

(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
28. November 2002 (28.11.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/094434 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01J 23/755**, 21/06, 35/10, 37/03, C07C 209/36

(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; Bardehle, Pagenberg-Dost Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/05423

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum: 16. Mai 2002 (16.05.2002)

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 101 24 600.5 21. Mai 2001 (21.05.2001) DE

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **VANOPPEN, Dominic** [BE/BE]; Dahlialaan 12, 2950 Kapellen (BE). **SCHWAB, Ekkehard** [DE/DE]; Berwartsteinstr. 4, 67434 Neustadt (DE). **MÜLLER, Jörn** [DE/DE]; An der Riehe 2, 49152 Bad Essen (DE). **PENZEL, Ulrich** [DE/DE]; Winzergasse 12, 01945 Tettau (DE). **GEORGI, Gunter** [DE/US]; 15580 George O'Neal Road, Apt. 423, Baton Rouge, LA 70817 (US). **WEIDNER, Bernd** [DE/DE]; Siedlungsweg 3h, 01994 Wormlage (DE). **TITTELBACH-HELM-RICH, Dietrich** [DE/DE]; Hauptstrasse 11b, 01561 Tauscha (DE). **DAHLHAUS, Jürgen** [DE/BE]; Dreve des Renards 2(b.4), B-1180 Brüssel (BE).

(54) Title: NI/TIO2 HYDROGENATION CATALYST

(54) Bezeichnung: NI/TIO2-HYDRIERKATALYSATOR

WO 02/094434 A1

(57) Abstract: A catalyst containing nickel on a TiO₂ carrier, which can be obtained by jointly precipitating nickel and at least one other metal selected from the group consisting of Si, Zr, Hf, alkaline earth metals Y, La, Ce and optionally at least one doping metal selected from groups 5 to 11 of the periodic system of the elements, from a solution containing the corresponding metal salt onto a particle-shaped TiO₂ carrier, and by subsequently drying, calcinating and reducing, and optionally passivating in order to obtain nickel-containing catalyst. Said catalyst is particularly used for hydrogenating nitro-aromatic compounds.

(57) Zusammenfassung: Ein Katalysator, enthaltend Nickel auf einem TiO₂-Träger, ist erhältlich durch gemeinsame Fällung von - Nickel und mindestens einem weiteren Metall, ausgewählt aus Si, Zr, Hf, Erdalkalimetallen, Y, La, Ce und - gegebenenfalls mindestens einem Dotiermetall, ausgewählt aus den Gruppen 5 bis 11 des Periodensystems der Elemente, - aus einer Lösung, die entsprechende Metallsalze enthält, auf einen teilchenförmigen TiO₂-Träger, anschließendes Trocknen, Calcinieren und Reduzieren und gegebenenfalls Passivieren zum nickelhaltigen Katalysator. Er dient insbesondere zur Hydrierung von nitroaromatischen Verbindungen.

Ni/TiO₂-Hydrierkatalysator

5

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Hydrierkatalysator, der Nickel auf einem TiO₂-Träger enthält. Der Katalysator wird insbesondere für die Hydrierung von nitroaromatischen Verbindungen zu entsprechenden aromatischen Aminoverbindungen eingesetzt.

10

Der Einsatz von nickelhaltigen Katalysatoren als Hydrierkatalysatoren ist seit langem bekannt. In Russian Journal of Applied Chemistry, Vol. 70, No. 8, 1997, Seiten 1236 bis 1253 ist die Herstellung derartiger nickelhaltiger Katalysatoren ausführlich beschrieben. Die beschriebenen Katalysatoren enthalten Nickel vornehmlich auf Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid als Träger. Sie können dabei durch Fällung auf den Träger oder durch Copräzipitation hergestellt werden. Es werden auch SiO₂/TiO₂-Träger eingesetzt, wobei angegeben wird, daß TiO₂ als Modifizierungsmittel zu mechanisch stabilen Katalysatoren führen kann.

15

DD-A-152 065 betrifft ein Verfahren zur Hydrierung von Nitroaromaten mit rührstabilen Suspensionskatalysatoren. Der Katalysator wird durch Fällung einer Nickelsalzlösung in Gegenwart von Kieselgel mit einer bestimmten Korngrößenverteilung hergestellt.

20

DD-A-284 371 betrifft ein Verfahren zur Reduktion von Nitroaromaten in Gegenwart eines Ni/SiO₂-Katalysators. Der Katalysator wird dabei auf einem Träger mit einer Größe von mehr als 1 mm geträgert und nach der Aktivierung passiviert. Vor der Umsetzung wird der Katalysator im Reaktor vermahlen.

25

US 3,868,332 betrifft einen Hydrierkatalysator, der insbesondere zur Umwandlung von Benzol in Cyclohexan eingesetzt wird. Der Katalysator wird durch gemeinsame Fällung von Nickel- und Silikat-Ionen in Gegenwart eines porösen Siliciumdioxidträgers hergestellt.

30

WO 95/14647 betrifft ein Verfahren zur Oligomerisierung von Olefinen zu hochlinearen Oligomeren. Dabei wird ein oxidischer Katalysator eingesetzt, der Nickeloxid,

35

- 2 -

Siliciumdioxid und Titandioxid sowie ein Alkalimetalloxid enthält. Der Katalysator wird durch gemeinsame Fällung einer Nickelsalzlösung mit einer Natronwasserglaslösung auf feinteiliges Titandioxidpulver hergestellt. Nickel liegt dabei in oxidischer Form vor, und der Katalysator wird in Form von gepreßten Tabletten als Festbett eingesetzt. Der Einsatz
5 als Hydrierkatalysator wird nicht beschrieben.

DE-A-199 09 176 und DE-A-199 09 168 betreffen Hydrierkatalysatoren, die Nickel und häufig Zirkonium auf einem zirkoniumhaltigen Träger aufweisen.
10 Bei der Hydrierung von nitroaromatischen Verbindungen zu aromatischen Aminoverbindungen wird der Katalysator einem stark alkalischen Medium ausgesetzt. Ein im Reaktionsmedium dispergierter Katalysator wird bei einer Kreisführung des Reaktionsgemisches bzw. beim Rühren einer hohen mechanischen Beanspruchung ausgesetzt. Er sollte eine solche Partikelgrößenverteilung aufweisen, daß er unter
15 Betriebsbedingungen sowohl gut dispergierbar als auch gut abtrennbar ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Katalysators für die Hydrierung von nitroaromatischen Verbindungen, der das vorstehende Eigenschaftsspektrum zeigt und die Nachteile der bekannten Katalysatoren vermeidet.
20

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch einen Katalysator, enthaltend Nickel auf einem TiO₂-Träger, erhältlich durch gemeinsame Fällung von
25
- Nickel und
- mindestens einem weiteren Metall, ausgewählt aus Si, Zr, Hf, Erdalkalimetallen, Y, La, Ce und
- gegebenenfalls mindestens einem Dotiermetall, ausgewählt aus den Gruppen 5 bis 11 des Periodensystems der Elemente,
- aus einer Lösung, die entsprechende Metallsalze enthält, auf einen teilchenförmigen TiO₂-Träger, anschließendes Trocknen, Calcinieren und
30 Reduzieren und gegebenenfalls Passivieren zum nickelhaltigen Katalysator.

Es wurde erfindungsgemäß gefunden, daß bei gemeinsamer Fällung von Nickel und einem anderen Trägerprekursormetall in Oxidform auf einen TiO₂-Träger teilchenförmige Katalysatoren erhalten werden, die sowohl in stark alkalischem Medium chemisch stabil sind als auch unter starker mechanischer Beanspruchung, beispielsweise durch eine
35

- 3 -

Kreislaufpumpe physisch stabil sind. Ausgehend von üblichen teilchenförmigen TiO₂-Trägern werden teilchenförmige Katalysatoren erhalten, die unter Betriebsbedingungen sowohl eine gute Dispergierbarkeit als auch eine gute Abtrennbarkeit aufweisen und einen guten Stofftransport erlauben.

5

Die gemeinsame Fällung von Nickel und einem weiteren Trägerprekursor erlaubt zudem eine vorteilhafte Teilchengrößenverteilung des Katalysators sowie die Ausbildung von kleinen Nickelkristalliten, die zu einer hohen Aktivität des Katalysators führen.

10 Die mittlere Teilchengröße (d_{50}) des Katalysators beträgt vorzugsweise mindestens 3 µm, besonders bevorzugt mindestens 4 µm, insbesondere mindestens 5 µm. Sie beträgt vorzugsweise maximal 80 µm, besonders bevorzugt maximal 40 µm.

15 Die Nickel-Kristallitgröße, bestimmt durch XRD, beträgt vorzugsweise mindestens 4 nm, besonders bevorzugt mindestens 7 nm. Sie beträgt vorzugsweise maximal 20 nm, besonders bevorzugt maximal 15 nm. Speziell bevorzugt sind Bereiche von 7 bis 15 nm und insbesondere 10 bis 12 nm. Diese Kristallitgrößen erlauben eine hohe Aktivität des Katalysators, wobei die Kristallite noch oberflächlich passiviert werden können, um den Katalysator an Luft handhabbar zu machen. Bei kleineren Teilchengrößen werden die 20 Kristallite bei der Passivierung leichter durchoxidiert. Größere Kristallitgrößen vermindern die Aktivität des Katalysators bei einer gegebenen Nickelmenge.

25 Der Anteil an Nickel im erfindungsgemäßen Katalysator beträgt vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 70 Gew.-%, insbesondere 50 bis 65 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator und bezogen auf Nickel als Metall.

30 Das Gewichtsverhältnis vom Oxid des mindestens einen weiteren Metalls zum TiO₂-Träger beträgt vorzugsweise (0,2 bis 4):1, besonders bevorzugt (0,5 bis 2):1, insbesondere (0,8 bis 1,2):1. Speziell werden ähnliche Mengen an TiO₂-Träger und Oxid des mindestens einen weiteren Metalls (anderer Trägerprekursor) eingesetzt.

Sofern mindestens ein Dotiermetall eingesetzt wird, beträgt seine Menge, bezogen auf das Oxid und den gesamten Katalysator, 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 7 Gew.-%.

- 4 -

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren zeigen eine hohe mechanische Stabilität, so daß sie beim Betrieb als dispergierter Katalysator im Laufe des Einsatzes zwar eine Teilchengrößenverkleinerung erfahren, diese jedoch in einem Bereich bleibt, der die Abtrennung des Katalysators mit einem Settler erlaubt. Die Abtrennung über einen Settler vereinfacht die Trennung des Katalysators vom Reaktionsgemisch und die nachfolgende Rückführung des Katalysators.

Sofern geringere Mengen des Katalysators im Verlauf des Verfahrens Teilchengrößen kleiner der bevorzugten angegebenen Teilchengröße bilden, ist dieses nicht schädlich, da hierüber verbrauchter Katalysator aus dem Reaktionssystem ausgeschleust werden kann, da er nicht im Settler zurückgehalten wird.

Insbesondere die spezifische Trägerkombination gibt dem erfindungsgemäßen Katalysator das vorteilhafte Eigenschaftsspektrum.

Der erfindungsgemäße Katalysator kann nach dem Reduzieren auch passiviert werden, um ihn lagerfähig und an der Luft einfach handhabbar zu machen. Hierzu kann beispielsweise auf DE-A-199 09 175 verwiesen werden.

Dabei kann der Katalysator bei der Herstellung einem oder mehreren Formgebungs-schritten unterworfen werden. Beispielsweise ist es möglich, den Katalysator nach dem Fällen und Trocknen, vor oder nach dem Calcinieren in eine gewünschte Form zu bringen, zu reduzieren, zu passivieren und sodann in Katalysatorteilchen der gewünschten Teilchengröße zu überführen. Beispielsweise kann der gefällte Katalysatorvorläufer aus der Fällösung abfiltriert und getrocknet werden, worauf Brocken aus dem Filterkuchen calciniert, reduziert, passiviert und wiederum vermahlen werden. Andere mögliche Formgebungsschritte sind die Tablettierung und das Strangpressen bzw. Extrusion.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators durch Fällung erfolgt allgemein vorzugsweise wie folgt:

TiO₂-Pulver (zum Beispiel S 150 von Kemira) wird auf einen Teilchendurchmesser < 100 µm gemahlen, in Wasser vorgelegt und 5 Minuten mit einem Ultrathurrax dispergiert. Gegebenenfalls wird jetzt Wasserglas als Si-Quelle zugegeben. Der pH-Wert wird eingestellt auf einen Wert zwischen 5 und 10, eine Lösung von Ni-Nitrat und

- 5 -

gegebenenfalls zusätzlichen Salzen wie Zr-Acetat, Ce-Nitrat, Mg-Nitrat wird innerhalb von 30 min zugepumpt, und der pH wird durch gleichzeitiges Pumpen von einer Sodalösung und gegebenenfalls einer Wasserglaslösung bei einem Wert zwischen 5 und 10 konstant gehalten. Danach wird unter Einblasen von Luft 30 min nachgerührt. Der pH-Wert wird mit Sodalösung auf einen Wert von mindestens 7,5 gebracht. Das Fällprodukt wird abfiltriert und gewaschen, bis es nitratfrei ist. Der Filterkuchen wird getrocknet (12 h, 120°C) und anschließend calciniert (4 h, 400°C). Das so erhaltene Produkt wird auf einen mittleren Teilchendurchmesser von < 100 µm zerkleinert und 4 h bei 400 bis 550°C in einem Wasserstoffstrom reduziert.

10

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines wie vorstehend definierten Katalysators, bei dem man die angegebenen Verfahrensschritte durchführt.

15

Zudem betrifft die Erfindung die Verwendung des Katalysators zur Hydrierung von nitroaromatischen Verbindungen.

20

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen Aminoverbindungen durch Hydrierung entsprechender nitroaromatischer Verbindungen, wobei die Hydrierung in Gegenwart eines wie vorstehend definierten Katalysators durchgeführt wird.

25

Dabei können beliebige nitroaromatische Verbindungen eingesetzt werden. Vorzugsweise sind die nitroaromatischen Verbindungen ausgewählt aus Nitrobenzol, Nitrotoluol und Dinitrotoluol. Entsprechende herzustellende aromatische Aminoverbindungen sind Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin und Toluylendiamin.

30

Die erfindungsgemäße Hydrierung kann in der Flüssig- und Gasphase kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Vorzugsweise wird sie in der Flüssigphase durchgeführt. Dabei kann die Umsetzung in Gegenwart eines geeigneten Lösungsmittels durchgeführt werden.

Besonders bevorzugt wird die Hydrierung in einer Dispersion des Katalysators durchgeführt.

- 6 -

Die Hydrierung wird vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 200°C, besonders bevorzugt 100 bis 140°C und einem Wasserstoffdruck von 5 bis 100 bar, besonders bevorzugt 20 bis 30 bar durchgeführt.

- 5 Für eine Beschreibung der Verfahrensbedingungen kann auch auf DE-A-199 09 168 verwiesen werden.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

- 10 Beispiele:

Die Herstellung der Katalysatoren erfolgte wie vorstehend im allgemeinen Herstellungsverfahren beschrieben. Zr wurde als Acetat, Si als Wasserglas, TiO₂ als Pulver eingesetzt, die anderen Metalle als Nitrate. Die gemeinsame Fällung erfolgt bei den in 15 Tabelle 1 genannten pH-Werten, die gegebenenfalls durch Zusatz von Sodalösung angepaßt wurden. Es wurde dann unter Einblasen von Luft für 1 h bei Raumtemperatur nachgerührt, worauf der pH-Wert, falls erforderlich durch Zugabe von Sodalösung, auf pH = 7,5 eingestellt wurde. Nach Abnutzen der Fällung und Waschen mit Wasser zur Entfernung von Nitrat wurde für 12 h bei 120°C getrocknet, gegebenenfalls durch ein 20 1 mm Sieb gedrückt, und für 4 h bei Temperaturen im Bereich von 350 bis 550°C reduziert und passiviert.

Die nach dem vorstehenden Verfahren hergestellten Katalysatoren wurden mittels XRD zur Bestimmung der Nickel-Kristallitgröße untersucht. Zudem wurde der d₅₀-Wert aus der Partikelgrößenverteilung bestimmt. Dies kann beispielsweise in einer Sympatec-Helos Suspensionszelle erfolgen, wobei als Dispersionsmittel Wasser mit 1 g/l Natrium-pyrophosphat eingesetzt wird. Zur Bestimmung der mechanischen Stabilität der Katalysatoren wurden diese für 1, 3 oder 10 min im Ultraturrax gemahlen. Sofern bei unterschiedlichen Temperaturen reduziert wurde, sind die Temperaturen angegeben. Die 25 30 Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Katalysatoren, hergestellt durch gemeinsames Auffällen, mit pH-Wert der Fällung, Ni-Kristallitgröße (XRD) und d₅₀-Wert aus der Partikelgrößenverteilung nach 1/3/10 min 35 Mahlen im Ultraturrax

- 7 -

Kat.	Herstellung	Ni (nm)	d_{50} (μm)
1	Fällung 50% Ni auf 25% ZrO ₂ /25% TiO ₂ RT, pH 5,7	14	(350°C) 8/6,4 / 4,6,(450°C) 8,1/ 6,4/ 5,7
2	Fällung 50% Ni auf 15% ZrO ₂ /35% TiO ₂ RT, pH 5,7	21	7,5/4,5/3
3	Fällung 50% Ni auf 25% TiO ₂ /25% ZrO ₂ , pH 5		8/6/3,5
4	Fällung 50% Ni auf 45% TiO ₂ +5% Ce ₂ O ₃ pH 6	12,5	7,3/4/3,7
5	Fällung 50% Ni auf 25% TiO ₂ +25% MgO pH 9	18,5	18/7,5/3,7
6	Fällung 50% Ni auf 25% TiO ₂ +25% MgO pH 10	6,0	18/12,5/3,4
7	Fällung 50% Ni auf 25% TiO ₂ +25% SiO ₂ pH 6	4,5	
8	Fällung 50% Ni auf 25% TiO ₂ +25% SiO ₂ pH 9	5,0	43/40/13
9	Fällung 50% Ni auf 25% TiO ₂ +25% SiO ₂ pH 6	5,5	55/40/17
10	Fällung 50% Ni auf 25% TiO ₂ +25% MgO:SiO ₂ pH 9	6,5	30/25/15
11	Fällung 50% Ni auf 25% TiO ₂ +25% MgO:SiO ₂ pH 10	6,0	42/33/20
12	Fällung 50% Ni auf 25% TiO ₂ +25% MgO:ZrO ₂ pH 9	9,5	18/14/3,4
13	Fällung 50% Ni auf 25% TiO ₂ +25% MgO:ZrO ₂ pH 10	6,0	36/31/8
14	Fällung 50% Ni auf +15% ZrO ₂ +5% Ce ₂ O ₃ auf 30% TiO ₂ pH 5,7	10	4,4/4,1/3,8
15	Fällung 50% Ni+25% SiO ₂ auf 25% TiO ₂ pH 5,7	5,5	10,6/8,8/3,0
16	Fällung 50% Ni+5% Fe+22,5% MgO:SiO ₂ auf 22,5% TiO ₂ pH 9	6	29/18/10
17	Fällung 50% Ni+5% Fe+22,5% ZrO ₂ auf 22,5% TiO ₂ pH 5,6	15	7,6/6,6/ 5,6
18	Fällung 70% Ni+15% MgO:SiO ₂ auf 15% TiO ₂ pH 9	6,5	7,4/4,4/3
V1	Fällung 50% Ni auf 50% TiO ₂ pH 5,6	54	5,6/4,8/4,3

RT: Raumtemperatur

- 5 Es wurden jeweils die von TiO₂ verschiedenen Komponenten auf TiO₂ gefällt.
 Die Prozentangaben beziehen sich auf das Oxidgewicht, für Ni auf das Metallgewicht

Die Katalysatoren wurden zur Hydrierung von Dinitrotoluol (DNT) zu Toluylendiamin (TDA) eingesetzt. Dabei wurde wie folgt vorgegangen:

- 8 -

Ein 300 ml Autoklav wurde mit 0,8 g eines frisch reduzierten Katalysators, 100 ml n-Butanol, 20 g DNT befüllt, mit Wasserstoff auf 25 bar hochgepresst und auf 80°C erhitzt. Als Maß für die Aktivität wurde die Wasserstoffaufnahme in 1/min genommen.

5

Die Ergebnisse der Abreicherungsversuche sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Abreicherungsversuche (80°C, 25 bar, 100 ml n-Butanol, 20 g DNT, 0,8 g Katalysator, 3h)

10

Kat.	Umsatz (5)	TDA-Ausb. (%)	H ₂ -Aufn. (l/min)
1	100	96,76	0,10
2	100	97,64	0,40
7	100	98,78	0,70
8	100	99,03	0,48
9	100	99,11	0,37
10	100	97,35	0,40
11	100	98,09	0,67
12	100	97,77	0,12
13	100	97,79	0,17
14	100	99,21	0,23
15	100	97,58	0,75
16	100	98,6	2,00
17	100	96,82	0,28
18	100	99	0,53
V1	100	99,48	0,13

Aus den Ergebnissen geht hervor, daß die erfindungsgemäßen Katalysatoren eine vorteilhafte Kombination von Aktivität und mechanischer Stabilität aufweisen.

- 9 -

Patentansprüche

1. Katalysator, enthaltend Nickel auf einem TiO₂-Träger, erhältlich durch gemeinsame Fällung von
 - 5 - Nickel und
 - mindestens einem weiteren Metall, ausgewählt aus Si, Zr, Hf, Erdalkalimetallen, Y, La, Ce und
 - gegebenenfalls mindestens einem Dotiermetall, ausgewählt aus den Gruppen 5 bis 11 des Periodensystems der Elemente,
 - 10 - aus einer Lösung, die entsprechende Metallsalze enthält, auf einen teilchenförmigen TiO₂-Träger, anschließendes Trocknen, Calcinieren und Reduzieren und gegebenenfalls Passivieren zum nickelhaltigen Katalysator.
2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Nickel im Katalysator 20 bis 80 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Katalysator, beträgt.
 - 15
3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis vom Oxid des mindestens einen weiteren Metalls zum TiO₂-Träger (0,2 bis 4): 1 beträgt.
 - 20
4. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Nickel-Kristallitgröße 4 bis 20 nm beträgt.
 - 25
5. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Teilchengröße (d_{50}) des Katalysators 3 bis 80 µm beträgt.
 - 30
6. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator nach dem Reduzieren passiviert wird.
 - 7. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die angegebenen Verfahrensschritte durchführt.
 - 35
 - 8. Verwendung eines Katalysators gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Hydrierung von nitroaromatischen Verbindungen.

- 10 -

9. Verfahren zur Herstellung von aromatischen Aminoverbindungen durch Hydrierung entsprechender nitroaromatischer Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt wird, wie er in einem der Ansprüche 1 bis 6 definiert ist.

5

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die aromatischen Aminoverbindungen ausgewählt sind aus Anilin, o-Toluidin, p-Toluidin und Toluylendiamin.

10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In	Application No
PCT/EP 02/05423	

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
IPC 7	B01J23/755	B01J21/06	B01J35/10	B01J37/03	C07C209/36

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)

IPC 7 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 practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 794 588 A (STILES A) 26 February 1974 (1974-02-26) column 2, line 26 - line 70 column 3, line 4 -column 5, line 71 claims 1-11; examples 1-12 ---	1-10
P, X	EP 1 163 955 A (KATALEUNA GMBH CATALYSTS) 19 December 2001 (2001-12-19) page 2, line 4 -page 4, line 15; claims 1-22; examples 1-6 page 3, line 3 - line 47 ---	1-10
X	DE 199 22 038 A (BASF AG) 16 November 2000 (2000-11-16) column 4, line 41 -column 5, line 16; claims 1-10; example 1 ---	1-7 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *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)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *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
- *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
- *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.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
9 October 2002	17/10/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer de Cauwer, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 02/05423

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 199 15 357 A (BASF AG) 12 October 2000 (2000-10-12) column 2, line 57 -column 3, line 1-32; claims 1-10; examples 1,2 ---	1-7
X	US 3 868 332 A (CARTER JAMES L ET AL) 25 February 1975 (1975-02-25) column 3, line 35 -column 4, line 65; claims 1-10; examples 1-7 ---	1-10
X	DE 199 09 177 A (KATALEUNA GMBH CATALYSTS) 7 September 2000 (2000-09-07) page 2, line 3-5 - line 53-65; claims; examples page 3, line 30 - line 60 ----	1-10
X	FR 2 347 326 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 4 November 1977 (1977-11-04) page 4, column 16, line 32 page 5, line 13 - line 37 examples 2,3 -----	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No

PCT/EP 02/05423

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 3794588	A	26-02-1974	NONE		
EP 1163955	A	19-12-2001	DE EP	10059319 A1 1163955 A1	28-02-2002 19-12-2001
DE 19922038	A	16-11-2000	DE WO EP	19922038 A1 0069795 A1 1177160 A1	16-11-2000 23-11-2000 06-02-2002
DE 19915357	A	12-10-2000	DE WO EP	19915357 A1 0059849 A2 1165469 A2	12-10-2000 12-10-2000 02-01-2002
US 3868332	A	25-02-1975	DE BE US IT	2150975 A1 774313 A1 3859370 A 944738 B	19-04-1973 24-04-1972 07-01-1975 20-04-1973
DE 19909177	A	07-09-2000	DE CN WO EP	19909177 A1 1349433 T 0051727 A1 1165231 A1	07-09-2000 15-05-2002 08-09-2000 02-01-2002
FR 2347326	A	04-11-1977	US US AU CA DE FR JP ZA AU US	4042614 A 4042615 A 2345577 A 1077525 A1 2712909 A1 2347326 A1 52122307 A 7701759 A 516286 B2 4116994 A	16-08-1977 16-08-1977 28-09-1978 13-05-1980 13-10-1977 04-11-1977 14-10-1977 29-03-1978 28-05-1981 26-09-1978

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Aktenzeichen
PCT/EP 02/05423

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01J23/755 B01J21/06 B01J35/10 B01J37/03 C07C209/36

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 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, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 794 588 A (STILES A) 26. Februar 1974 (1974-02-26) Spalte 2, Zeile 26 - Zeile 70 Spalte 3, Zeile 4 - Spalte 5, Zeile 71 Ansprüche 1-11; Beispiele 1-12 ---	1-10
P, X	EP 1 163 955 A (KATALEUNA GMBH CATALYSTS) 19. Dezember 2001 (2001-12-19) Seite 2, Zeile 4 - Seite 4, Zeile 15; Ansprüche 1-22; Beispiele 1-6 Seite 3, Zeile 3 - Zeile 47 ---	1-10
X	DE 199 22 038 A (BASF AG) 16. November 2000 (2000-11-16) Spalte 4, Zeile 41 - Spalte 5, Zeile 16; Ansprüche 1-10; Beispiel 1 ---	1-7 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- ^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, 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 anderen 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

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

9. Oktober 2002

17/10/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

de Cauwer, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int	nales Aktenzeichen
PCT/EP 02/05423	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 199 15 357 A (BASF AG) 12. Oktober 2000 (2000-10-12) Spalte 2, Zeile 57 -Spalte 3, Zeile 1-32; Ansprüche 1-10; Beispiele 1,2 ---	1-7
X	US 3 868 332 A (CARTER JAMES L ET AL) 25. Februar 1975 (1975-02-25) Spalte 3, Zeile 35 -Spalte 4, Zeile 65; Ansprüche 1-10; Beispiele 1-7 ---	1-10
X	DE 199 09 177 A (KATALEUNA GMBH CATALYSTS) 7. September 2000 (2000-09-07) Seite 2, Zeile 3-5 - Zeile 53-65; Ansprüche; Beispiele Seite 3, Zeile 30 - Zeile 60 ---	1-10
X	FR 2 347 326 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 4. November 1977 (1977-11-04) Seite 4, Spalte 16, Zeile 32 Seite 5, Zeile 13 - Zeile 37 Beispiele 2,3 -----	1-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung

die zur selben Patentfamilie gehören

Intell. als Aktenzeichen

PCT/EP 02/05423

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3794588	A	26-02-1974	KEINE			
EP 1163955	A	19-12-2001	DE EP	10059319 A1 1163955 A1	28-02-2002 19-12-2001	
DE 19922038	A	16-11-2000	DE WO EP	19922038 A1 0069795 A1 1177160 A1	16-11-2000 23-11-2000 06-02-2002	
DE 19915357	A	12-10-2000	DE WO EP	19915357 A1 0059849 A2 1165469 A2	12-10-2000 12-10-2000 02-01-2002	
US 3868332	A	25-02-1975	DE BE US IT	2150975 A1 774313 A1 3859370 A 944738 B	19-04-1973 24-04-1972 07-01-1975 20-04-1973	
DE 19909177	A	07-09-2000	DE CN WO EP	19909177 A1 1349433 T 0051727 A1 1165231 A1	07-09-2000 15-05-2002 08-09-2000 02-01-2002	
FR 2347326	A	04-11-1977	US US AU CA DE FR JP ZA AU US	4042614 A 4042615 A 2345577 A 1077525 A1 2712909 A1 2347326 A1 52122307 A 7701759 A 516286 B2 4116994 A	16-08-1977 16-08-1977 28-09-1978 13-05-1980 13-10-1977 04-11-1977 14-10-1977 29-03-1978 28-05-1981 26-09-1978	