

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
7. März 2013 (07.03.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/030221 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 23/62 (2006.01) **B01J 35/02** (2006.01)
B01J 23/64 (2006.01) **B01J 35/10** (2006.01)
B01J 23/648 (2006.01) **C07C 209/36** (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/066749

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. August 2012 (29.08.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2011 081 897.9
31. August 2011 (31.08.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH** [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 10, 40789 Monheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MERKEL, Michael** [DE/DE]; Sternwartstr. 46, 40223 Düsseldorf (DE). **WILKE, Karl-Heinz** [DE/DE]; Holderbergerstr. 74, 47447 Moers (DE). **LEHNER, Peter** [DE/DE]; Am Timpen 7, 45481 Mülheim/Ruhr (DE).

(74) Anwalt: **BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH**; Alfred-Nobel-Str. 10, 40789 Monheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: CATALYST AND METHOD FOR PRODUCING AROMATIC AMINES IN THE GASEOUS PHASE

(54) Bezeichnung : KATALYSATOR UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON AROMATISCHEN AMINEN IN DER GASPHERE

(57) Abstract: The present invention relates to a catalyst comprising a ceramic carrier with a BET surface area of less than 40 m²/g and (a) 1.0 g to 100 g of at least one metal from groups 8 to 12 of the periodic table of elements, (b) 1.0 g to 100 g of at least one metal from groups 4 to 6 and 12 of the periodic table of elements and (c) 1.0 g to 100 g of at least one metal from groups 14 and 15 of the periodic table of elements, per liter bulk volume of the ceramic carrier, wherein the catalyst is additionally doped with (d) potassium in a content of 0.0050 mass% to 0.20 mass%, relative to the total mass of the catalyst. Additional subject matter of the present invention is the use of such a catalyst in the catalytic gas-phase hydration of nitroaromatics.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft einen Katalysator umfassend einen keramischen Träger mit einer BET-Oberfläche von weniger als 40 m²/g und (a) 1,0 g bis 100 g wenigstens eines Metalls der Gruppen 8 bis 12 des Periodensystems der Elemente, (b) 1,0 g bis 100 g wenigstens eines Metalls der Gruppen 4 bis 6 und 12 des Periodensystems der Elemente und (c) 1,0 g bis 100 g wenigstens eines Metalls der Gruppen 14 und 15 des Periodensystems der Elemente, pro Liter Schüttvolumen des keramischen Trägers, wobei der Katalysator zusätzlich mit (d) Kalium in einem Gehalt von 0,0050 Massen-% bis 0,20 Massen-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators, dotiert ist. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist der Einsatz eines solchen Katalysators in der katalytischen Gasphasenhydrierung von Nitroaromaten.



WO 2013/030221 A1

Katalysator und Verfahren zur Herstellung von aromatischen Aminen in der Gasphase

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Katalysator umfassend einen keramischen Träger mit einer BET-Oberfläche von weniger als 40 m²/g und (a) 1,0 g bis 100 g wenigstens eines Metalls der Gruppen 8 bis 12 des Periodensystems der Elemente, (b) 1,0 g bis 100 g wenigstens eines Metalls der Gruppen 4 bis 6 und 12 des Periodensystems der Elemente und (c) 1,0 g bis 100 g wenigstens eines Metalls der Gruppen 14 und 15 des Periodensystems der Elemente, pro Liter Schüttvolumen des keramischen Trägers, wobei der Katalysator zusätzlich mit (d) Kalium in einem Gehalt von 0,0050 Massen-% bis 0,20 Massen-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators, dotiert ist. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist der Einsatz eines solchen Katalysators in der katalytischen Gasphasenhydrierung von Nitroaromaten.

Die Hydrierung von Nitrobenzol zu den entsprechenden aromatischen Aminen in der Gasphase an ortsfest angebrachten Palladium-Katalysatoren auf keramischen Trägern ist bekannt. So wird in **DE 28 49 002 A1** ein Verfahren zur Reduktion von Nitroverbindungen in Gegenwart von Palladiumhaltigen Drei-Komponenten-Trägerkatalysatoren in gekühlten Rohrreaktoren beschrieben. Der Katalysator enthält in bevorzugten Ausführungsformen 1 bis 20 g Palladium, 1 bis 20 g Vanadium und 1 bis 20 g Blei pro Liter α -Al₂O₃. Ähnliche Katalysatoren, allerdings zusätzlich dotiert mit Mo, Re oder W, wurden auch in **DE 197 15 746 A1** beschrieben. **EP 1 882 681 A1** offenbart, dass es vorteilhaft ist, solche Drei-Komponenten-Trägerkatalysatoren zusätzlich mit einer Schwefel- oder Phosphorhaltigen, bevorzugt Phosphorhaltigen, Verbindung zu dotieren. Dabei werden Gehalte von 0,1 bis 2 Massen-%, bevorzugt von 0,1 bis 1 Massen-% Schwefel oder Phosphor offenbart. Als Beispiele für Phosphorhaltige Verbindungen werden die Sauerstoffsäuren des Phosphors oder deren Alkalisalze wie z. B. Natriumdihydrogenphosphat, Natrium- oder Kaliumphosphat oder Natriumhypophosphit genannt. Dem Gegenion Kalium wird dabei keine besondere Bedeutung beigemessen.

Nachteilig bei den in den erwähnten Patentveröffentlichungen beschriebenen Gasphasenhydrierungen ist die Bildung von phenolischen Nebenprodukten. So wird zum Beispiel für das einfachste aromatische Amin, das Anilin, ein erheblicher Aufwand betrieben, um das Nebenprodukt Phenol, dessen Siedetemperatur sich mit 182 °C nur um 2 K von der des Anilins unterscheidet, abzutrennen (siehe z. B. **EP 1 670 747 B1**, **EP 2 028 176 A1**, **JP 2007 217405 (A)**, **EP 1 845 079 A1**, **EP 1 845 080 A1**). Der Hauptteil des weltweit produzierten Anilins wird für die Herstellung von Methyldiphenyldiamin (MDA) zur Herstellung von Methyldiphenyldiisocyanat (MDI) verwendet. Wird das Phenol nicht zuvor abgetrennt, kontaminiert es im MDA-Prozess das Abwasser und muss dann in einer geeigneten Abwasserbehandlung ebenfalls aufwändig (z. B. Aktivkohlebehandlung, Ozonolyse, etc.) vernichtet werden.

Es bestand daher ein Bedarf an einem Verfahren zur Herstellung von aromatischen Aminen in der Gasphase durch katalytische Hydrierung der korrespondierenden Nitroverbindungen, bei dem die Bildung von phenolischen Verbindungen durch die Verwendung eines speziellen Katalysators weitgehend unterdrückt wird, ohne dass sich dadurch andere Faktoren wie die Betriebszeit des Katalysators verschlechtern, so dass der Aufwand für die Abtrennung bzw. Vernichtung dieser phenolischen Verbindungen reduziert wird.

Diesem Bedarf Rechnung tragend ist ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Katalysator umfassend einen keramischen Träger mit einer BET-Oberfläche von weniger als 40 m²/g, bevorzugt weniger als 20 m²/g, besonders bevorzugt weniger als 10 m²/g, und

- (a) 1,0 g bis 100 g, bevorzugt 1,0 g bis 50 g, wenigstens eines Metalls der Gruppen 8 bis 12 des Periodensystems der Elemente, bevorzugt Pd, Pt,
- (b) 1,0 g bis 100 g, bevorzugt 1,0 g bis 50 g, wenigstens eines Metalls der Gruppen 4 bis 6 und 12 des Periodensystems der Elemente, bevorzugt Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, und
- (c) 1,0 g bis 100 g, bevorzugt 1,0 g bis 20 g, wenigstens eines Metalls der Gruppen 14 und 15 des Periodensystems der Elemente, bevorzugt Pb, Bi,

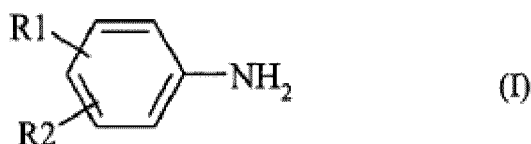
pro Liter Schüttvolumen des keramischen Trägers,

wobei der Katalysator mit

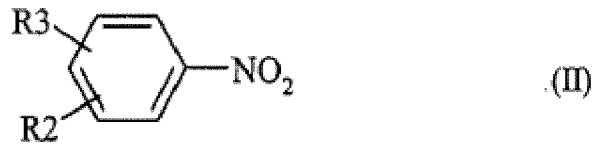
- (d) Kalium in einem Gehalt von 0,0050 Massen-% bis 0,20 Massen-%, bevorzugt 0,050 Massen-% bis 0,15 Massen-%, besonders bevorzugt von 0,070 Massen-% bis 0,12 Massen-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators,

dotiert ist.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Aminen der Formel



in der R1 und R2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeuten, wobei R1 zusätzlich NH₂ bedeuten kann, durch Hydrierung von Nitroaromaten der Formel



in der R2 und R3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeuten, wobei R3 zusätzlich NO₂ bedeuten kann,

mit Wasserstoff in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysators.

Unter einem *keramischen Träger* wird dabei jeder keramische Feststoff, der den spezifizierten Anforderungen an die BET-Oberfläche genügt, verstanden. Insbesondere sind als keramische Träger geeignet: Metalloxide, Metallmischoxide (d. h. Oxide aus zwei oder mehr Metallen) oder Mischungen aus Metalloxiden und Metallmischoxiden der Elemente ausgewählt aus der Gruppe Magnesium, Aluminium, Silicium, Germanium, Zirkonium und Titan. Besonders bevorzugt wird als Trägermaterial α -Aluminiumoxid eingesetzt.

Für die *BET-Oberfläche* ist der nach DIN ISO 9277 (Mai 2003) bestimmte Wert maßgeblich.

Das *Schüttvolumen des Trägers* wird gemäß der Formel „Schüttvolumen = Masse / Schüttdichte“ berechnet aus der nach EN ISO 60 ermittelten Schüttdichte des Trägers. Die Mengenangaben für die Komponenten (a) bis (c) in g pro Liter Schüttvolumen beziehen sich auf die Metalle als solche (und nicht etwa bspw. auf ihre Oxide). Damit ist jedoch nicht gesagt, dass die Metalle notwendigerweise in elementarer Form auf dem Träger vorliegen. Falls mehrere Vertreter einer Komponente (a) bis (c) vorhanden sind, beziehen sich Mengenangaben in g pro Liter Schüttvolumen des Trägers jeweils auf die Summe aller Vertreter einer Komponente (a) bis (c), d. h. wenn bspw. Blei und Bismut als Komponente (c) vorhanden sind, liegt der Gesamtgehalt dieser beiden Komponenten zwischen 1,0 g und 100 g, bevorzugt zwischen 1,0 g und 20 g, besonders bevorzugt zwischen 2,0 g und 10 g, pro Liter des Schüttvolumens des Trägers.

Die *Gruppenbezeichnungen für das Periodensystem der Elemente* richten sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung nach der IUPAC-Empfehlung von 1986.

Das Dotierungselement *Kalium* (d) wird in Form eines Kaliumkationen enthaltenden Kaliumsalzes in den Katalysator eingeführt (siehe weiter unten für Details). Die chemische Natur des Anions des

Kaliumsalzes kann sich im Laufe der Zeit, abhängig von den Einsatzbedingungen des Katalysators, ändern. Die Mengenangaben für das Dotierungselement Kalium (d) in Massen-% beziehen sich auf Kalium als solches (also nicht auf das in der Herstellung eingesetzte Kaliumsalz).

Nachstehend werden Ausführungsformen der Erfindung beschrieben. Verschiedene Ausführungsformen können dabei beliebig miteinander kombiniert werden, sofern sich aus dem Kontext nicht eindeutig das Gegenteil ergibt.

Methoden zur Herstellung erfindungsgemäßer Edelmetall-Träger-Katalysatoren sind prinzipiell bekannt. Bevorzugt wird zunächst eine Katalysator-Vorläuferverbindung umfassend den keramischen Träger und die Komponenten (a) bis (c) so hergestellt wie in DE 28 49 002 A1, insbesondere auf S. 12, Z. 1 bis S. 13 Z. 16, beschrieben, wobei der Katalysator nicht notwendigerweise erst im Reaktor getrocknet werden muss. Die Vorbehandlung des Trägermaterials mit einer Base ist dabei zwar bevorzugt, aber nicht unbedingt erforderlich. Es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die aktiven Komponenten des Katalysators möglichst nahe an der Trägerformkörperoberfläche in einer schmalen Zone niedergeschlagen vorliegen und das Innere des Trägermaterials kein Metall enthält.

Die Metalle können einzeln oder als Mischung in Form von Lösungen ihrer Salze auf den Träger aufgebracht werden. Als Salze sind beispielsweise die Halogenide, Acetate, Carbonate, Hydrogencarbonate, Sulfate, Phosphate, Oxalate, Formiate, Oxide und Hydroxide geeignet. Nach jedem Tränkgang und/oder zum Abschluss wird eine Reduktion durchgeführt, zu der Wasserstoff, Hydrazin und/oder Ameisensäure eingesetzt wird.

Prinzipiell können die erfindungsgemäßen Trägerkatalysatoren jede beliebige Form aufweisen, wie Kugeln, Stäbchen, Raschigringe, Granulat oder Tabletten. Bevorzugt werden Formkörper benutzt, deren Schüttungen einen niedrigen Strömungswiderstand bei gutem Gas-Oberflächen-Kontakt aufweisen, wie Raschigringe, Sattelkörper, Wagenräder und/oder Spiralen. Besonders bevorzugt werden Katalysatorformkörper verwendet, die im Wesentlichen kugelförmig sind und eine durch Siebanalyse (DIN 66 165 vom April 1987) bestimmte massenbezogene mittlere Partikelgröße $x_{50,3}$ zwischen 1,0 mm und 10 mm haben. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können rein oder in Verdünnung mit anderen inerten Füllkörpern z. B. aus Glas, Keramik oder Metall eingesetzt werden.

Nach Fertigung der Katalysatorvorläuferverbindung umfassend die Komponenten (a) bis (c) auf einem keramischen Träger wird die Dotierung mit Kalium durchgeführt. Hierzu wird die Katalysatorvorläuferverbindung mit einer wässrigen Lösung eines Kaliumsalzes so getränkt, dass die Lösung vollständig aufgesaugt wird. Ggf. ist das Saugvermögen der Katalysatorvorläuferverbindung in Vorversuchen zu ermitteln (im Allgemeinen entspricht dieses dem Saugvermögen des Trägers, sodass dieser für die Vorversuche eingesetzt werden kann). Im Anschluss wird der feuchte Katalysator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dies kann in einem Ofen bei Temperaturen zwischen 50 °C und 200 °C, bevor-

zugt zwischen 100 °C und 150 °C und/oder in einem Strom warmer Luft oder eines warmen Inertgases geschehen.

Bevorzugte Kaliumsalze für die Dotierung sind solche, die einen hohen Kaliumgehalt haben (bezogen auf die Formelmasse), die kommerziell verfügbar, leicht in Wasser löslich und wenig oder gar nicht toxisch sind, insbesondere Kaliumsulfat, Kaliumchlorid, Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Kaliumbromid, Kaliumacetat, Kaliumformiat und/oder Kaliumnitrat. Bevorzugt sind Katalysatoren, bei denen das Dotierungselement Kalium d) in Form von Kaliumsulfat oder Kaliumchlorid eingeführt wurde.

Besonders bevorzugt ist ein Katalysator umfassend α -Aluminiumoxid mit einer BET-Oberfläche von weniger als 10 m²/g als Träger, und

(a) 8,0 g– 50 g Palladium,

(b) 8,0 g – 50 g Vanadium,

(c) 2,0 g – 10 g Blei

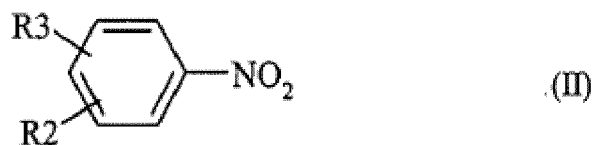
pro Liter Schüttvolumen des α -Aluminiumoxids,

wobei der Katalysator mit

(d) Kalium in einem Gehalt von 0,070 Massen-% bis 0,12 Massen-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators,

dotiert ist.

Die zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Katalysatoren eignen sich als Katalysatoren für kontinuierliche Gasphasenhydrierungen von Nitroverbindungen der allgemeinen Formel II



in der R2 und R3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeuten, wobei R3 zusätzlich NO₂ bedeuten kann. Nicht umgesetzter Wasserstoff (sowie ggf. zugesetzte Verdünnungsgase,

siehe unten) kann dabei in bestimmten Ausführungsformen, ggf. nach Ausschleusung eines kleinen Teilstroms zwecks Vermeidung der Akkumulation unerwünschter Bestandteile, in die Reaktion zurückgeführt werden (Kreisgas-Fahrweise). Bevorzugt wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung Anilin durch Hydrierung von Nitrobenzol hergestellt. Es zeigt sich dabei, dass erheblich weniger Phenol als Nebenprodukt entsteht, ohne dass die Betriebszeit des Katalysators signifikant beeinträchtigt würde. Da sich Phenol besonders schwierig durch Destillation von Anilin abtrennen lässt, ist dieser Effekt vorteilhaft, selbst wenn die Bildung anderer phenolischer Verbindungen wie Aminophenol nicht beeinflusst wird oder sogar leicht zunimmt.

Die Gasphasenhydrierung erfolgt dabei bevorzugt nach einem Verfahren, bei dem der Katalysator in einer stationären Schüttung angeordnet ist. Die Verwendung von beweglichen Katalysatoren etwa in Wirbelschicht- oder Wanderbett-Verfahren ist jedoch ebenfalls möglich. Die Verfahrensführung erfolgt entweder isotherm (d. h. unter weitest möglicher Abführung der entstehenden Reaktionswärme durch ein Kühlmedium, bspw. durch ein Wärmeträgeröl in einem Rohrbündelreaktor) oder adiabatisch (d. h. in isolierten Reaktoren ohne Vorrichtungen zur Wärmeabfuhr, bei denen die Reaktionswärme mit den Reaktionsgasen ausgetragen wird). Das isotherme Verfahren ist bevorzugt. Beispiele für isotherme Verfahren, in denen der erfindungsgemäße Katalysator eingesetzt werden kann, finden sich unter anderem in **EP 0 011 090 A1**, **DE 19 715 746 A1** und **EP 0 944 578 B1**. Adiabatische Verfahren, in denen der erfindungsgemäße Katalysator eingesetzt werden kann, sind in **EP 0 696 573 B1**, **EP 0 696 574 B1** und insbesondere in **EP 1 882 681 A1** beschrieben.

Die Verdampfung des Nitroaromaten kann nach dem Stand der Technik in bekannten Verdampfern erfolgen, wie z. B. Fallfilm-, Steigrohr-, Einspritz-, Dünnschicht-, Umlauf- und Wendelrohrverdampfern. Der Verdampfung kann eine grundsätzlich bekannte Tröpfchenabscheidung nachgeschaltet werden. Bei Kreisgas-Fahrweise kann die Eindosierung des Nitroaromaten so erfolgen, wie in **DE-OS-1 809 711** beschrieben, bevorzugt wird jedoch der Nitroaromat im Frischwasserstoff vollständig verdampft und dann gasförmig in den Kreisgasstrom gegeben. Der Vorteil dieser Verfahrensweise liegt in der deutlich geringeren Bildung von Ablagerungen im Reaktor und in den Zuleitungen. Der Eduktgasstrom wird in bekannter Weise mittels entsprechender Zuführung und Verteilung und/oder durch Vermischungseinrichtungen im Kreisstrom vermischt.

Weiterhin ist die Verdüsung des flüssigen Nitroaromaten in den Frischwasserstoff- oder Kreisgaswasserstoffstrom mittels Einstoff- oder Zweistoffdüsen möglich, wobei die Vereinigung des Eduktgasstromes nach einer Überhitzung in einem Wärmeaustauscher erfolgen kann.

Das einzusetzende molare Verhältnis von Wasserstoff zu Nitrogruppen ist abhängig von der Verfahrensweise. Im isothermen Verfahren beträgt das molare Verhältnis von Wasserstoff zu Nitrogruppen erfindungsgemäß 3 : 1 bis 30 : 1, bevorzugt 4 : 1 bis 20 : 1, besonders bevorzugt 5 : 1 bis 10 : 1. Im adiabatischen Verfahren beträgt das molare Verhältnis von Wasserstoff zu Nitrogruppen erfindungsgemäß

3 : 1 bis 150 : 1, bevorzugt 6 : 1 bis 125 : 1, ganz besonders bevorzugt 12 : 1 bis 100 : 1 und außerordentlich ganz besonders bevorzugt 50 : 1 bis 90 : 1.

Hierbei kann die Wasserstoffkonzentration durch Zumischen von Inertgasen, wie Stickstoff, Helium, Argon und/oder Wasserdampf, herabgesetzt werden. Bevorzugt wird Stickstoff als Inertgas zugemischt. Pro Mol Wasserstoff können bis zu 10 Mol, bevorzugt bis zu 3 Mol, besonders bevorzugt bis zu 1 Mol, inertes Verdünnungsgas zugemischt werden. In adiabaten Verfahren ist darauf zu achten, dass die Reaktionswärme mit dem Reaktionsgasen ausgetragen werden muss, d. h. wenn niedrige molare Verhältnisse von Wasserstoff zu Nitrogruppen eingesetzt werden sollen, müssen die genannten Verdünnungsgase in ausreichender Menge zugesetzt werden, um den adiabaten Temperatursprung in solchen Grenzen zu halten, dass die maximale Katalysator-Temperatur (siehe unten) nicht überschritten wird.

Als Reaktoren für das erfindungsgemäße Verfahren können bei isothermer Betriebsweise alle bekannten Reaktoren eingesetzt werden, die für Gasphasenreaktionen mit gekühlten stationären Katalysatorschüttungen geeignet sind. Geeignet sind z. B. Rohrbündelreaktoren, in denen sich der Katalysator innerhalb von Wärmeträger umspülten Rohren befindet und Reaktoren, in denen umgekehrt der Wärmeträger innerhalb der Rohre fließt und der Katalysator sich außerhalb der Rohre befindet. Beispielsweise sind solche Reaktoren aus **DE 28 48 014 A1** und **DE 30 07 202 A1** bekannt. Die Länge der Katalysatorschüttung in Strömungsrichtung liegt beim erfindungsgemäßen Verfahren bei 0,5 m bis 20 m, bevorzugt 1 m bis 10 m, besonders bevorzugt bei 2 m bis 6 m. Die Schüttungslänge kann ggf. auch durch mehrere hintereinander geschaltete Reaktoren erreicht werden.

Als Reaktoren für das erfindungsgemäße Verfahren können bei adiabater Betriebsweise einfache Reaktoren, in denen der Katalysator in Form einer Schüttung zwischen einfachen Auflagerosten und/oder Metallsieben angeordnet ist, verwendet werden. Ein Wärmeträgerkreislauf innerhalb des Reaktors entfällt völlig, da sich die Reaktionsenthalpie – ggf. bis auf geringfügige, unvermeidbare Wärmeverluste – quantitativ in der Temperaturdifferenz zwischen Edukt- und Produktgasstrom widerspiegelt. Reaktoren solchen Typs sind in allen Größen preiswert und robust.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei maximalen Katalysator-Temperaturen von 600 °C, bevorzugt 550 °C, besonders bevorzugt 500 °C und außerordentlich besonders bevorzugt 460 °C betrieben. Dies gilt für die isotherme und adiabate Verfahrensweise gleichermaßen. Die maximale Katalysatortemperatur bezieht sich im isothermen Verfahren auf kurzzeitige Temperaturspitzen (sog. Hotspots) im Katalysatorbett, die sich großtechnisch auch mit optimierten Kühlkreisläufen nicht immer vermeiden lassen. Solche Temperaturspitzen werden jedoch rasch wieder abgekühlt, sodass im isothermen Verfahren die Austrittstemperatur des Produktgasgemisches im Wesentlichen gleich der Eingangstemperatur des Eduktgasgemisches ist. Die Eingangstemperatur des gasförmigen Reaktionsgemisches liegt zwischen 200 °C und 460 °C, bevorzugt zwischen 210 °C und 440 °C, besonders bevorzugt

zwischen 215 °C und 300 °C und außerordentlich besonders bevorzugt zwischen 220 °C und 260 °C. Dies gilt für die isotherme und adiabate Verfahrensweise gleichermaßen. In isothermen Verfahren kann es von Vorteil sein, wenn die Temperatur des Kühlmediums während einer Fahrperiode (siehe unten) kontinuierlich oder schrittweise angehoben wird.

Bei der bevorzugten Verwendung stationärer Katalysatorschüttungen ist der eingesetzte Katalysator nach einer bestimmten Zeitspanne (*Betriebszeit*) so deaktiviert, dass kein zufriedenstellender Umsatz an Nitroverbindung mehr erzielt wird. Dann wird die Reaktion unterbrochen und der Katalysator regeneriert. Nach erfolgter Regeneration kann die Reaktion in einer neuen *Fahrperiode* wieder angefahren werden.

Die Regenerierung deaktivierter Katalysatorschüttungen erfolgt mit Stickstoff/Luftmischungen bei Temperaturen von 200 °C bis 400 °C, bevorzugt bei 250 °C bis 350 °C, ohne Ausbau des Katalysators aus dem Reaktor. Dabei wird im Allgemeinen bei Stickstoff-Gehalten von 85 Vol.-% bis 100 Vol.-% im Gasstrom begonnen und der Sauerstoff-Gehalt während des Abbrennens schrittweise auf den Gehalt reiner Luft angehoben. Gegebenenfalls können am Ende der Regenerierung mit reinem Sauerstoff hartnäckige Verkokungen abgebrannt werden. Anstelle von Stickstoff können auch andere inerte Gase zu Sauerstoff oder Luft zugemischt werden, wie Argon, Helium und/oder Wasserdampf.

Die in bestimmten Ausführungsformen übliche Verdünnung des Reaktionsgemisches mit einem inerten Gas wird bevorzugt zu Beginn einer Fahrperiode mit frischem Katalysator und nach dem Regenerieren des Katalysators durch Abbrennen mit Luft und Reduzierung mit Wasserstoff angewendet. Bevorzugt wird in den ersten 300 Stunden, besonders bevorzugt in den ersten 200 Stunden, insbesondere in den ersten 100 Stunden, nach dem Wiederauffahren mit einem Inertgas verdünnt.

Bei der bevorzugten isothermen Fahrweise liegt der absolute Gesamtdruck bei Eintritt in den Reaktor zwischen 0,500 bar und 6,00 bar, bevorzugt zwischen 1,10 bar und 3,00 bar, besonders bevorzugt zwischen 1,20 bar und 2,00 bar. Bei der adiabaten Fahrweise liegt der absolute Gesamtdruck bei Eintritt in den Reaktor zwischen 1,00 bar und 50,0 bar, bevorzugt zwischen 2,00 bar und 20,0 bar, besonders bevorzugt zwischen 2,00 bar und 10,0 bar.

Die Belastung der erfindungsgemäßen Katalysatoren mit eingesetzter aromatischer Nitroverbindung sollte kontinuierlich oder stufenweise von $0,010 \text{ kg}_{\text{Nitroverbindung}} / (l_{\text{Katalysator}} \cdot \text{h})$ bis $0,20 \text{ kg}_{\text{Nitroverbindung}} / (l_{\text{Katalysator}} \cdot \text{h})$ auf $0,50 \text{ kg}_{\text{Nitroverbindung}} / (l_{\text{Katalysator}} \cdot \text{h})$ bis $5,0 \text{ kg}_{\text{Nitroverbindung}} / (l_{\text{Katalysator}} \cdot \text{h})$ erhöht werden, wobei die maximale Belastung innerhalb von 10 bis 1 000 Stunden erreicht wird. Die Angabe „ $l_{\text{Katalysator}}$ “ bezieht sich dabei auf das Schüttvolumen des Katalysators, welches in diesem Fall identisch ist mit dem Innenvolumen des Teils des Reaktors, der mit Katalysator gefüllt ist.

Die hohe Endbelastung wird bis zum Durchbruch nicht umgesetzter Nitroverbindung konstant gehalten. Wenn die Eduktkonzentration am Reaktorende einen zu hohen Wert annimmt kann bei isothermer Fahrweise die Temperatur des Wärmeträgers angehoben werden. Alternativ oder zusätzlich kann auch die Belastung an Nitroverbindung gesenkt werden, um eine Produktionsunterbrechung zur Regeneration des Katalysators hinauszuzögern. Die letztgenannte Möglichkeit lässt sich natürlich auch bei adiabater Fahrweise umsetzen. Weitere Möglichkeiten bei adiabater Fahrweise umfassen das Anheben der Eintrittstemperatur und das Zulassen eines höheren Temperatursprungs. Wann ein „zu hoher“ Wert an Nitroaromat im Produktstrom erreicht ist, hängt von den konkreten Bedingungen einer Produktionsanlage ab, bspw. der Leistungsfähigkeit der nachgeschalteten Destillation oder auch dem angestrebten Einsatzgebiet des aromatischen Amins. Unter Umständen kann es sinnvoll sein, bereits bei den ersten Anzeichen von nicht umgesetzten Nitroaromaten im Produkt (d. h. in der Größenordnung von 10 ppm Nitroaromat) eine oder mehrere der geschilderten Maßnahmen durchzuführen.

Die technische Verwirklichung eines Verfahrens mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren kann beispielsweise wie folgt erfolgen: Ein Kreisgasstrom, im Wesentlichen bestehend aus Wasserstoff und wenig Wasser, wird verdichtet, um die Strömungswiderstände der Anlage zu überwinden. Mittels Gegenstromwärmetauschung wird der Gasstrom aufgeheizt, wobei die Wärme z. B. dem Kreisgasstrom vor der Kondensation der Produkte entnommen wird. Der Kreisgasstrom wird auf die gewünschte Temperatur gebracht. Im Frischwasserstoff, der den verbrauchten ersetzt, wird der zu hydrierende Nitroaromat verdampft, überhitzt und anschließend mit dem Kreisgasstrom vermischt. Das Gasgemisch wird in einen thermostatisierten Reaktor (z. B. Rohrbündelreaktor) mit stationär angeordnetem Katalysator (isotherme Fahrweise) oder in einen gut isolierten Reaktor ohne Vorrichtung zur Wärmeabfuhr (adiabate Fahrweise) eingeleitet. Die freiwerdende Reaktionswärme wird bei isothermer Fahrweise mittels eines Wärmeträgers (z. B. Wärmeträgeröl oder Salzschnmelze) dem Reaktor entnommen; bei adiabater Fahrweise spiegelt sie sich in einem entsprechenden Temperaturanstieg des Produktgasstroms (adiabater Temperatursprung) wider. Der den Reaktor verlassende Produktstrom wird zum Aufheizen des Kreisgasstroms genutzt und dann bis zur Kondensation von gebildeten Amin und Wasser abgekühlt. Die Flüssigkeiten werden ausgeschleust, ebenso eine kleine Menge Kreisgas zum Entfernen von inerten Gasen, z. B. Stickstoff oder Ammoniak, die sich sonst anreichern würden. Das Kreisgas wird anschließend wieder dem Verdichter zugeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren mit den neuen Katalysatoren zeichnet sich insbesondere durch einen geringen Gehalt an phenolischen Nebenprodukten (insbesondere einem geringeren Gehalt an Phenol) in den Rohprodukten aus, wie durch die Beispiele veranschaulicht wird.

Beispiele

Beispiel 1: Katalysatorpräparation

1a) Ohne Kalium, gemäß DE 28 49 002 A1 (Vergleich)

1,00 Liter (Schüttvolumen) eines α -Al₂O₃-Trägers in Kugelform mit 3,0 bis 5,0 mm Durchmesser ($x_{50,3}$), einer BET-Oberfläche von 9,8 m²/g, einer Saugfähigkeit von 45,1 ml Wasser pro 100 g Träger und einer Schüttdichte von 812 g/l wurde mit 366 ml einer 10,8 g (entsprechend 0,27 mol) NaOH enthaltenden wässrigen Lösung imprägniert. Die Lösung wurde innerhalb weniger Minuten völlig vom Träger aufgenommen.

Der feuchte Träger wurde in einem warmen aufsteigenden starken Luftstrom getrocknet. Die Trockenzeit bis zur Gewichtskonstanz betrug ungefähr 15 Minuten. Der Restfeuchtegehalt lag nach dem Abkühlen etwa bei 1 % der Saugfähigkeit des Trägers.

Der so vorbehandelte trockene Träger wurde seiner Saugfähigkeit entsprechend mit 366 ml einer wässrigen Natriumtetrachloropalladat-Lösung, die 9,0g Palladium (entsprechend 0,846 mol) enthielt, getränkt und 15 Minuten stehen gelassen. Zur Reduktion der auf dem Träger abgeschiedenen Palladiumverbindung zu metallischem Palladium wurde der Katalysator mit 400 ml einer 10%igen wässrigen Hydrazinhydrat- Lösung überschichtet und 2 Stunden stehen gelassen. Danach wurde der Katalysator mit vollentsalztem Wasser gründlich gespült, bis keine Ionen der bei der Katalysatorherstellung verwendeten Verbindungen im Waschwasser mehr nachweisbar waren was nach ca. 10 Stunden der Fall war.

Anschließend wurde wieder in einem starken warmen aufsteigenden Luftstrom bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Der Pd-haltige Katalysator wurde anschließend mit 366 ml einer wässrigen, 9,0 g Vanadium als Vanadyloxalat enthaltenden Lösung getränkt. Die Trocknung des Trägers im Warmluftstrom erfolgte wie oben angegeben. Anschließend wurde der Katalysator in einem Rohrofen bei 300 °C 6 Stunden thermisch behandelt, wobei das Oxalat zersetzt wurde.

Abschließend wurde der Katalysator mit 366 ml einer wässrigen, 3,0 g Blei als Bleiacetat enthaltenden Lösung getränkt und wiederum im aufsteigenden Luftstrom getrocknet.

Der fertige Katalysator enthielt 9,0 g Pd, 9,0 g Vanadium und 3,0 g Blei pro Liter Schüttvolumen des Trägers und entsprach dem Katalysator aus Beispiel 1 in DE 28 49 002 A1.

1b) 0,090 Massen-% Kalium als Kaliumsulfat (erfindungsgemäß)

1,000 kg eines Katalysators gemäß Beispiel 1 wurde mit einer Lösung aus 2,0 g K_2SO_4 in 400 ml Wasser getränkt. Anschließend wurde der Katalysator im Warmluftstrom bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Katalysator enthielt 0,037 Massen-% Schwefel.

1c) 0,0090 Massen-% Kalium als Kaliumsulfat (Vergleich)

1,000 kg eines Katalysators gemäß Beispiel 1 wurde mit einer Lösung aus 0,20 g K_2SO_4 in 400 ml Wasser getränkt. Anschließend wurde der Katalysator im Warmluftstrom bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Katalysator enthielt 0,0037 Massen-% Schwefel.

1d) 0,44 Massen-% Kalium als Kaliumsulfat (Vergleich)

1,000 kg eines Katalysators gemäß Beispiel 1 wurde mit einer Lösung aus 10,0 g K_2SO_4 in 400 ml Wasser getränkt. Anschließend wurde der Katalysator im Warmluftstrom bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Katalysator enthielt 0,18 Massen-% Schwefel und liegt damit im Vorzugsbereich des in EP 1 882 681 A1 offenbarten Schwefelgehalts von 0,1 bis 1 Massen-%.

1e) Dotierung mit Natrium als Natriumsulfat (Vergleich)

1,000 kg eines Katalysators gemäß Beispiel 1 wurde mit einer Lösung aus 2,0 g Na_2SO_4 in 400 ml Wasser getränkt. Anschließend wurde der Katalysator im Warmluftstrom bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Katalysator enthielt 0,045 Massen-% Schwefel.

1f) 0,10 Massen-% Kalium als Kaliumchlorid (erfindungsgemäß)

1,000 kg eines Katalysators gemäß Beispiel 1 wurde mit einer Lösung aus 2,00 g KCl in 400 ml Wasser getränkt. Anschließend wurde der Katalysator im Warmluftstrom bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Beispiel 2: Nitrobenzolhydrierung**Allgemeine Versuchsbedingungen**

Als Reaktor diente ein mit Öl thermostatisiertes Rohr mit einem Innendurchmesser von ca. 26 mm, in das eine 285 cm hohe Schüttung des jeweiligen Katalysators eingebracht wurde. Der Katalysator

wurde vor jedem Versuch zunächst mit Stickstoff, dann mit Wasserstoff gespült und dann im Wasserstoffstrom von ca. 1500 NL/h (Normliter pro Stunde) in 5 Stunden auf 240 °C aufgeheizt. Anschließend wurde begonnen, Nitrobenzol im Wasserstoffstrom zu verdampfen. Die Nitrobenzol-Wasserstoff-Mischung gelangte mit ca. 230 °C auf die Oberfläche der Katalysatorschüttung. Die spezifische Belastung des Katalysators wurde zu Beginn jedes Versuchs schrittweise von $0,20 \text{ kg}_{\text{Nitrobenzol}} / (\text{l}_{\text{Katalysator}} \cdot \text{h})$ auf $1,0 \text{ kg}_{\text{Nitrobenzol}} / (\text{l}_{\text{Katalysator}} \cdot \text{h})$ erhöht. Dies erfolgte in der Art, dass der Katalysator an keiner Stelle wärmer als 400 °C wurde. Die Änderung der Öltemperatur entlang des Reaktorrohres betrug ca. $\pm 1 \text{ K}$. Die Strömungsgeschwindigkeit des Öls entlang der Rohroberfläche betrug ca. 1,5 m/s.

Gegebenenfalls durchgeführte Regenerierungen des Katalysators erfolgten nach Inertisierung des Reaktors mit Stickstoff. Der Reaktor wurde im Stickstoffstrom von 1500 NL/h auf 270 °C temperiert. Dann wurde der Stickstoffstrom innerhalb von 12 h schrittweise auf 0 NL/h reduziert und im gleichen Zeitraum ein Luftstrom von 0 NL/h schrittweise auf 500 NL/h erhöht. Der Reaktor wurde weitere 24 h lang bei 270 °C mit 500 NL/h Luft beaufschlagt, um Verkokungen abzubrennen.

Umsätze, Selektivitäten und Phenolgehalte wurden mittels Gaschromatographie bestimmt.

2a) Katalysator aus Beispiel 1a (Vergleich)

2aa) Erste Fahrperiode

Der Versuch wurde entsprechend den allgemeinen Versuchsbedingungen durchgeführt. Nach 750 h wurde begonnen, die Öltemperatur in Schritten von 5 K pro Tag zu erhöhen, bis 300 °C Öltemperatur erreicht wurden. Der Katalysator erreichte eine Betriebszeit von ca. 1080 Stunden, nach denen der Nitrobenzol-Gehalt des Kondensates von 0 auf ca. 300 ppm anstieg und der Katalysator daraufhin durch Abbrennen regeneriert werden musste. Die durchschnittliche Selektivität betrug 99,63 %, und der durchschnittliche Phenolgehalt im Rohanilin lag bei 194 ppm.

2ab) Zweite Fahrperiode

In der zweiten Fahrperiode, also nach dem Regenerieren, steigerte sich die Betriebszeit auf ca. 1340 h. Die Erhöhung Öltemperatur erfolgte in Schritten von 5 K pro Tag, beginnend nach 1000 h bis 300 °C Öltemperatur erreicht waren. Die durchschnittliche Selektivität betrug 99,61 %, und der durchschnittliche Phenolgehalt im Rohanilin lag bei 159 ppm.

2b) Katalysator aus Beispiel 1b (erfindungsgemäß)2ba) Erste Fahrperiode

Der Versuch wurde entsprechend den allgemeinen Versuchsbedingungen durchgeführt. Nach 750 h wurde begonnen, die Öltemperatur in Schritten von 5 K pro Tag zu erhöhen, bis 300 °C Öltemperatur erreicht wurden. Der Katalysator erreichte eine Betriebszeit von ca. 1090 Stunden, nach denen der Nitrobenzol-Gehalt des Kondensates von 0 auf ca. 300 ppm anstieg und der Katalysator daraufhin durch Abbrennen regeneriert werden musste. Die durchschnittliche Selektivität betrug 99,72 %, und der durchschnittliche Phenolgehalt im Rohanilin lag bei 109 ppm.

2bb) Zweite Fahrperiode

In der zweiten Fahrperiode, also nach dem Regenerieren, steigerte sich die Betriebszeit auf ca. 1320 h. Die Erhöhung Öltemperatur erfolgte in Schritten von 5 K pro Tag, beginnend nach 1050 h bis 300 °C Öltemperatur erreicht waren. Die durchschnittliche Selektivität betrug 99,74 %, und der durchschnittliche Phenolgehalt im Rohanilin lag bei 74 ppm.

2bc) Dritte Fahrperiode

In der dritten Fahrperiode, also nach dem zweiten Regenerieren, steigerte sich die Betriebszeit auf ca. 1420 h. Die Erhöhung Öltemperatur erfolgte in Schritten von 5 K pro Tag, beginnend nach 1150 h bis 300 °C Öltemperatur erreicht waren. Die durchschnittliche Selektivität betrug 99,79 %, und der durchschnittliche Phenolgehalt im Rohanilin 50 ppm.

2c) Katalysator aus Beispiel 1c (Vergleich)

Der Versuch wurde entsprechend den allgemeinen Versuchsbedingungen durchgeführt. Nach 725 h wurde begonnen, die Öltemperatur in Schritten von 5 K pro Tag zu erhöhen, bis 300 °C Öltemperatur erreicht wurden. Der Katalysator erreichte eine Betriebszeit von ca. 1100 Stunden, nach denen der Nitrobenzol-Gehalt des Kondensates von 0 auf ca. 300 ppm anstieg und der Katalysator daraufhin durch Abbrennen regeneriert werden musste. Die durchschnittliche Selektivität betrug 99,70 %, und der durchschnittliche Phenolgehalt im Rohanilin 147 ppm.

2d) Katalysator aus Beispiel 1d (Vergleich)

Der Versuch wurde entsprechend den allgemeinen Versuchsbedingungen durchgeführt. Nach 580 h wurde begonnen, die Öltemperatur in Schritten von 5 K pro Tag zu erhöhen, bis 300 °C Öltemperatur

erreicht wurden. Der Katalysator erreichte eine Betriebszeit von ca. 870 Stunden, nach denen der Nitrobenzol-Gehalt des Kondensates von 0 auf ca. 300 ppm anstieg und der Katalysator daraufhin durch Abbrennen regeneriert werden musste. Die durchschnittliche Selektivität betrug 99,92 %, und der durchschnittliche Phenolgehalt im Rohanilin lag bei 22 ppm.

2e) Katalysator aus Beispiel 1e (Vergleich)

Der Versuch wurde entsprechend den allgemeinen Versuchsbedingungen durchgeführt. Nach 530 h wurde begonnen, die Öltemperatur in Schritten von 5 K pro Tag zu erhöhen, bis 300 °C Öltemperatur erreicht wurden. Der Katalysator erreichte eine Betriebszeit von ca. 870 Stunden, nach denen der Nitrobenzol-Gehalt des Kondensates von 0 auf ca. 300 ppm anstieg und der Katalysator daraufhin durch Abbrennen regeneriert werden musste. Die durchschnittliche Selektivität betrug 99,75 %, und der durchschnittliche Phenolgehalt im Rohanilin lag bei 98 ppm.

2f) Katalysator aus Beispiel 1f (erfindungsgemäß)

Der Versuch wurde entsprechend den allgemeinen Versuchsbedingungen durchgeführt. Nach 530 h wurde begonnen, die Öltemperatur in Schritten von 5 K pro Tag zu erhöhen, bis 300 °C Öltemperatur erreicht wurden. Der Katalysator erreichte eine Betriebszeit von ca. 1150 Stunden, nach denen der Nitrobenzol-Gehalt des Kondensates von 0 auf ca. 300 ppm anstieg und der Katalysator daraufhin durch Abbrennen regeneriert werden musste. Die durchschnittliche Selektivität betrug 99,86 %, und der durchschnittliche Phenolgehalt im Rohanilin lag bei 102 ppm.

Die folgende Tabelle stellt die Resultate einander gegenüber.

Tabelle:

Bei- spiel	Katalysator	Dotierungsmittel	Betriebszeit (Umsatz > 99,97 %)	Durch- schnittliche Selektivität	Durch- schnittlicher Phenolgehalt
		(gDotierungsmittel/ kgKatalysatorvorläuferverbindung)	[h]	[%]	[ppm]
2aa (Vgl.)	1a	-	1080	99,63	194
2ab (Vgl.)	1a (regeneriert)	-	1340	99,61	159
2ba (erf.)	1b	K ₂ SO ₄ (2,0)	1090	99,72	109
2bb (erf.)	1b (regeneriert)		1320	99,74	74
2bc (erf.)	1b (2x regeneriert)		1420	99,79	50
2c (Vgl.)	1c	K ₂ SO ₄ (0,20)	1100	99,70	147
2d (Vgl.)	1d	K ₂ SO ₄ (10,0)	870	99,92	22
2e (Vgl.)	1e	Na ₂ SO ₄ (2,0)	830	99,75	98
2f (erf.)	1f	KCl (2,0)	1150	99,86	102

(erf. = erfindungsgemäß; Vgl. = Vergleichsversuch)

Wie ein Vergleich von Katalysator 1a mit 1b zeigt, lässt sich durch Einsatz des mit Kalium dotierten Katalysators 1b der Phenolgehalt signifikant reduzieren, ohne dass sich die Betriebszeit nachteilig

verändert (die Betriebszeiten von 2aa und 2ba sowie von 2ab und 2bb sind im Rahmen der Messgenauigkeit gleich). Eine Reduzierung des Kaliumgehalts um den Faktor 10 führt wieder zu erheblich erhöhten Phenolgehalten (vgl. 2c mit 2ba). Bei sehr hohen Kaliumgehalten sinkt der Phenolgehalt zwar drastisch (siehe 2d), jedoch um den Preis einer signifikant reduzierten Betriebszeit, was den Vorteil der verringerten Phenolbildung überkompensiert. Der Einsatz von Natriumsulfat verringert zwar ebenfalls die Phenolwerte, jedoch um den Preis einer verkürzten Betriebszeit (vgl. 2e und 2ba). Versuch 2f zeigt, dass die Effekte nicht auf Schwefel zurückzuführen sind.

Patentansprüche

1. Katalysator umfassend einen keramischen Träger mit einer BET-Oberfläche von weniger als 40 m²/g und

- (a) 1,0 g bis 100 g wenigstens eines Metalls der Gruppen 8 bis 12 des Periodensystems der Elemente,
- (b) 1,0 g bis 100 g wenigstens eines Metalls der Gruppen 4 bis 6 und 12 des Periodensystems der Elemente und
- (c) 1,0 g bis 100 g wenigstens eines Metalls der Gruppen 14 und 15 des Periodensystems der Elemente,

pro Liter Schüttvolumen des keramischen Trägers,

wobei der Katalysator mit

- (d) Kalium in einem Gehalt von 0,0050 Massen-% bis 0,20 Massen-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators,

dotiert ist.

2. Katalysator nach Anspruch 1, bei dem der keramische Träger ein Metalloxid, ein Metallmischoxid oder eine Mischung aus Metalloxid und Metallmischoxid der Elemente ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Magnesium, Aluminium, Silicium, Germanium, Zirkonium und Titan ist.

3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, der als keramischen Träger α -Aluminiumoxid mit einer BET-Oberfläche von weniger als 10 m²/g

und der

- (a) 8,0 g – 50 g Palladium,
- (b) 8,0 g – 50 g Vanadium,
- (c) 2,0 g – 10 g Blei

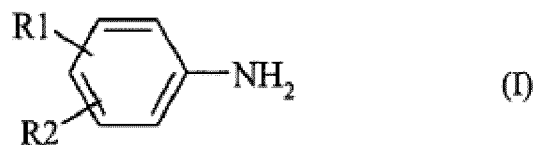
pro Liter Schüttvolumen des α -Aluminiumoxids,

und der

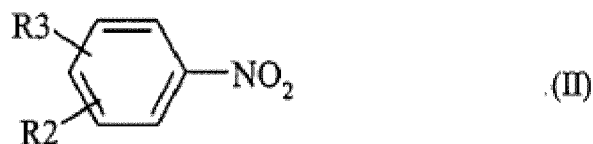
- (d) Kalium in einem Gehalt von 0,070 Massen-% bis 0,12 Massen-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators,

enthält.

4. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem der Katalysator mit Kalium (d) in Form von Kaliumsulfat, Kaliumchlorid, Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Kaliumbromid, Kaliumacetat, Kaliumformiat und/oder Kaliumnitrat dotiert ist.
5. Katalysator nach Anspruch 3, bei dem der Katalysator mit Kalium (d) in Form von Kaliumsulfat oder Kaliumchlorid dotiert ist.
6. Verfahren zur Herstellung von aromatischen Aminen der Formel



in der R1 und R2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeuten, wobei R1 zusätzlich NH₂ bedeuten kann, durch Hydrierung von Nitroaromaten der Formel



in der R2 und R3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeuten, wobei R3 zusätzlich NO₂ bedeuten kann,

mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 5.

7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem Anilin durch Hydrierung von Nitrobenzol hergestellt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, bei dem die Hydrierung isotherm in einem Reaktor mit Abführung der entstehenden Reaktionswärme durch ein Kühlmedium durchgeführt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem
- das molare Verhältnis von Wasserstoff zu Nitrogruppen 3 : 1 bis 30 : 1,
- der absolute Druck am Eintritt des Reaktors 0,500 bar bis 6,00 bar,
- die Eingangstemperatur des gasförmigen Reaktionsgemisches 200 °C bis 460 °C,
- und
- die maximale Katalysator-Temperaturen 600 °C
- betragen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/066749

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. B01J23/62 B01J23/64 B01J23/648 B01J35/00 B01J37/02
 B01J35/10 C07C209/36
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 28 49 002 A1 (BAYER AG) 22 May 1980 (1980-05-22) cited in the application the whole document	1-9
A	----- EP 0 507 118 A2 (BASF AG [DE]) 7 October 1992 (1992-10-07) page 4; tables examples	1-9
A	----- EP 0 371 331 A1 (BAYER AG [DE]) 6 June 1990 (1990-06-06) claim 3; examples -----	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 26 October 2012	Date of mailing of the international search report 07/11/2012
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Besselmann, Sonja
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/066749

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
DE 2849002	A1	22-05-1980	BR 7905432 A	20-05-1980
			CA 1136651 A1	30-11-1982
			DE 2849002 A1	22-05-1980
			EP 0011090 A1	28-05-1980
			ES 483534 A1	16-05-1980
			JP 1629930 C	20-12-1991
			JP 2034938 B	07-08-1990
			JP 55066545 A	20-05-1980
			MX 151217 A	11-10-1984
			US 4265834 A	05-05-1981
			ZA 7904454 A	24-09-1980
EP 0507118	A2	07-10-1992	DE 4110457 A1	01-10-1992
			EP 0507118 A2	07-10-1992
			JP 5097780 A	20-04-1993
EP 0371331	A1	06-06-1990	DE 3840194 A1	31-05-1990
			EP 0371331 A1	06-06-1990
			JP 2180640 A	13-07-1990
			JP 2925191 B2	28-07-1999
			US 5097071 A	17-03-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/066749

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B01J23/62 B01J23/64 B01J23/648 B01J35/00 B01J37/02 B01J35/10 C07C209/36 ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTER GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B01J C07C Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 28 49 002 A1 (BAYER AG) 22. Mai 1980 (1980-05-22) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-9
A	EP 0 507 118 A2 (BASF AG [DE]) 7. Oktober 1992 (1992-10-07) Seite 4; Tabellen Beispiele -----	1-9
A	EP 0 371 331 A1 (BAYER AG [DE]) 6. Juni 1990 (1990-06-06) Anspruch 3; Beispiele -----	1-9
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
26. Oktober 2012		07/11/2012
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Besselmann, Sonja

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/066749

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2849002	A1	22-05-1980	BR 7905432 A 20-05-1980
			CA 1136651 A1 30-11-1982
			DE 2849002 A1 22-05-1980
			EP 0011090 A1 28-05-1980
			ES 483534 A1 16-05-1980
			JP 1629930 C 20-12-1991
			JP 2034938 B 07-08-1990
			JP 55066545 A 20-05-1980
			MX 151217 A 11-10-1984
			US 4265834 A 05-05-1981
			ZA 7904454 A 24-09-1980

EP 0507118	A2	07-10-1992	DE 4110457 A1 01-10-1992
			EP 0507118 A2 07-10-1992
			JP 5097780 A 20-04-1993

EP 0371331	A1	06-06-1990	DE 3840194 A1 31-05-1990
			EP 0371331 A1 06-06-1990
			JP 2180640 A 13-07-1990
			JP 2925191 B2 28-07-1999
			US 5097071 A 17-03-1992
