lantano,

(ii) al material de óxido se adiciona cobre metálico en forma de polvo y/o hojuelas de cobre y opcionalmente grafito,

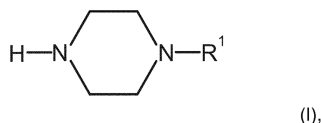
(iii) la mezcla resultante de ii se moldea para obtener un cuerpo moldeado, en cuyo caso el material de óxido puede obtenerse mediante precipitación simultánea o sucesiva del componente óxido de cobre, del componente óxido de aluminio y del componente óxido de lantano y secando y calcinando a continuación; y después del moldeo según el paso iii se calcina una vez más el catalizador moldeado.

20

El residuo R¹ es 2-(2-hidroxi-etoxi)-etilo o alquilo de C₁₋₅, preferiblemente alquilo de C₁₋₃, tal como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, ter.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, particularmente preferible metilo, etilo y 2-(2-hidroxi-etoxi)-etilo. La amina primaria III es de manera correspondiente particularmente preferible monometilamina, monoetilamina o 1-amino-2-(2-hidroxi-etoxi)-etano (aminodiglicol, ADG).

25

Con el proceso según la invención pueden producirse de manera preferida aminas de la fórmula I



en la cual R¹ = metilo, etilo o 2-(2-hidroxi-etoxi)-etilo.

Principalmente se utilizan catalizadores moldeados que se caracterizan porque el material de óxido comprende

30

(a) óxido de cobre con una fracción en el intervalo de 50 ≤ x ≤ 80 % en peso, preferentemente 55 ≤ x ≤ 75 % en peso, respectivamente calculado como CuO,

(b) óxido de aluminio con una fracción en el intervalo de 15 ≤ y ≤ 35 % en peso, preferentemente 20 ≤ y ≤ 30 % en peso, y

35

(c) óxido de lantano con una fracción en el intervalo de 2 ≤ z ≤ 20 % en peso, preferiblemente 3 ≤ z ≤ 15 % en peso, más preferiblemente 3,5 ≤ z ≤ 10 % en peso,

en cada caso respecto del peso total del material de óxido después de calcinación, en cuyo caso es aplicable que: 80 ≤ x + y + z ≤ 100, principalmente 95 ≤ x + y + z ≤ 100.

El proceso puede llevarse a cabo de manera continua o discontinua. Se da preferencia a un procedimiento continuo.

En el procedimiento de gas circulante, los materiales de partida (DEOA, la amina primaria III) se evaporan en una corriente de gas circulante y se pasan al reactor en forma gaseosa.

Los materiales de partida (DEOA, la amina primaria III) también pueden evaporarse como soluciones acuosas y pasarse con la corriente de gas circulante al lecho del catalizador.

- 5 Los reactores preferidos son reactores tubulares. Ejemplos de reactores adecuados con corriente de gas circulante se encuentran en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. B 4, paginas 199-238, "Fixed-bed Reactors" (Reactores de lecho fluido).

De manera alternativa la reacción tiene lugar de modo ventajoso en un reactor de hadas de tubos o en una planta de una sola vía.

- 10 En una planta de una sola vía, el reactor tubular, en el cual tiene lugar la reacción, puede consistir de una conexión en serie de una pluralidad (por ejemplo dos o tres) de reactores tubulares individuales. Opcionalmente, es posible aquí de manera ventajosa una introducción intermedia de afluente (que comprende la DEOA y/o amina primaria III y/o H₂) y/o gas de circulación y/o descarga del reactor desde un reactor conectado línea abajo.

- 15 La cantidad de gas circulante se encuentra preferiblemente en el intervalo de 40 a 1500 m³ (a presión normal) / [m³ de catalizador (volumen de lecho) • h], principalmente en el intervalo de 400 a 1400 m³ (a presión normal) / [m³ de catalizador (volumen de lecho) • h]. (Presión normal = 1 bar abs.)

El gas circulante contiene preferiblemente al menos 10, particularmente 50 a 100, muy particularmente 80 a 100, % en volumen de hidrógeno (H₂).

- 20 En modalidades preferidas los catalizadores moldeados se utilizan el proceso según la invención como catalizadores no soportados, de impregnación, recubiertos o de precipitación.

El catalizador utilizado en el proceso de la invención para la aminación se caracteriza porque el componente óxido de cobre, el componente óxido de aluminio y el componente óxido de lantano, se precipitan preferiblemente con una solución de carbonato de sodio, de manera simultánea o sucesiva, luego se secan, se calcinan, se moldean, por ejemplo en forma de tabletas, y se calcinan nuevamente.

- 25 Óxido de cobre significa CuO, Cu₂O o una mezcla de ambos óxidos. En las indicaciones de cantidad se calcula el óxido de cobre (I) como óxido de cobre (II). El óxido de aluminio significa Al₂O₃ y óxido de lantano significa La₂O₃.

Principalmente se considera el siguiente método de precipitación:

- 30 A) una solución de sal de cobre, una solución de sal de aluminio y una solución de una sal de lantano o una solución que comprende sal de cobre, aluminio y lantano se precipita simultáneamente o de manera sucesiva con una solución de carbonato de sodio.

- 35 B) Precipitación de una solución de sal de cobre y, por separado, de una solución de una sal de lantano o una solución que comprende sal de cobre y una sal de lantano sobre un soporte prefabricado de óxido de aluminio. En una modalidad particularmente preferida, esto se presenta en forma de un polvo en una suspensión acuosa. Sin embargo, el material de soporte también puede estar presente, por ejemplo, como esferas, objetos extrudidos, gravilla o tabletas.

En una modalidad particular de B) (B1), una solución de sal de cobre y una solución de una sal de lantano o una solución que comprende sal de cobre y una sal de lantano se precipita preferiblemente con solución de carbonato de sodio. La carga inicial utilizada es una suspensión acuosa del material de soporte de óxido de aluminio.

- 40 Los sólidos precipitados que resultan de A) o B) se separan de manera habitual, por ejemplo se filtran, y se lava preferiblemente para liberarlos de material alcalino, tal como se describe a manera de ejemplo en la DE 198 09 418 A1 (BASF AG).

- 45 Después de la precipitación de los componentes, particularmente los productos finales de A) o de B), éstos se secan a temperatura elevada, particularmente a temperaturas desde 50 hasta 150 °C, preferiblemente a 110 hasta 130 °C (por ejemplo durante un período desde 5 hasta 30 horas, preferiblemente 10 a 20 horas) y luego se calcinan, preferiblemente, por ejemplo, durante un período de 0.5 a 6 horas, particularmente 1 a 3 horas, a generalmente 200 hasta 700 °C, en particular a 400 hasta 650 °C.

Como sustancias de partida para A) y/o B) pueden utilizarse en teoría todas las sales de Cu (I) y/o Cu (II) solubles en los solventes utilizados en caso de precipitación (se prefiere agua), tales como por ejemplo nitratos, carbonatos, acetatos, oxalatos o complejos de amonio, así como sales análogas de aluminio y sales de lantano. Particularmente

se prefiere usar nitrato de cobre (II) en calidad de sal de cobre. La sal de lantano utilizada es preferiblemente nitrato de lantano. La sal de aluminio utilizada es preferiblemente nitrato de aluminio.

5 La composición del material de óxido se proporciona de tal manera que la fracción de óxido de cobre se encuentra en el intervalo de 50 a 80 % en peso, particularmente 55 a 75 % en peso, en cada caso calculado como CuO, la fracción de óxido de lantano se encuentra en el intervalo de 2 a 20 % en peso, particularmente 3 a 15 % en peso, y la fracción de óxido de aluminio se encuentra en el intervalo de 15 a 35 % en peso, particularmente 20 a 30 % en peso, para todos los componentes, en cada caso respecto del peso total de la suma de los componentes de óxido ya mencionados, en cuyo caso estos tres óxidos representan conjuntamente al menos 80 % en peso, particularmente al menos 95 % en peso, del material de óxido después de la calcinación, en cuyo caso el cemento, por ejemplo
10 cemento de tierra de arcilla, adicionado opcionalmente no se incluye en el material de óxido en el sentido anterior.

En una modalidad preferida, la presente invención se refiere por lo tanto a un proceso tal como se ha descrito antes que se caracteriza porque el material de óxido comprende

(a) óxido de cobre con una fracción en el intervalo de $50 \leq x \leq 80$ % en peso, preferentemente $55 \leq x \leq 75$ % en peso, en cada caso calculado como CuO,

15 (b) óxido de aluminio con una fracción en el intervalo de $15 \leq y \leq 35$ % en peso, preferentemente $20 \leq y \leq 30$ % en peso, y

(c) óxido de lantano con una fracción en el intervalo de $2 \leq z \leq 20$ % en peso, preferiblemente $3 \leq z \leq 15$ % en peso, más preferiblemente $2 \leq z \leq 10$ % en peso,

20 cada caso respecto del peso total del material de óxido después de calcinar, en cuyo caso es aplicable: $80 \leq x + y + z \leq 100$, principalmente $95 \leq x + y + z \leq 100$.

Los catalizadores empleados en el proceso de la invención se caracterizan porque la adición de la sal de lantano durante la precipitación conduce a una alta estabilidad del cuerpo moldeado finalmente resultante, el cual se utiliza como catalizador.

25 Al material de óxido se adiciona/adicionan a continuación (paso ii) cobre en polvo y/o hojuelas de cobre y opcionalmente grafito. Se prefiere adicionar cobre en forma de polvo y grafito. La adición de grafito también puede efectuarse antes de la adición de cobre, en cuyo caso se realiza luego preferiblemente primero una compactación previa. Por ejemplo, el grafito se adiciona en cantidades que se encuentran en el intervalo de 0 a 5 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 4 % en peso, particularmente preferible en el intervalo de 0,8 a 2 % en peso, cada caso respecto del peso total del material de óxido después de calcinar.

30 Como cobre en forma de polvo se emplea preferiblemente aquel que presenta un diámetro de grano en el intervalo de 1 a 700 μm , preferentemente en el intervalo de 5 a 500 μm . Particularmente se prefiere utilizar un cobre en forma de polvo en el cual el análisis de tamiz dé como resultado una fracción de partículas $> 500 \mu\text{m}$ de ≤ 6 %, particularmente una fracción de partículas $> 350 \mu\text{m}$ de ≤ 5 %. La morfología de los granos es preferiblemente esférica.

35 Como hojuelas de cobre se utilizan preferiblemente las que presentan un valor de D50 en el intervalo de 5 a 40 μm , particularmente en el intervalo de 10 a 35 μm ("valor de D50" significa que el 50% de las partículas son más pequeñas que el valor indicado). El análisis de tamiz da como resultado preferiblemente una fracción de partículas $> 45 \mu\text{m}$ de 6%, particularmente ≤ 2 %. Las hojuelas de cobre tienen preferiblemente una estructura de hojaleta laminar.

40 El cobre en forma de polvo y/o las hojuelas de cobre, tomadas conjuntamente, se adicionan preferiblemente en cantidades en el intervalo de 0,5 a 40 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 2 a 20 % en peso, particularmente preferible en el intervalo de 3 a 10 % en peso, cada caso respecto del peso total del material de óxido después de calcinar.

45 En modalidades particulares, el material de óxido, en una fracción a lo sumo de 10 % en peso, preferiblemente a lo sumo de 5 % en peso, respecto del peso total del material de óxido después de calcinar, presenta al menos otro componente que se selecciona del grupo compuesto por óxidos de los elementos Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd y Pt.

El catalizador moldeado preferiblemente no contiene renio, rutenio, hierro y/o zinc, respectivamente ni en forma metálica (estado de oxidación = 0), ni en forma iónica (estado de oxidación $\neq 0$), principalmente oxidada.

50 El catalizador moldeado preferiblemente no contiene plata ni molibdeno, respectivamente ni en forma metálica (estado de oxidación = 0), ni en forma iónica (estado de oxidación $\neq 0$), principalmente oxidada.

- El catalizador moldeado preferiblemente no contiene compuestos de silicio, zirconio y/o de cromo que contienen oxígeno.
- El catalizador moldeado preferiblemente no contiene compuestos de titanio que contienen oxígeno.
- 5 En el paso iii, la mezcla resultante del paso ii se moldea en un cuerpo moldeado y luego se calcina. Antes de moldear en un cuerpo moldeado se adiciona grafito a la mezcla. Preferiblemente se adiciona tanto grafito que el moldeo en un cuerpo moldeado puede realizarse de mejor manera. En una modalidad preferida se adicionan 0,5 a 5 % en peso, particularmente 1 a 3 % en peso, de grafito respecto del peso total de la mezcla resultante del paso ii.
- 10 La suma de las fracciones de material de óxido, polvo de cobre metálico y/o hojuelas de cobre y opcionalmente grafito da como resultado preferiblemente al menos 95 % en peso, particularmente al menos 98 % en peso, del catalizador moldeado.
- El moldeo en el paso iii conduce preferiblemente a tabletas, anillos, tabletas en forma de anillo, extrudidos, cuerpos en forma de panal o cuerpos moldeados similares. Para estos son adecuados todos los métodos conocidos del estado de la técnica.
- 15 Después del moldeo, los cuerpos moldeados obtenidos se calcinan nuevamente, al menos una vez más. La calcinación se efectúa respectivamente de modo preferible durante un tiempo en general de 0,5 a 10 horas (h), particularmente 0,5 a 2,5 horas. La temperatura durante este al menos un paso de calcinación (e incluso en los pasos de calcinación repetidos opcionalmente) se encuentra en términos generales en el intervalo de 200 a 600 °C, preferiblemente en el intervalo de 250 a 500 °C y particularmente preferible en el intervalo de 270 a 400 °C.
- 20 En otra modalidad el cuerpo moldeado obtenido también puede tratarse con agua hirviendo y/o vapor de agua antes de usarse para la aminación.
- Al utilizarse como catalizador en la forma oxidada, el cuerpo moldeado se reduce previamente antes de cargar los materiales de partida con gases reductores, por ejemplo hidrógeno, preferiblemente mezclas de hidrógeno/gas inerte, en particular mezclas de hidrógeno/nitrógeno, a temperaturas elevadas, por ejemplo en el intervalo de 100 a 500 °C, preferiblemente en el intervalo de 150 a 350 °C y principalmente en el intervalo de 180 a 200 °C. En este caso se prefiere una mezcla gaseosa con una fracción de hidrógeno en el intervalo de 1 a 100 % en volumen, particularmente preferible en el intervalo de 1 a 50 % en volumen.
- 25 En una modalidad preferida el cuerpo moldeado es activado antes de usarse como catalizador de una manera conocida per se mediante tratamiento con medios reductores. La activación tiene lugar ya sea previamente en un horno de reducción o a continuación de incorporarlo en el reactor. Si el reactor ha sido activado previamente en el horno de reducción, se incorpora al reactor y se carga directamente con los materiales de partida bajo presión de hidrógeno.
- 30 El proceso según la invención se realiza preferiblemente de manera continua y el catalizador se dispone preferiblemente como un lecho fijo en el reactor. En tal caso es posible el flujo a través del lecho fijo de catalizador desde arriba y también desde abajo.
- 35 La amina III primaria se usa preferiblemente en una cantidad 0,5 a 20 veces molar, más preferiblemente en la cantidad de 2 a 17 veces molar, particularmente en la cantidad 5 a 15 veces molar, principalmente en la cantidad 6 a 14 veces molar, más particularmente en la cantidad 7 a 13 veces molar, muy particularmente en la cantidad 8 a 12 veces molar, mucho más particularmente en la cantidad 8 a 10 veces molar, cada caso respecto de la DEOA empleada. Particularmente preferible en el caso de aminodiglicol (ADG) como amina III primaria se utiliza la amina primaria en la cantidad 0,5 a 2 veces molar, principalmente en la cantidad 0,6 a 1,2 veces molar, cada caso respecto de la DEOA empleada. En el caso de monometilamina (MMA) como amina primaria III particularmente se prefiere utilizar la amina primaria en una cantidad molar de 4 a 13 veces, principalmente de 5 a 12 veces la cantidad molar, cada caso respecto de la DEOA empleada.
- 40 En el caso de monoetilamina (MEA) en calidad de amina primaria III particularmente se prefiere usar la amina primaria en la cantidad molar de 2 a 10 veces, principalmente 3 a 9 veces la cantidad molar, cada caso respecto de la DEOA empleada.
- 45 La amina primaria III puede emplearse como solución acuosa, particularmente como solución acuosa al 30 a 95 % en peso, por ejemplo también como solución acuosa al 65 a 90 % en peso. Monometilamina y monoetilamina también se utilizan preferiblemente sin otros solventes (gas a presión, pureza particularmente al 95 hasta al 100 % en peso).
- 50 El material de partida DEOA se usa preferiblemente como solución acuosa, particularmente como solución acuosa al 75 a 95 % en peso, por ejemplo como solución acuosa al 80 a 85 % en peso.

Se procesa preferiblemente una cantidad de gas de escape de 5 a 800 metros cúbicos estándar / (metro cúbico de catalizador • h), principalmente 20 a 300 metros estándar / (m³ de catalizador • h). [Metro cúbico normal = volumen convertido a condiciones estándar (20 °C, 1 bar abs.)]. Los datos de volumen de catalizador se refieren siempre al volumen a granel.

- 5 La aminación de los grupos alcohol primarios del material de partida DEOA se realiza en la fase líquida. El proceso de lecho fijado se prefiere en la fase líquida.

En el proceso continuo de lecho fijado en la fase líquida particularmente se prefiere la siguiente configuración de proceso que tiene, entre otros, un efecto particularmente ventajoso sobre el desempeño del catalizador. Los materiales de partida (DEOA, amina primaria III), incluyendo el hidrógeno, se pasan sobre el catalizador primero a una temperatura en el intervalo de 80 a 160 °C, preferiblemente en 100 a 140 °C, particularmente preferible 110 a 130 °C, y después, por ejemplo después de 1 a 240 minutos, preferiblemente 5 a 120 minutos, particularmente preferible 10 a 90 minutos, más particularmente preferible 20 a 60 minutos, se incrementa la temperatura a 180 a 240 °C, particularmente 180 a 235 °C, preferiblemente 185 a 230 °C, principalmente 190 a 225 °C. Por consiguiente, línea arriba se conecta un procedimiento para procesar a temperaturas más bajas. El producto de reacción resultante del procedimiento de inicio puede descartarse o retornarse a la reacción.

Al trabajar en la fase líquida, se hacen pasar los materiales de partida (DEOA, amina primaria III), preferiblemente de manera simultánea, en fase líquida a presiones desde 15,0 a 25,0 MPa (150 a 250 bar), preferiblemente 15,5 a 23,0 MPa, más preferiblemente 16,0 a 22,0 MPa, más preferiblemente 16,5 a 21,5 MPa, particularmente preferible 17,0 a 21,0 MPa, y en general temperaturas de 180 a 240 °C, particularmente 180 a 235 °C, preferiblemente 185 a 230 °C, principalmente 190 a 225 °C, incluido el hidrógeno sobre el catalizador, el cual se encuentra habitualmente en un reactor de lecho fijado, preferiblemente calentado desde afuera. En este caso es posible tanto el procesamiento de modo goteo como también el procesamiento en fase líquida. La velocidad espacial horaria del catalizador se encuentra generalmente en el intervalo de 0,2 a 0,8, preferiblemente 0,3 a 0,7, particularmente preferible 0,4 a 0,6, más preferible 0,4 a 0,5, kg de DEOA por litro de catalizador (volumen del lecho) y por hora (DEOA calculado como al 100 %). Opcionalmente, los materiales de partida pueden diluirse con un solvente adecuado tal como agua, tetrahidrofurano, dioxano, N-metilpirrolidona o éter dimetílico de etilenglicol. Es conveniente calentar los reactivos incluso antes de introducirse al recipiente de reacción, preferiblemente a la temperatura de reacción.

La reacción se lleva a cabo preferiblemente a una velocidad espacial horaria del catalizador en el intervalo de 100 a 1500 l estándar / (l_{cat.} • h), particularmente a una velocidad espacial horaria de catalizador en el intervalo de 400 a 1400 litros estándar de hidrógeno / (l_{cat.} • h).

[Litros estándar = NI = volumen convertido a condiciones estándar (20 °C, 1 bar abs.)].

La presión en el recipiente de reacción que resulta de la suma de las presiones parciales de la amina primaria III de la DEOA y de los productos de reacción formados, y también opcionalmente del solvente utilizado conjuntamente a las temperaturas indicadas, se incrementa de manera conveniente a la presión de reacción deseada inyectando hidrógeno.

En el caso de operación continua en la fase líquida, la amina primaria III en exceso puede hacerse recircular conjuntamente con el hidrógeno.

Si el catalizador está dispuesto como un lecho fijado, puede ser ventajoso para la selectividad de la reacción mezclar el catalizador moldeado en el reactor con cuerpos de carga inertes para "diluirlos", por así decirlo. La fracción de los cuerpos de carga en tales preparaciones de catalizador puede ser de 20 a 80, particularmente 30 a 60 y principalmente 40 a 50 partes en volumen.

El agua de reacción formada en el transcurso de la reacción (respectivamente un mol por mol del grupo alcohol reaccionado) generalmente no tiene un efecto perturbador en el grado de conversión, la velocidad de reacción, la selectividad y la vida útil del catalizador y por lo tanto se retira, por ejemplo mediante destilación, solamente de manera conveniente después de procesar el producto de reacción.

De la descarga de reacción, después de despresurizar de manera conveniente, el hidrógeno en exceso y el agente de aminación presente opcionalmente en exceso se retiran y el producto de reacción obtenidos se purifica, por ejemplo mediante una rectificación fraccionada. Los métodos de procesamiento adecuados se describen, por ejemplo, en EP 1 312 600 A y EP 1 312 599 A (ambas de BASF AG). La amina primaria en exceso y el hidrógeno se devuelven ventajosamente a la zona de reacción. Lo mismo se aplica para la DEOA eventualmente no convertida de manera completa.

Un procesamiento del producto de la reacción se configura preferiblemente tal como sigue:

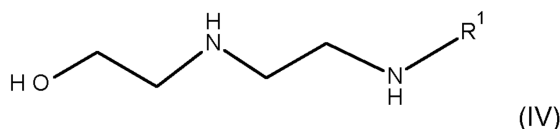
(i) primero la amina primaria III opcionalmente no reaccionada, R¹ preferiblemente = alquilo de C₁ a C₅, se separa por la cabeza,

(ii) se separa agua por la cabeza,

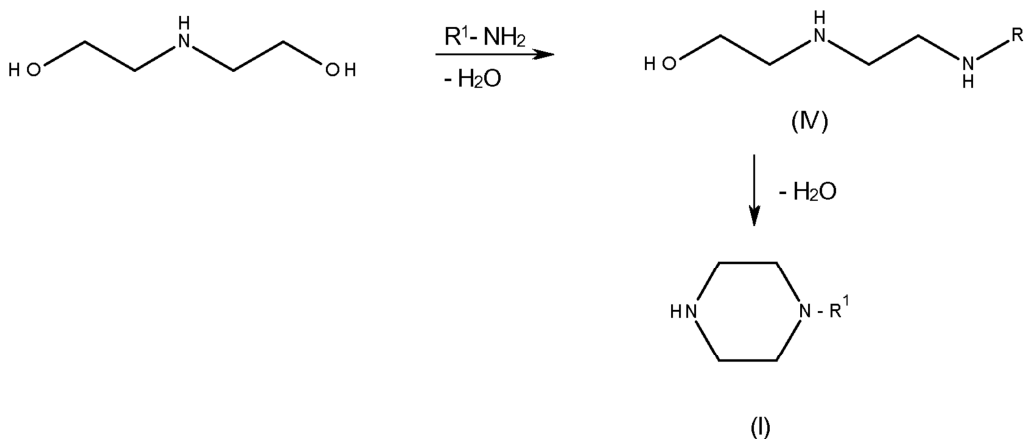
(iii) los subproductos opcionalmente presentes con un punto de ebullición más bajo que el del producto de proceso 1 (compuestos con bajo punto de ebullición) se separan por la cabeza,

5 (iv) el producto de proceso mono-N-alkil-piperazina I se separa por la cabeza, con subproductos opcionalmente presentes que tienen un punto de ebullición superior que el del producto de proceso 1 (compuestos con punto de ebullición alto) y DEOA (II) no reaccionada opcionalmente presente permanecen en el fondo.

Durante la reacción del proceso de acuerdo con la invención, la alquilaminoetiletanolamina de la fórmula IV:



puede formarse como subproducto



10

Por esto, en particular por medio de la destilación

(v) desde el fondo del paso iv se separan por la cabeza la DEOA (II) no reaccionada opcionalmente presente y/o la alquilaminoetiletanolamina opcionalmente presente como subproducto con la fórmula IV y se hacen retornar a la reacción.

15 La amina primaria III separada en el paso i y que tiene una pureza desde 90 hasta 99.9 % en peso, particularmente 95 a 99,9 % en peso, se hace retornar preferiblemente a la reacción, en cuyo caso se retira más preferiblemente una parte de la amina III separada, particularmente 1 a 30 % en peso de la amina III separada, más particularmente 2 a 25 % en peso de la amina III separada.

20 Un procesamiento del producto de reacción de aminodiglicol (ADG), es decir $R^1 = 2-(2\text{-hidroxi-etoxi})\text{-etilo}$, con DEOA se configura preferiblemente tal como sigue:

Del producto de reacción de la reacción, por medio de destilación

(i) primero se separa agua por la cabeza,

(ii) ADG opcionalmente no reaccionado se separa por la cabeza,

25 (iii) subproductos opcionalmente presentes que tienen un punto de ebullición más bajo que el producto I del proceso (compuestos con bajo punto de ebullición) se separan por la cabeza,

(iv) el producto del proceso mono-N-alkil-piperazina I se separa por la cabeza, en cuyo caso los subproductos opcionalmente presentes que tienen un punto de ebullición más alto que el del producto de proceso 1 (compuestos con punto de ebullición más alto) y DEOA (II) no reaccionada opcionalmente presente permanecen en el fondo.

En particular, por medio de la destilación,

(v) desde el fondo según el paso iv, DEOA (II) no reaccionada opcionalmente presente y/o alquilaminoetilanolamina opcionalmente presente como subproducto con la fórmula IV se separan por la cabeza y se hacen retornar a la reacción.

5 ADG separado en el paso ii y que tiene una pureza de 90 a 99,9 % en peso, particularmente 95 a 99,9 % en peso, se hace retornar preferiblemente a la reacción, en cuyo caso con mayor preferencia se retira una parte del ADG separado, particularmente 1 a 30 % en peso del ADG separado, más particularmente 5 a 25 % en peso del ADG separado.

Todos los datos de presión se refieren a la presión absoluta.

Todos los datos de ppm se refieren a la masa.

10 Ejemplos

1. Preparación del catalizador A

15 Una mezcla de 13,39 kg de una solución de nitrato de cobre (II al 19,34 % y 14,78 kg de una solución de nitrato de aluminio al 8,12 % y 0,56 kg de una solución de nitrato de lantano al 37,58 % (materia prima: nitrato de lantano (III) • 6 H₂O) se disolvieron en 1,5 l de agua (solución 1). La solución 2 era 60 kg de una solución de carbonato de sodio al 20% (materia prima: Na₂CO₃ anhidro). La solución 1 y la solución 2 se hicieron pasar por líneas separadas hacia un recipiente de precipitación que estaba provisto con un agitador y comprendía 10 l de agua calentada a 60 °C. Aquí, por medio de ajuste apropiado de las velocidades de afluencia de la solución 1 y la solución 2, el pH se llevó a 6.0.

20 Manteniendo el pH constante a 6.0 y la temperatura constante a 60 °C, toda la solución 1 se hizo reaccionar con la solución de carbonato de sodio. La suspensión formada de esta manera se calentó luego a 80 °C, el pH se incrementó a 8.0 adicionando solución diluida de carbonato de sodio (solución 2) y la mezcla se agitó posteriormente durante 15 minutos a éste pH y a 80 °C. La suspensión se filtró y se lavó con agua destilada hasta que el contenido de nitrato del agua de lavado fue < 10 ppm.

25 La torta del filtrado se secó durante 16 horas a 120 °C y luego se calcinó durante 2 horas a 600 °C. El polvo del catalizador obtenido de esta manera fue compactado previamente con 1% en peso de grafito. El material compactado resultante se mezcló con 5% en peso de hojuelas de Cu, las cuales tenían un valor de D50 en el intervalo desde 5 hasta 40 µm (por ejemplo disponible en Schlenk Metallpulver GmbH & Co. KG, D-91154 Rothbarnsdorf), y a continuación se mezcló con 2% en peso de grafito y se prensó para producir tabletas de 3 mm de diámetro y 3 mm de altura. Finalmente, las tabletas se calcinaron durante 2 horas a 350 °C.

30 El catalizador preparado de esta manera tenía la composición química de 61,5 % en peso de CuO / 28,5 % en peso de Al₂O₃ / 5,0 % en peso de La₂O₃ / 5 % en peso de Cu, (la fracción de grafito excluida del cálculo).

2. Reacción de DEOA con monometilamina (MMA) en un reactor tubular operado de manera continua

35 Un reactor tubular calentado con un diámetro interno de 14 mm, un termopar instalado centralmente y un volumen total de 1000 ml fue llenado en la sección inferior con un lecho de cuentas de vidrio (250 ml), y encima de esto 500 ml de catalizador A y finalmente el resto se llenó de nuevo con cuentas de vidrio. Antes de la reacción, el catalizador se activó a presión atmosférica durante 24 horas a 200 °C como máximo bajo hidrógeno (25 NI/h) (NI = litros estándar = volumen convertido a condiciones estándar (20 °C, 1 bar abs.)) a presión normal durante 24 horas. A través del reactor de abajo hacia arriba se dosificaron 300 g/h de DEOA (acuosa al 85 %), 600 g/h de la amina primaria y 200 NI/h de hidrógeno. El reactor se mantuvo a una temperatura de aproximadamente 185 a 220 °C y una presión total de 200 bar. La temperatura de reacción se seleccionó de tal manera que se logró una conversión de DEOA > 90 %. La mezcla que salía del reactor se enfrió y se despresurizó a presión normal. En diferentes puntos de tiempo se tomaron muestras de la mezcla de reacción y se analizaron por medio de cromatografía de gases. Para esto se utilizó una columna "RTX-5 Amine" de cromatografía de gases de 30 m de longitud, con un programa de temperatura: 70 °C/5 minutos, calentamiento a 280 °C con una velocidad de 5 °C/minuto, a 280 °C/10 minutos.

Los resultados de los experimentos pueden encontrarse en la tabla I de abajo.

45

Tabla I

Cat.	Presión bar	H ₂ NI / (l•h)	MV MMA:DEOA A mol/mol	Temp. °C	Feed DEOA *)	Velocidad espacial horaria calc. Al 100% DEOA kg / (l•h)	Conversión de DEOA mol%	Sel. NMePIP basada en DEOA mol%
A	120	400	8	195	Al 85 %	0,5	98	73
A	200	400	8	195	Al 85 %	0,5	97	88
A	200	400	12	195	Al 85 %	0,5	97	89

Cat.	Presión bar	H ₂ NI / (l•h)	MV MMA:DEOA A mol/mol	Temp. °C	Feed DEOA *)	Velocidad espacial horaria calc. Al 100% DEOA kg / (l•h)	Conversión de DEOA mol%	Sel. NMePIP basada en DEOA mol%
A	200	400	5	195	Al 85 %	0,5	98	68

Cat.: Catalizador

Temp.: Temperatura en el reactor

Velocidad espacial horaria: velocidad espacial horaria de catalizador [kg DEOA / (Liter_{cat.} • h)]

MV: Proporción molar en feed

Sel.: Selectividad

NMePIP: Monometilpiperazina (N-metil-PIP)

*) solución acuosa, en % en peso

3. Reacción de DEOA con monoetilamina (MEA) en un reactor tubular operado de manera continua

5 Un reactor tubular calentado, con un diámetro interno de 14 mm, un termopar instalado centralmente y un volumen total de 1000 ml fue llenado en la sección inferior con un lecho de cuentas de vidrio (250 ml), encima de esto 500 ml de catalizador A y finalmente el resto se llenó nuevamente con cuentas de vidrio. Antes de la reacción, el catalizador fue activado a presión atmosférica durante 24 horas a 200 °C máximo bajo hidrógeno (25 NI estándar/h) [NI = litros estándar = volumen convertido a condiciones estándar (20 °C, 1 bar abs.)]. A través del reactor, de abajo hacia arriba, se dosificaron 180 g/h de DEOA (acuosa al 85 %), 460 g/h de la amina primaria y 200 l estándar/h de hidrógeno. El reactor se mantuvo a una temperatura aproximada de 185 a 220 °C y una presión total de 200 bar. La temperatura de reacción se seleccionó de tal modo que se logró una conversión de DEOA > 90 %. La mezcla que abandonaba el reactor se enfrió y se despresurizó hasta presión atmosférica. En diferentes puntos de tiempo se tomaron muestras de la mezcla de reacción y se analizaron por medio de cromatografía de gases. Para esto se utilizó una columna de cromatografía de gases "RTX-5 Amine" de 30 m de largo, con un programa de temperatura: 70 °C/5 minutos, se calentó a 280 °C con una velocidad de 5 °C/minutos, a 280 °C/10 minutos.

15 Los resultados de los experimentos pueden encontrarse en la siguiente tabla II.

Tabla II

Cat.	Presión bar	H ₂ NI / (l•h)	MV MEA:DEOA mol/mol	Temp. °C	Feed DEOA *)	Velocidad espacial horaria calc. 100 %ig DEOA kg / (l•h)	Conversi ón de DEOA mol%	Sel. NEt-PIP basada en DEOA mol%
A	200	400	5	217	al 85%	0,4	85	33
A	200	200	5	214	al 85%	0,4	93	39
A	200	200	3	202	al 85%	0,4	79	31
A	200	100	5	200	al 85%	0,2	95	44
A	200	100	9	211	al 85%	0,2	89	40
A	200	400	5	193	al 85%	0,3	82	35

Cat.: Catalizador

Temp.: Temperatura en el reactor

Velocidad espacial horaria: velocidad espacial horaria de catalizador [kg DEOA / (Liter_{cat.} • h)]

MV: Proporción molar en feed

Sel.: Selectividad

NEtPIP: Monoetilpiperazina (N-etil-PIP)

*) solución acuosa, en % en peso

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

20 Un reactor de lotes con agitador, un termopar y un volumen total de 300 ml se llenó con 7.5 g de catalizador activado. Para esto se activó el catalizador a presión atmosférica durante 24 horas a 200 °C máximo bajo hidrógeno [25 NI/h) (NI = litros estándar = volumen convertido a condiciones normales (20 °C, 1 bar abs.)). La mezcla de material de partida de DEOA y ADG se introdujo inicialmente y el reactor se calentó a 180 °C. A toda la mezcla de reacción se aplicó luego 200 bar de hidrógeno. En diferentes puntos de tiempo se tomaron muestras de la mezcla de reacción y se analizaron por medio de cromatografía de gases. Para esto se utilizó una columna de cromatografía de gases "RTX-5 Amine" de 30 m de largo, con un programa de temperatura: 70 °C/5 minutos, se calentó a 280 °C con una velocidad de 5 °C/minuto, a 280 °C/10 minutos.

25 Los resultados de los experimentos pueden encontrarse en la siguiente tabla III.

Tabla III

Cat.	Presión bar	Temp. °C	Tiempo (h)	DEOA (g)	MV ADG:DEOA mol/mol	Conversión de DEOA	Conversión de ADG	Sel. HE- OEtPIP basada en DEOA (mol%)	Sel. HEOEtPIP basada en ADG (mol%)
A	200	180	5	77	1	43	43	7	8
A	200	180	10	77	1	68	71	16	19
A	200	180	15	77	1	84	86	22	27
A	200	180	20	77	1	93	93	24	31
A	200	180	10	90	0,67	74	89	13	25
A	200	180	15	90	0,67	89	97	17	29

Cat.: Catalizador

Temp.: Temperatura en el reactor

MV: Proporción molar en feed

Sel.: Selectividad (mol%)

Conversión: mol%

H EOEtPI P: 2-(2-Hidroxi-etoxi)-etil-piperazina

5. Procesamiento

5 El procesamiento puede tener lugar preferiblemente por medio de los siguientes cinco pasos (aquí en el ejemplo de una reacción de DEOA con monometilamina o monoetilamina):

1) separación de amina primaria (monometilamina o monoetilamina) no reaccionada y retorno al reactor. Opcionalmente remoción de una parte de la monometilamina o monoetilamina desde la cabeza de la columna.

2) separación de agua

3) separación de componentes secundarios con bajo punto de ebullición

10 4) destilación pura de la N-alkil-piperazina I por la cabeza, mientras se separan los componentes secundarios con alto punto de ebullición por el fondo.

5) opcionalmente retorno de una parte de los componentes secundarios con alto punto de ebullición, principalmente 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.

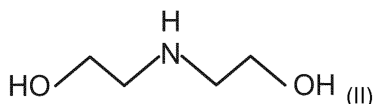
REIVINDICACIONES

1. Proceso para preparar una mono-N-alkil-piperazina de la fórmula I



(I),

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



10 con una amina primaria de la fórmula H₂N-R¹ (III) en presencia de hidrógeno y de un catalizador moldeado, caracterizado porque la reacción se realiza en la fase líquida a una presión absoluta en el intervalo de 150 a 250 bar y la aminación se lleva a cabo por medio de un catalizador moldeado cuyo precursor puede prepararse de acuerdo con un proceso en el cual

- (i) se proporciona un material de óxido que comprende óxido de cobre, óxido de aluminio y óxido de lantano,
- (ii) al material de óxido se adiciona cobre metálico en forma de polvo y/o hojuelas de cobre y opcionalmente grafito,
- (iii) la mezcla resultante del paso ii se moldea para obtener un cuerpo moldeado,

15 en cuyo caso el material de óxido puede obtenerse mediante precipitación, efectuada de manera simultánea o sucesiva, del componente óxido de cobre, del componente óxido de aluminio y del componente óxido de lantano y mediante secado y calcinación a continuación y después del moldeo según el paso iii el catalizador de cuerpo moldeado nuevamente se calcina.

2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el material de óxido

- (a) comprende óxido de cobre con una fracción en el intervalo de $50 \leq x \leq 80$ % en peso, calculado como CuO,
- 20 (b) óxido de aluminio con una fracción en el intervalo de $15 \leq y \leq 35$ % en peso y
- (c) óxido de lantano con una fracción en el intervalo de $2 \leq z \leq 20$ % en peso,

cada caso respecto del peso total del material de óxido después de calcinar, en cuyo caso es aplicable: $80 \leq x + y + z \leq 100$, principalmente $95 \leq x + y + z \leq 100$.

3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el material de óxido

- 25 (a) comprende óxido de cobre con una fracción en el intervalo de $55 \leq x \leq 75$ % en peso, calculado como CuO,
- (b) óxido de aluminio con una fracción en el intervalo de $20 \leq y \leq 30$ % en peso y
- (c) óxido de lantano con una fracción en el intervalo de $3 \leq z \leq 15$ % en peso,

cada caso respecto del peso total del material de óxido después de calcinar, en cuyo caso es aplicable: $80 \leq x + y + z \leq 100$, principalmente $95 \leq x + y + z \leq 100$.

30 4. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en el paso ii se adiciona grafito en cantidades en el intervalo de 0,5 a 5 % en peso, respecto del peso total del material de óxido después de calcinar.

35 5. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se adiciona el cobre en forma de polvo y/o las hojuelas de cobre, tomados conjuntamente en cantidades en el intervalo de 0,5 a 40 % en peso, respecto del peso total del material de óxido después de calcinar.

6. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque a la mezcla resultante del paso ii antes del moldeo en el paso iii se adicionan 0,5 a 5 % en peso de grafito, respecto del peso total de la mezcla resultante del paso ii.
- 5 7. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la suma de las fracciones del material de óxido, polvo de cobre metálico y/o plaquetas de cobre y opcionalmente grafito da como resultado al menos 95 % en peso del catalizador moldeado.
8. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el catalizador moldeado no contiene renio y/o rutenio.
- 10 9. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el catalizador moldeado no contiene hierro ni zinc.
10. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el catalizador moldeado no contiene compuestos de silicio ni de zirconio ni de titanio que contengan oxígeno.
11. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se realiza a una temperatura en el intervalo de 180 a 240 °C.
- 15 12. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se realiza a una presión absoluta en el intervalo de 160 a 220 bar.
13. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la amina primaria III se utiliza de 5 a 15 veces la cantidad molar respecto de la DEOA empleada.
- 20 14. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes 1 a 12, caracterizado porque aminodiglicol (ADG) se utiliza de 0,2 a 2 veces la cantidad molar respecto de la DEOA empleada.
15. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes 1 a 12, caracterizado porque monometilamina (MMA) se utiliza de 4 a 13 veces la cantidad molar respecto de la DEOA empleada.
16. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes 1 a 12, caracterizado porque monoetilamina (MEA) se utiliza de 2 a 10 veces la cantidad molar respecto de la DEOA empleada.
- 25 17. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el catalizador se encuentra dispuesto en el reactor como un lecho fijo.
18. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se realiza de manera continua.
- 30 19. Proceso de acuerdo con las dos reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se realiza primero a una temperatura en el intervalo de 80 a 160 °C y después a una temperatura en el intervalo de 180 a 240 °C.
20. Proceso de acuerdo con una de las tres reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se efectúa en un reactor tubular.
- 35 21. Proceso según una de las cuatro reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se efectúa en un procedimiento de gas circulante.
22. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la DEOA se emplea como solución acuosa.
23. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la amina primaria III se utiliza como solución acuosa.
- 40 24. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se realiza a una velocidad espacial horaria de catalizador en el intervalo de 0,3 a 0,7 kg de DEOA / (I_{cat.} • h).
25. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se realiza a una velocidad espacial horaria de catalizador en el intervalo de 400 a 1400 litros estándar de hidrógeno / (I_{cat.} • h).
- 45 26. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes para la preparación de una mono-N-alkil-piperazina de la fórmula I, en la cual R¹ significa metilo, etilo o 2-(2-hidroxi-etoxi)-etilo, mediante reacción de dietanolamina (DEOA) de la fórmula II con una amina primaria de la fórmula H₂N-R¹ (III).

27. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque del producto de reacción de la reacción mediante destilación

(i) primero se separa por la cabeza la amina primaria III opcionalmente no reaccionada,

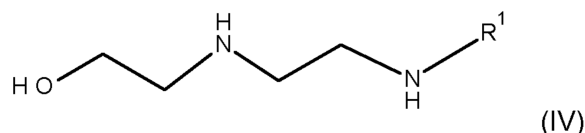
(ii) se separa agua por la cabeza,

5 (iii) se separan por la cabeza los subproductos opcionalmente presentes con un punto de ebullición más bajo que el producto del proceso I,

(iv) se separa por la cabeza el producto de proceso mono-N-alkil-piperazina I, en cuyo caso los subproductos opcionalmente presentes con un punto de ebullición más alto que el producto del proceso I y la DEOA (II) no reaccionada opcionalmente presente permanecen en el fondo.

10 28. Proceso de acuerdo con la reivindicación precedente, caracterizado porque mediante destilación

(v) del fondo según el paso iv la DEOA (II) no reaccionada opcionalmente presente y/o la alquilaminoetiletanolamina opcionalmente presente como subproducto con la fórmula IV



se separan por la cabeza y se hacen retornar a la reacción.

15 29. Proceso de acuerdo con una de las dos reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la amina primaria III separada en el paso i, con una pureza de 90 a 99,9 % en peso, se hace retornar a la reacción, y preferiblemente se retira una parte de la amina III.

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

(i) primero se separa agua por la cabeza,

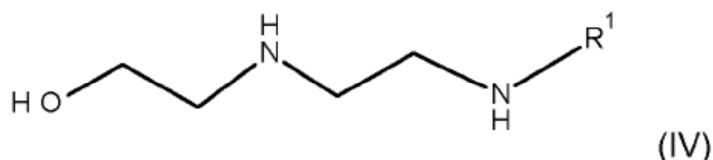
(ii) se separa por la cabeza amina primaria III (= ADG) opcionalmente no reaccionada,

(iii) se separan por la cabeza subproductos opcionalmente presentes con un punto de ebullición más bajo que el producto del proceso I,

25 (iv) el producto de proceso mono-N-alkil-piperazina I se separa por la cabeza, en cuyo caso los subproductos opcionalmente presentes que tienen un punto de ebullición más alto que el producto del proceso I y la DEOA (II) no reaccionada opcionalmente presente permanecen en el fondo.

31. Proceso de acuerdo con la reivindicación precedente, caracterizado porque mediante destilación

30 (v) del fondo del paso iv se separan por la cabeza DEOA (II) no reaccionada opcionalmente presente y/o alquilaminoetiletanolamina opcionalmente presente como subproducto con la fórmula IV



se separan por la cabeza y se hacen retornar a la reacción.

35 32. Proceso según una de las dos reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en el paso ii se devuelve a la reacción ADG separado con una pureza de 90 a 99,9 % en peso, en cuyo caso preferiblemente se retira una parte de ADG.