



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0104336  
 (43) 공개일자 2008년12월02일

(51) Int. Cl.

C07C 209/02 (2006.01) B01J 23/755 (2006.01)  
 B01J 23/72 (2006.01) B01J 23/745 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7023244

(22) 출원일자 2008년09월23일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년09월23일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/051376

국제출원일자 2007년02월13일

(87) 국제공개번호 WO 2007/099028

국제공개일자 2007년09월07일

(30) 우선권주장

06110419.6 2006년02월24일

유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인

바스프 에스이

독일 루드비히펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우:  
 67056)

(72) 발명자

반 라르, 프레데릭

아랍에미리트 두바이 피.오. 박스 61309

슈밥, 에케하르트

독일 67434 노이슈타트 베어바르트슈타인슈트라쎄  
 4

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김성기, 김진희

전체 청구항 수 : 총 22 항

**(54) 탄화수소의 직접 아미노화**

**(57) 요 약**

본 발명에서는 탄화수소를 암모니아로 아미노화시키는 방법이 개시되어 있다. 상기 방법은 반응기 출구에서 혼합물 중에 N<sub>2</sub> 함량이, 반응기 출구에서 혼합물의 총 부피를 기준으로 하여, 0.1 부피% 미만인 것을 특징으로 한다.

(72) 발명자

안드레스, 요아킴-티에리

독일 67161 브라운슈바이크 3

크론, 즈벤

독일 67117 림버르게르호프 베어바르트슈타인슈트  
라쎄 15

쾰레만, 칼

독일 68199 만하임 센타슈트라쎄 37

마켄로쓰, 볼프강

독일 67098 바트 뢰크하임 임 뢰흐리히 77

쿠바넥, 페트르

독일 68163 만하임 곤타트슈트라쎄 31

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

탄화수소를 암모니아로 아미노화시키는 방법으로서, 반응기 출구에서 혼합물 중의 N<sub>2</sub> 함량은, 반응기 출구에서 혼합물의 총 부피를 기준으로 하여, 0.1 부피% 미만인 방법.

### 청구항 2

탄화수소를 암모니아로 아미노화시키는 방법으로서, 아미노화, 암모니아의 분해 및 수소의 산화에 대해 상이한 활성을 갖는 2개 이상의 상이한 촉매(i) 및 촉매(ii)의 존재하에 아미노화를 수행하는 단계를 포함하는 방법.

### 청구항 3

탄화수소를 암모니아로 아미노화시키는 방법으로서, 2개 이상의 상이한 촉매(i) 및 촉매(ii)의 존재하에 아미노화를 수행하는 단계를 포함하고, 촉매(ii)는 암모니아의 수소와 질소로의 분해시 촉매(i)와 비교하여 낮은 활성을 갖는 것인 방법.

### 청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서, 암모니아의 수소와 질소로의 분해에 관한 촉매(ii)의 활성이 암모니아의 수소와 질소로의 분해에 관한 촉매(i)의 활성과 동일한 온도는, 촉매(i)가, 바람직하게는 기타 동일 조건하에, 암모니아의 수소와 질소로의 분해에 관한 동일 활성을 갖는 온도보다 15 K 이상 더 높은 것인 방법.

### 청구항 5

제2항 또는 제3항에 있어서, 사용된 촉매(ii)는 적어도 360°C의 온도까지 암모니아를 수소와 질소로 분해하지 않는 화합물인 방법.

### 청구항 6

제2항 또는 제3항에 있어서, 사용된 촉매(ii)는 380°C의 온도에서 1% 이하, 바람직하게는 0.8% 이하의 암모니아를 수소와 질소로 분해하는 화합물인 방법.

### 청구항 7

제2항 또는 제3항에 있어서, 사용된 촉매(ii)는 50 내지 250°C의 온도 범위에서 촉매(i)와 비교하여 더 높은 수소 흡수를 갖는 화합물인 방법.

### 청구항 8

제2항 또는 제3항에 있어서, 수소 흡수가 최대인 50 내지 250°C의 온도 범위 내의 온도는, 촉매(i)에서보다 촉매(ii)에서 더 높은 것인 방법.

### 청구항 9

제8항에 있어서, 50 내지 250°C의 온도 범위 내의 촉매(ii)에 대한 최대 수소 흡수는, 촉매(i)가 최대 수소 흡수를 갖는 온도보다 15°C 이상 더 높은 온도에서 일어나는 것인 방법.

### 청구항 10

제2항 또는 제3항에 있어서, 촉매(i)는 해당 방법에 사용하기 전에 활성화시키는 것인 방법.

### 청구항 11

제10항에 있어서, 활성화는 200 내지 600°C의 온도에서 수행하는 것인 방법.

### 청구항 12

제10항에 있어서, 촉매(i)의 활성화는 수소 또는 암모니아 및, 적절한 경우, 불활성 가스를 포함하는 혼합물을

사용하여 수행하는 것인 방법.

### 청구항 13

제10항에 있어서, 촉매(i)의 활성화는 촉매(ii)의 존재하에 수행하는 것인 방법.

### 청구항 14

제2항 또는 제3항에 있어서, 사용된 촉매(i)는 Ni, Cu, Fe, Co로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 포함하는 화합물이고, 이들 원소는 각각 환원형 및/또는 산화형으로 존재할 수 있는 것인 방법.

### 청구항 15

제2항 또는 제3항에 있어서, 사용된 촉매(ii)는 Ni, Cu, Fe 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 포함하는 화합물이고, 이들 원소는 하나 이상의 산화 상태로 존재할 수 있는 것인 방법.

### 청구항 16

제2항 또는 제3항에 있어서, 2개의 상이한 촉매의 중량비는 아미노화 과정에서 변하는 것인 방법.

### 청구항 17

제16항에 있어서, 반응 구역에서의 촉매(ii)의 함량은 지속적으로 및/또는 단계적으로, 직선 또는 비례 초과 방식(greater than proportional manner)으로 상승하는 것인 방법.

### 청구항 18

제17항에 있어서, 반응 구역에서 촉매(ii)의 함량은 선형 방식으로 상승하는 것인 방법.

### 청구항 19

제2항 또는 제3항에 있어서, 아미노화는 연속적으로 수행하는 것인 방법.

### 청구항 20

제2항 또는 제3항에 있어서, 아미노화는 200 내지 800°C의 온도에서 수행하는 것인 방법.

### 청구항 21

제2항 또는 제3항에 있어서, 아미노화는 1 내지 900 bar의 압력에서 수행하는 것인 방법.

### 청구항 22

제2항 또는 제3항에 있어서, 아미노화는 탄화수소에 대한 암모니아의 몰 비 1 이상에서 수행하는 것인 방법.

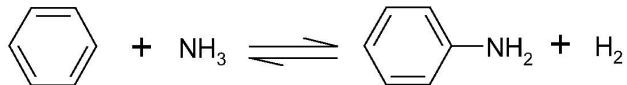
## 명세서

### 기술분야

&lt;1&gt;

본 발명은 바람직하게는 아미노화를 촉매시키는 촉매(i)의 존재하에 바람직하게는 탄화수소, 보다 바람직하게는 방향족 탄화수소, 특히 벤젠을 암모니아와 반응시킴으로써 바람직하게는 탄화수소를 연속 아미노화, 바람직하게는 직접 아미노화시키는 방법에 관한 것으로, 반응기 출구에서 혼합물 중의 N<sub>2</sub> 함량은, 반응기 출구에서 혼합물의 총 부피를 기준으로 하여, 0.1 부피% 미만이다. 반응기 배출구에서 혼합물 중의 N<sub>2</sub> 함량은, 바람직하게는 100 ppm 미만, 가장 바람직하게는 10 ppm 미만이다. "ppm"이라는 표현은 이상 기체 법칙을 가정하여 mol-ppm에 상응하는 부피-ppm을 의미하는 것으로 이해된다. 추가로, 본 발명은 바람직하게는 아미노화를 촉매의 존재하에 바람직하게는 탄화수소, 보다 바람직하게는 방향족 탄화수소, 특히 벤젠을 암모니아와 반응시킴으로써 바람직하게는 탄화수소를 연속 아미노화, 바람직하게는 직접 아미노화시키는 방법을 제공하고, 아미노화는 바람직하게는 동일한 조건하에 아미노화, 암모니아의 분해 및 수소의 산화에 대해 상이한 활성을 갖는 2개 이상의 상이한 촉매(i) 및 촉매(ii)의 존재하에 수행한다. 특히, 본 발명은 바람직하게 촉매화되는 특히 하기 반응식에 따라 바람직하게는 방향족 탄화수소, 보다 바람직하게는 벤젠을 암모니아와 반응시킴으로써 탄화수소를 아

미노화시키는 방법에 관한 것이다.



&lt;2&gt;

<3> 추가로, 본 발명은 탄화수소를 아미노화시키는 방법, 바람직하게는 탄화수소, 보다 바람직하게는 방향족 탄화수소, 특히 벤젠을 암모니아와 직접 아미노화시키는 방법에 관한 것으로, 아미노화는 2개 이상의 상이한 촉매(i) 및 촉매(ii)의 존재하에 수행하고, 촉매(ii)는 바람직하게는 동일한 조건하에 암모니아의 수소와 질소로의 분해시 촉매(i)와 비교하여 더 낮은 활성을 갖는다.

### 배경 기술

<4> 아민, 특히 아닐린과 같은 방향족 아민의 상업적 제조는 통상적으로 다단계 반응으로 수행한다. 아닐린은, 예를 들면, 통상적으로 벤젠을 벤젠 유도체, 예를 들면, 니트로벤젠, 클로로벤젠 또는 페놀로 전환시키고, 후속적으로 그 유도체를 아닐린으로 전환시킴으로써 제조한다.

<5> 상응하는 탄화수소로부터 아민의 직접 제조를 가능하게 하는 방법은 특히 방향족 아민을 제조하기 위한 이러한 간접 공정보다 더 유리하다. 1917년 위바우트(Wibaut)(Berichte, 50, 541-546)가 처음으로 기술한 벤젠의 불균질 촉매된 직접 아미노화 경로는 매우 세련된 경로이다. 직접 아미노화는 평형 한계되므로, 반응으로부터 수소의 선택 제거에 의해 평형 한계를 이동시키고 증가된 벤젠 전환을 가능하게 하는 몇몇 시스템이 기재되어 있다. 대부분의 공정은 수소에 의해 환원된 금속 산화물의 사용을 기초로 하므로, 반응 시스템으로부터 수소를 제거하고 이로써 평형을 이동시킨다.

<6> CN 제1555921A호는 액상인, "0" 공여자로서 기능하는 과산화수소 중의 벤젠의 옥시도아미노화를 개시하고 있다. 그러나, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 사용은 후속적인 반응으로 인한 비용 및 낮은 선택도로 인해 범용 화학제품에 제한된 정도로만 적합하다.

<7> CA 제553,988호는 벤젠으로부터 아닐린의 제조 방법을 개시하고 있으며, 여기서 벤젠, 암모니아 및 기체 산소는 백금 촉매에 대해 약 1000°C의 온도에서 반응한다. 적합한 백금 함유 촉매는 백금 단독, 몇몇 특정 금속과의 백금 및 몇몇 특정 금속 산화물과 합한 백금이다. 또한, CA 제553,988호는 아닐린의 제조 방법을 개시하고 있으며, 여기서 기상에서의 벤젠은 기체 산소의 첨가없이 100 내지 1,000°C의 온도에서 환원성 금속 산화물의 존재하에 암모니아와 반응한다. 적합한 환원성 금속 산화물은 철, 니켈, 코발트, 주석, 안티모니, 비스무트 및 구리의 산화물이다.

<8> US 제3,919,155호는 방향족 탄화수소의 암모니아에 의한 직접 아미노화에 관한 것으로, 사용된 촉매는 지르코늄, 스트론튬, 바륨, 칼슘, 마그네슘, 아연, 철, 티탄, 알루미늄, 규소, 세륨, 토륨, 우라늄 및 알칼리 금속의 산화물 및 탄산염을 추가로 포함할 수 있는 니켈/산화니켈이다.

<9> US 제3,929,889호는 유사하게 니켈/산화니켈 촉매에 대한 방향족 탄화수소의 암모니아에 의한 직접 아미노화에 관한 것으로, 사용된 촉매는 원소 니켈에 부분 환원되고 후속적으로 재산화되어 0.001:1 내지 10:1의 니켈:산화니켈의 비를 갖는 촉매가 수득된다.

<10> US 제4,001,260호는 방향족 탄화수소를 암모니아에 의한 직접 아미노화시키는 방법을 개시하고 있으며, 니켈/산화니켈 촉매가 다시 사용되고, 이를 이산화지르코늄에 도입하고 아미노화 반응에서 사용 전에 암모니아로 환원시킨다.

<11> 이번에 US 제4,031,106호는 란탄족 및 희토류 금속으로부터 선택된 산화물을 또한 포함하는 이산화지르코늄 저지체 상에 니켈/산화니켈 촉매에 대한 방향족 탄화수소의 암모니아에 의한 직접 아미노화에 관한 것이다.

<12> DE 제196 34 110호는 10 내지 500 bar의 압력 및 50 내지 900°C의 온도에서 비산화적 아미노화를 기재하고 있으며, 반응은 백금족 경금속 및 중금속으로 개질된 산성 불균일 촉매의 존재하에 수행한다.

<13> WO 제00/09473호는 하나 이상의 산화바나듐을 포함하는 촉매에 대해 방향족 탄화수소를 직접 아미노화시켜 아민을 제조하는 방법을 기재하고 있다.

<14> WO 제99/10311호는 < 500°C의 온도 및 < 10 bar의 압력에서 방향족 탄화수소를 직접 아미노화시키는 방법을 교

시하고 있다. 사용된 촉매는 전이 금속, 란탄족 및 악티늄족, 바람직하게는 Cu, Pt, V, Rh 및 Pd로부터 선택된 하나 이상의 금속을 포함하는 촉매이다. 선택도 및/또는 전환율을 증가시키기 위해, 산화제의 존재하에 직접 아미노화를 수행하는 것이 바람직하다.

<15> WO 제00/69804호는 귀금속 및 환원성 금속 산화물을 포함하는 착물을 촉매로서 사용하여 방향족 탄화수소를 직접 아미노화시키는 방법에 관한 것이다. 팔라듐 및 산화니켈 또는 팔라듐 및 산화코발트를 포함하는 촉매가 특히 바람직하다.

<16> 간접 합성법은 또한 CN 제1424304호, CN 제1458140호 및 WO 제2004/052833호에 개시되어 있다.

<17> WO 제00/69804호의 요약서에 기재된 바대로, 언급된 대부분의 공정은 직접 아미노화에 대한 메카니즘으로부터 출발한다. 이는 우선 방향족 탄화수소 및 암모니아로부터의 원하는 아민 화합물의 금속(귀금속) 촉매된 제조에 이어, 제2 단계에서, 환원성 금속 산화물에 의해 제1 단계에서 생성된 수소를 "소거"하는 것이 뒤따른다. 동일한 메카니즘 검토는 WO 제00/09473호에서의 공정(1쪽, 30줄 내지 33줄)의 기초를 형성하고, 여기서 수소는 산소에 의해 바나듐 산화물로부터 소거된다. 동일한 메카니즘은 또한 2단, 16줄 내지 44줄에서의 비고 및 도면으로부터 증명되는 바대로 US 제4,001,260호의 기초가 된다.

### 발명의 상세한 설명

<18> 본 발명의 목적은 탄화수소를 아미노화시키기 위한 특히 경제적으로 실행가능한 공정, 특히 벤젠을 암모니아와 반응시키기 위한 공정을 개발하는 것이고, 여기서 바람직하게는 연속 공정은 매우 높은 선택도 및/또는 매우 높은 전환율이 가능하게 한다.

<19> 이러한 목적은 기술분야에서 제시된 방법에 의해 성취된다.

<20> 선행 기술의 기술적 교시내용에 따르면, 암모니아는, 예를 들면, 니켈-산화니켈 시스템에 의해 수소와 질소로 상당히 분해된다. 놀랍게도, 암모니아, 암모니아의 분해 및 수소의 산화에서 활성이 상이한, 2개의 촉매(i) 및 촉매(ii)의 사용에 의해, 아닐린에 대한 전환율은 동일한 선택도를 가지면서 향상될 수 있다는 것을 밝혀냈다. 본 발명의 촉매 시스템의 사용은 암모니아의 수소와 질소로의 분해가 감소되도록 허용한다. 동시에, 반응 혼합물 중의 수소 농도의 감소는 아닐린으로의 전환에 직접 영향을 미친다. 촉매(ii)와 비교하여 촉매(i)가 암모니아에서 높은 활성을 가지는데 반해, 촉매(ii)는 수소 제거에서의 높은 활성 및 암모니아의 질소와 수소로의 분해에서의 낮은 활성을 중요하다. 이러한 촉매 조합의 결과로서, 벤젠의 아닐린으로의 전환율은 상당히 향상될 수 있다. 이러한 이점은 압력을 상당히 증가시킬 필요없이 본 발명에 따라 성취할 수 있다.

<21> 따라서, 사용된 촉매(ii)가 적어도 360°C, 바람직하게는 적어도 375°C의 온도까지 암모니아를 수소와 질소로 분해하지 않고, 보다 바람직하게는 사용된 암모니아의 0.2 부피% 미만을 분해하는 화합물인 방법이 또한 바람직하다. 특히 바람직한 촉매(ii)는 380°C의 온도에서, 반응 혼합물 중의 모든 암모니아를 기준으로 하여, 반응 혼합물의 수소와 질소로의 1회 진행당, 1 % 이하, 특히 0.8% 이하가 분해되는 화합물이다.

<22> 암모니아의 분해에 관한 촉매(i)와 촉매(ii)의 상이한 활성은 온도 비교를 참조하여 기술할 수도 있다. 암모니아의 수소와 질소로의 분해에 관한 촉매(ii)의 활성이 암모니아의 수소와 질소로의 분해에 관한 촉매(i)의 활성과 동일한 온도는, 촉매(i)가 바람직하게는 기타 동일 조건하에 암모니아의 수소와 질소로의 분해와 관한 동일 활성을 갖는 온도보다 바람직하게는 15 K 이상, 바람직하게는 20 K 이상 더 높다.

<23> 촉매(i)와 비교하여 촉매(ii)는 암모니아의 수소와 질소로의 분해시 더 낮은 활성을 가지므로, 반응 혼합물로부터 수소 제거시 더 높은 전체 효율을 갖는다. 또한, 50 내지 250°C의 온도 범위에서 수소 함유 가스 혼합물에 의한 온도 프로그래밍된 환원 과정에서, 촉매(ii)는 바람직하게는 촉매(i)와 비교하여 높은 수소 흡수를 갖고, 촉매(i)와 비교하여 최대 수소 소비는 추가로 높은 온도에서, 바람직하게는 15 K 이상 더 높은 온도에서 일어난다.

<24> 따라서, 사용된 촉매(ii)가 50 내지 250°C의 온도 범위에서 촉매(i)와 비교하여 더 높은 수소 흡수, 보다 바람직하게는 촉매 1g당 수소 1 mmol 이상 더 높은 수소 흡수를 갖는 화합물인 방법이 또한 바람직하다. 수소 흡수는 바람직하게는 촉매의 온도 프로그래밍된 환원 동안 촉매 1g당 H<sub>2</sub>의 mmol로 수소의 절대 소비를 의미하는 것으로 이해된다. 수소 흡수가 최대인 50 내지 250°C의 온도 범위 내의 온도가 촉매(i)에서보다 촉매(ii)에서 높은, 촉매(i)와 촉매(ii)가 사용되는 방법이 추가로 바람직하다. 동시에, 50 내지 250°C의 온도 범위 내의 촉매(ii)에 대한 최대 수소 흡수는 바람직하게는 촉매(i)가 최대 수소 흡수를 갖는 온도보다 15°C 이상 높은 온도에

서 일어난다.

&lt;25&gt;

사용된 촉매는 탄화수소의 직접 아미노화에 대해 공지된 촉매, 특히 아닐린을 생성시키는 벤젠의 암모니아에 의한 직접 아미노화에 대해 공지된 촉매일 수 있다. 촉매(i)는 기술분야에서 기재된 촉매(ii)와 차이점을 갖는다. 즉, 촉매(i)는 직접 아미노화에 대해 매우 활성이지만, 암모니아의 수소와 질소로의 분해가 촉매(ii)보다 상당한 정도로 일어나게 한다. 이러한 촉매는 매우 다양하게 특히 문헌에 기재되어 있고 일반적으로 공지되어 있다. 유용한 촉매로는, 예를 들면, 통상의 금속 촉매, 예를 들면, 니켈, 철, 코발트, 구리, 귀금속 또는 상기 언급한 금속들의 합금을 기초로 하는 것을 포함한다. 유용한 귀금속(NM)은 모든 귀금속, 예를 들면 Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt 및 Au를 포함할 수 있고, 귀금속 Ru 및 Rh는 바람직하게는 단독으로 사용되지 않고, 오히려 다른 전이 금속, 예를 들면 Co, Cu, Fe 및 니켈 또는 이들의 혼합물과의 합금으로 사용된다. 이러한 합금은 바람직하게는 다른 귀금속의 사용의 경우에 또한 사용한다; 예를 들면, 지지된 NiCuNM; CoCuNM; NiCoCuNM, NiMoNM, NiCrNM, NiReNM, CoMoNM, CoCrNM, CoReNM, FeCuNM, FeCoCuNM, FeMoNM, FeReNM 합금이 중요하고, 여기서 NM은 귀금속, 특히 바람직하게는 Ag 및/또는 Au이다.

&lt;26&gt;

촉매(i)는 일반적으로 통상적인 형태, 예를 들면 분말로서 또는 고정상(예를 들면, 압출물, 구, 정제, 링)에서 사용가능한 시스템으로서 사용할 수 있고, 이러한 경우에 촉매적으로 활성 성분은, 적절한 경우, 지지체 재료상에 존재할 수 있다. 유용한 지지체 물질로는, 예를 들면, 무기 산화물, 예를 들면, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ThO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 이들 산화물들의 혼합물, 바람직하게는 TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 SiO<sub>2</sub>, 보다 바람직하게는 ZrO<sub>2</sub>를 포함한다. ZrO<sub>2</sub>는 순수한 ZrO<sub>2</sub> 또는 일반적인 Hf 함유 ZrO<sub>2</sub>를 의미하는 것으로 이해된다.

&lt;27&gt;

본 발명에 따르는 방법에서 바람직하게 사용되는 촉매는, 예를 들면, 환원 대기(예를 들면, H<sub>2</sub> 대기)를 촉매에 대해 통과시킴으로써 또는 우선 산화 대기, 이어서 환원 대기를 촉매층에 대해 또는 촉매층을 통해 통과시킴으로써 재생시킬 수 있다.

&lt;28&gt;

촉매(i)는 이의 환원형 또는 산화형으로 존재할 수 있다; 촉매(ii)는 바람직하게는 이의 산화형으로 존재한다.

&lt;29&gt;

사용된 촉매(i)는 바람직하게는 Ni, Cu, Fe, Co로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 포함하는, 바람직하게는 Mo 또는 Ag와 조합되어 포함하는 화합물이고, 그 원소는 각각 환원형 및/또는 산화형으로 존재할 수 있다. 특히 바람직한 촉매(i)는 Co-Cu, Ni-Cu 및/또는 Fe-Cu의 조합, 특히 이의 추가 도핑 원소와의 조합 Ni-Cu-X, Fe-Cu-X, Co-Cu-X(여기서, X는 Ag 또는 Mo임)이다. NiCu(Ag 또는 Mo) 및/또는 FeCu(Ag 또는 Mo)의 합금이 특히 바람직하다.

&lt;30&gt;

촉매(i)에서, 원소 Ni, Co 및 Fe의 합한 중량비, 즉 이들 원소들의 총 중량비(모든 원소가 촉매에 반드시 존재하는 것은 아님)는, 촉매(i)의 총 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 75 중량%, 보다 바람직하게는 1 중량% 내지 70 중량%, 특히 2 중량% 내지 50 중량%이고, Cu의 중량비는 0.1 중량% 내지 75 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 25 중량%, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 내지 20 중량%, 특히 2.5 중량% 내지 10 중량%이다. 또한, 촉매(i)는 지지체 재료를 포함할 수 있다.

&lt;31&gt;

촉매(i)의 총 중량 내의 도핑 원소 X의 중량비는 바람직하게는 0.01 중량% 내지 8 중량%, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 내지 5 중량%, 특히 0.5 중량% 내지 4 중량%이다.

&lt;32&gt;

촉매(i)는 바람직하게는 본 방법에서 사용하기 전에 활성화시킬 수 있다. 바람직하게는 200 내지 600°C의 온도, 보다 바람직하게는 250 내지 500°C의 온도, 특히 280 내지 400°C의 온도에서 수행되는 이러한 활성화는 바람직하게는 불활성 가스 및 수소 또는 암모니아를 포함하는 혼합물을 사용하여 수행한다. 활성화 가스는 추가 화합물을 포함할 수도 있다. 활성화는 금속 산화물을 금속으로 환원시킨다. 촉매(i)의 활성화는 바람직하게는 촉매(ii)의 존재하에 수행할 수 있다.

&lt;33&gt;

사용된 촉매(ii)는 층상 이중 수산화물(layered double hydroxide; LDH) 또는 LDH형 화합물 상에 지지된 Cu, Fe, Ni를 포함하는 화합물 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 지지체로서 LDH 또는 LDH형 화합물을 하소시킴으로써 수득가능한 마그네슘 알루미늄 옥사이드를 사용하는 것이 바람직하다. LDH 또는 LDH형 화합물을 하소시키는 단계를 포함하는 마그네슘 알루미늄 옥사이드를 제조하기 위한 적합한 방법은, 예를 들면, 문헌[Catal. Today 1991, 11, 173] 또는 문헌["Comprehensive Supramolecular Chemistry", (Ed. Alberti, Bein), Pergamon, NY 1996, Vol 7, 25f]에 개시되어 있다.

&lt;34&gt;

본 발명에 따르는 방법에서, 사용된 촉매(ii)는 보다 바람직하게는 Ni, Cu, Fe 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함하는 화합물이고, 이들 원소들은 바람직하게는 지지체로서의 마그네슘 알루미늄

옥사이드 상에 하나 이상의 산화 상태로, 보다 바람직하게는 지지체로서의 마그네슘 알루미늄 옥사이드 상에 NiO, CuO 및/또는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 존재할 수 있다. 지지체로서의 마그네슘 알루미늄 옥사이드 상에 NiO 및/또는 CuO가 특히 바람직하다.

<35> 이미 기술한 바대로, 촉매(i)와 촉매(ii)는 이들의 활성, 특히 암모니아를 수소와 질소로 분해시키는 이들의 활성이 상이하다. 촉매(ii)는 바람직하게는 암모니아 분해에 상당히 낮은 활성을 갖고 반응 혼합물로부터 수소 제거에 높은 활성을 갖는다. 촉매(ii)는 촉매(i)보다 낮은 활성에도 불구하고, 바람직하게는 또한 벤젠과 암모니아와의 반응을 촉매시켜 아닐린을 생성시킨다. 사용된 촉매(ii)는 바람직하게는 암모니아의 분해시 촉매(i)와 비교하여 더 낮은 활성을 갖는 화합물이다. 따라서, 촉매(i)와 촉매(ii)는 바람직하게는 상이하다; 촉매(i)와 촉매(ii)는 특히 바람직하게는 재료 면에서 상이하다; 촉매(i)는 특히 바람직하게는 촉매(ii)가 포함하지 않는 원소를 포함한다. 본 발명에 따르는 방법에서 2개의 상이한 촉매(i)와 촉매(ii)를 사용하는 것이 바람직하다; 상이한 촉매는 보다 바람직하게는 공정이 실행되는 반응기(들)에서 공정 시작시 미리 존재한다.

<36> 암모니아의 분해에 관한 촉매의 활성은 바람직하게는 50 내지 600°C의 온도에서 측정하고, 촉매는 아르곤 중의 NH<sub>3</sub> 5 부피%의 혼합물 중에 2°C/min의 가열 속도에서 가열하고 오프가스 스트림 중의 암모니아, 수소와 질소의 농도를 모니터링한다. 암모니아 분해의 시작은 바람직하게는 50 ppm 초과의 오프가스 중의 질소 농도로 표시된다. 절차는 온도 프로그래밍된 환원의 면에서 수행할 수 있다.

<37> 본 발명에 따르는 아미노화 방법으로 이의 쇄 또는 이의 환/이의 환들 내에 임의의 치환을 가질 수 있고 헤테로원자 및 이중 또는 삼중 결합을 가질 수 있는 임의의 탄화수소, 예를 들면, 방향족 탄화수소, 지방족 탄화수소 및 지환족 탄화수소를 아미노화시킬 수 있다. 본 발명에 따르는 아미노화 방법에서, 방향족 탄화수소 및 헤테로방향족 탄화수소를 사용하는 것이 바람직하다. 특정한 생성물은 상응하는 아릴아민 또는 헤테로아릴아민이다.

<38> 본 발명의 문맥에서, 방향족 탄화수소는 하나 이상의 환을 갖고 배타적으로 방향족 C-H 결합을 포함하는 불포화 환식 탄화수소를 의미하는 것으로 이해된다. 방향족 탄화수소는 바람직하게는 하나 이상의 5원 또는 6원 환을 갖는다.

<39> 헤테로방향족 탄화수소는 방향족 환의 탄소 원자의 하나 이상이 N, O 및 S로부터 선택된 헤테로원자로 치환되는 방향족 탄화수소를 의미하는 것으로 이해된다.

<40> 방향족 탄화수소 또는 헤테로방향족 탄화수소는 치환되거나 비치환될 수 있다. 치환된 방향족 또는 헤테로방향족 탄화수소는 방향족 환의 탄소 원자 또는 헤�테로원자에 결합된 하나 이상의 수소 원자가 또 다른 라디칼에 의해 치환되는 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 이러한 라디칼로는, 예를 들면, 치환된 또는 비치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 헤테로알킬, 헤테로알케닐, 사이클로알킬 및/또는 사이클로알키닐 라디칼이 있다. 또한, 하기 라디칼이 가능하다: 할로겐, 하이드록실, 알콕시, 아릴옥시, 아미노, 아미도, 티오 및 포스피노. 방향족 또는 헤테로방향족 탄화수소의 바람직한 라디칼은 C<sub>1-6</sub>-알킬, C<sub>1-6</sub>-알케닐, C<sub>1-6</sub>-알키닐, C<sub>3-8</sub>-사이클로알킬, C<sub>3-8</sub>-사이클로알케닐, 알콕시, 아릴옥시, 아미노 및 아미도로부터 선택되고, 여기서 C<sub>1-6</sub>은 알킬 라디칼, 알케닐 라디칼 또는 알키닐 라디칼의 주쇄에서 탄소 원자의 수와 관련되고, C<sub>3-8</sub>은 사이클로알킬 또는 사이클로알케닐 환의 탄소 원자의 수와 관련된다. 치환된 방향족 또는 헤테로방향족 탄화수소의 치환기(라디칼)가 추가의 치환기를 가질 수도 있다.

<41> 방향족 또는 헤�테로방향족 탄화수소의 치환기(라디칼)의 수는 임의이다. 그러나, 바람직한 양태에서, 방향족 또는 헤�테로방향족 탄화수소는 방향족 환의 탄소 원자 또는 헤�테로원자에 직접 결합된 하나 이상의 수소 원자를 갖는다. 따라서, 6원 환은 바람직하게는 5개 이하의 치환기(라디칼)를 갖고 5원 환은 바람직하게는 4개 이하의 치환기(라디칼)를 갖는다. 6원 방향족 또는 헤�테로방향족 환은 보다 바람직하게는 4개 이하의 치환기, 훨씬 보다 바람직하게는 3개 이하의 치환기(라디칼)를 보유한다. 5원 방향족 또는 헤�테로방향족 환은 바람직하게는 3개 이하의 라디칼, 보다 바람직하게는 2개 이하의 라디칼을 보유한다.

<42> 본 발명에 따르는 방법의 특히 바람직한 양태에서, 하기 일반 화학식의 방향족 또는 헤�테로방향족 탄화수소가 사용되고, 여기서 기호는 각각 하기 정의한 바와 같다:

(A)-(B)<sub>n</sub>

<43> A는 독립적으로 아릴 또는 헤테로아릴이고, A는 바람직하게는 페닐, 디페닐, 디페닐메탄, 벤질, 디벤질,

나프틸, 안트라센, 피리딜 및 퀴놀린으로부터 선택되고;

- <45> n은, 특히 A가 6원 아릴 또는 헤테로아릴 환인 경우, 0 내지 5, 바람직하게는 0 내지 4이고; n은, A가 5원 아릴 또는 헤�테로아릴 환인 경우, 바람직하게는 0 내지 4이고; 환 크기와 무관하게, n은 보다 바람직하게는 0 내지 3, 가장 바람직하게는 0 내지 2, 특히 0 내지 1이고; 임의의 치환기 B를 보유하지 않는 A의 나머지 탄화수소 원자 또는 헤테로원자는 수소 원자를 보유하거나, 또는, 적절한 경우, 치환기를 갖지 않고;
- <46> B는 독립적으로 알킬, 알케닐, 알ки닐, 치환된 알킬, 치환된 알케닐, 치환된 알키닐, 헤테로알킬, 치환된 헤테로알킬, 헤테로알케닐, 치환된 헤�테로알케닐, 헤�테로알키닐, 사이클로알킬, 사이클로알케닐, 치환된 사이클로알킬, 치환된 사이클로알케닐, 할로겐, 하이드록시, 알콕시, 아릴옥시, 카보닐, 아미노, 아미도, 티오 및 포스피노로 이루어진 군으로부터 선택되고; B는 바람직하게는 독립적으로 C<sub>1-6</sub>-알킬, C<sub>1-6</sub>-알케닐, C<sub>1-6</sub>-알키닐, C<sub>3-8</sub>-사이클로알킬, 알콕시, 아릴옥시, 아미노 및 아미도로부터 선택된다.
- <47> 용어 "독립적으로"는, n이 2 이상일 때, 치환기 B는 언급한 군과 동일하거나 상이한 라디칼을 가질 수 있다는 것을 의미한다.
- <48> 본원에서, 알킬은 분지된 또는 비분지된, 포화 비환식 하이드로카빌 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다. 적합한 알킬 라디칼의 예로는 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, t-부틸, i-부틸 등이 있다. 사용한 알킬 라디칼은 바람직하게는 1개 내지 50개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 1개 내지 20개의 탄소 원자, 훨씬 보다 바람직하게는 1개 내지 6개의 탄소 원자, 특히 1개 내지 3개의 탄소 원자를 갖는다.
- <49> 본원에서, 알케닐은 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 분지된 또는 비분지된, 비환식 하이드로카빌 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다. 적합한 알케닐 라디칼로는, 예를 들면, 2-프로페닐, 비닐 등이 있다. 알케닐 라디칼은 바람직하게는 2개 내지 50개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 2개 내지 20개의 탄소 원자, 훨씬 보다 바람직하게는 2개 내지 6개의 탄소 원자, 특히 2개 내지 3개의 탄소 원자를 갖는다. 용어 알케닐은 또한 시스 배열 또는 트랜스 배열(또는, E 또는 Z 배열)을 갖는 라디칼을 포함한다.
- <50> 본원에서, 알ки닐은 하나 이상의 탄소-탄소 삼중 결합을 갖는 분지된 또는 비분지된, 비환식 하이드로카빌 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다. 알ки닐 라디칼은 바람직하게는 2개 내지 50개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 2개 내지 20개의 탄소 원자, 훨씬 보다 바람직하게는 1개 내지 6개의 탄소 원자, 특히 2개 내지 3개의 탄소 원자를 갖는다.
- <51> 치환된 알킬, 치환된 알케닐 및 치환된 알키닐은 알킬, 알케닐 및 알키닐 라디칼로서, 이들 라디칼의 1개의 탄소 원자에 결합된 하나 이상의 수소 원자가 또 다른 기로 치환된 것을 의미하는 것을 이해된다. 이러한 다른 기의 예로는 헤테로원자, 할로겐, 아릴, 치환된 아릴, 사이클로알킬, 사이클로알케닐, 치환된 사이클로알킬, 치환된 사이클로알케닐 및 이들의 조합이 있다. 적합한 치환된 알킬 라디칼의 예로는 특히 벤질, 트리플루오로메틸이 있다.
- <52> 용어 헤테로알킬, 헤�테로알케닐 및 헤�테로알키닐은 탄소 쇄에서 하나 이상의 탄소 원자가 N, O 및 S로부터 선택된 헤테로원자로 치환된 알킬, 알케닐 및 알키닐 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다. 헤테로원자와 추가 탄소 원자 사이의 결합은 포화되거나, 또는, 적절한 경우, 불포화될 수 있다.
- <53> 본원에서, 사이클로알킬은 단일 환 또는 복수의 융합 환으로 이루어진 포화된 환식 비방향족 하이드로카빌 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다. 적합한 사이클로알킬 라디칼로는, 예를 들면, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로옥타닐, 바이사이클로옥틸 등이 있다. 사이클로알킬 라디칼은 바람직하게는 3개 내지 50개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 3개 및 20개의 탄소 원자, 훨씬 보다 바람직하게는 3개 내지 8개의 탄소 원자, 특히 3개 내지 6개의 탄소 원자를 갖는다.
- <54> 본원에서, 사이클로알케닐은 단일 융합 환 또는 복수의 융합 환을 갖는 부분 불포화된, 환식 비방향족 하이드로카빌 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다. 적합한 사이클로알케닐 라디칼로는, 예를 들면, 사이클로펜테닐, 사이클로헥세닐, 사이클로옥테닐 등이 있다. 사이클로알케닐 라디칼은 바람직하게는 3개 내지 50개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 3개 내지 20개의 탄소 원자, 훨씬 보다 바람직하게는 3개 내지 8개의 탄소 원자, 특히 3개 내지 6개의 탄소 원자를 갖는다.
- <55> 치환된 사이클로알킬 및 치환된 사이클로알케닐 라디칼은 탄소 환의 임의의 탄소 원자의 하나 이상의 수소 원자가 또 다른 기로 치환된 사이클로알킬 및 사이클로알케닐 라디칼이다. 이러한 다른 기로는, 예를 들면, 할로겐, 알킬, 알케닐, 알키닐, 치환된 알킬, 치환된 알케닐, 치환된 알키닐, 아릴, 치환된 아릴, 사이클로알킬, 사이클

로알케닐, 치환된 사이클로알킬, 치환된 사이클로알케닐, 지방족 복소환식 라디칼, 치환된 지방족 복소환식 라디칼, 헤테로아릴, 치환된 헤�테로아릴, 알콕시, 아릴옥시, 보릴, 포스피노, 아미노, 실릴, 티오, 셀레노 및 이들의 조합이 있다. 치환된 사이클로알킬 및 사이클로알케닐 라디칼의 예로는 특히 4-디메틸아미노사이클로헥실, 4,5-디브로모사이클로헵트-4-에닐이 있다.

<56> 본원의 문맥에서, 아릴은 융합된, 공유 결합을 통해 연결된 또는 적합한 단위, 예를 들면, 메틸렌 또는 에틸렌 단위에 의해 연결된 단일 방향족 환 또는 복수의 방향족 환을 갖는 방향족 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다. 이러한 적합한 단위는 벤조페놀에서 카보닐 단위, 또는 디페닐 에테르에서 산소 단위, 또는 디페닐아민에서 질소 단위일 수도 있다. 방향족 환 또는 방향족 환은, 예를 들면, 페닐, 나프탈, 디페닐, 디페닐 에테르, 디페닐 아민 및 벤조페논이다. 아릴 라디칼은 바람직하게는 6개 내지 50개의 탄소 원자, 보다 바람직하게는 6개 내지 20개의 탄소 원자, 가장 바람직하게는 6개 내지 8개의 탄소 원자를 갖는다.

<57> 치환된 아릴 라디칼은 아릴 라디칼의 탄소 원자에 결합된 하나 이상의 수소 원자가 하나 이상의 다른 기로 치환된 아릴 라디칼이다. 적합한 다른 기로는 알킬, 알케닐, 알키닐, 치환된 알킬, 치환된 알케닐, 치환된 알키닐, 사이클로알킬, 사이클로알케닐, 치환된 사이클로알킬, 치환된 사이클로알케닐, 헤�테로사이클로, 치환된 헤테로사이클로, 할로겐, 할로겐-치환된 알킬(예를 들면,  $CF_3$ ), 하이드록실, 아미노, 포스피노, 알콕시, 티오 및 방향족 환 또는 방향족 환들에서 융합될 수 있거나 또는 결합에 의해 연결될 수 있거나, 또는 적합한 기를 통해 서로 연결될 수 있는 포화된 및 불포화된 환식 탄화수소 둘 다가 있다. 적합한 기는 이미 상기 언급되어 있다.

<58> 본원에 따르면, 헤테로사이클로는 라디칼의 하나 이상의 탄소 원자가 혼합된 원자로 치환된 아릴 라디칼이다. 적합한 다른 기로는 피페라지닐, 모르포리닐, 테트라하이드로피라닐, 테트라하이드로푸라닐, 피페리디닐, 피롤리디닐, 옥사졸리닐, 피리딜, 피라질, 피리다질, 피리미딜이 있다.

<59> 치환된 헤�테로사이클로 라디칼은 환 원자들 중의 하나에 결합된 하나 이상의 수소 원자가 또 다른 기로 치환된 헤�테로사이클로 라디칼이다. 적합한 다른 기로는 할로겐, 알킬, 치환된 알킬, 아릴, 치환된 아릴, 헤�테로아릴, 치환된 헤�테로아릴, 알콕시, 아릴옥시, 보릴, 포스피노, 아미노, 실릴, 티오, 셀레노 및 이들의 조합이 있다.

<60> 알콕시 라디칼은 일반 화학식  $-OZ^1$ (여기서,  $Z^1$ 은 알킬, 치환된 알킬, 사이클로알킬, 치환된 사이클로알킬, 헤테로사이클로알킬, 치환된 헤�테로사이클로알킬, 실릴 및 이들의 조합으로부터 선택된다)의 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다. 적합한 알콕시 라디칼로는, 예를 들면, 메톡시, 에톡시, 벤질옥시, t-부톡시 등이 있다. 용어 아릴옥시는 일반 화학식  $-OZ^1$ (여기서,  $Z^1$ 은 아릴, 치환된 아릴, 헤�테로아릴, 치환된 헤�테로아릴 및 이들의 조합으로부터 선택된다)의 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다. 적합한 아릴옥시 라디칼은 특히 폐녹시, 치환된 폐녹시, 2-피리디녹시, 8-퀴놀리녹시가 있다.

<61> 아미노 라디칼은 일반 화학식  $-NZ^1Z^2$ (여기서,  $Z^1$  및  $Z^2$ 는 각각 독립적으로 수소, 알킬, 치환된 알킬, 사이클로알킬, 치환된 사이클로알킬, 헤�테로사이클로알킬, 치환된 헤�테로사이클로알킬, 아릴, 치환된 아릴, 헤�테로아릴, 치환된 헤�테로아릴, 알콕시, 아릴옥시, 실릴 및 이들의 조합으로부터 선택된다)의 라디칼을 의미하는 것으로 이해된다.

<62> 본 발명에 따르는 아미노화 방법에서 바람직하게 사용되는 방향족 또는 헤테로방향족 탄화수소는 벤젠, 디페닐메탄, 나프탈렌, 안트라센, 톨루엔, 크실렌, 폐놀 및 아닐린, 및 또한 피리딘, 피라진, 피리다진, 피리미딘 및 퀴놀린으로부터 선택된다. 언급한 방향족 또는 헤�테로방향족 탄화수소의 혼합물을 사용할 수도 있다. 방향족 탄화수소, 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 톨루엔, 크실렌, 피리딘, 폐놀 및 아닐린을 사용하는 것이 특히 바람직하고, 벤젠, 톨루엔 및 피리딘을 사용하는 것이 매우 특히 바람직하다.

<63> 특히 바람직하게는, 형성된 생성물이 아닐린이도록, 벤젠을 본 발명에 따르는 아미노화 방법에서 사용한다.

<64> 아미노기를 도입시키는 화합물은 보다 바람직하게는 암모니아이다. 이는 본 발명에 따라, 탄화수소, 특히 벤젠은 보다 바람직하게는 암모니아와 반응한다는 것을 의미한다. 적절한 경우, 반응 조건하에 암모니아를 제거하는 화합물은 또한 유용할 수 있다.

<65> 모노알킬-N,(N) 및 디알킬-N,(N) 치환된 방향족 아민, 예를 들면 모노메틸아닐린 및/또는 디메틸아닐린의 제조를 위해, 모노알킬아민 및 디알킬아민, 바람직하게는 모노(메틸)에틸아민 및 디(메틸)에틸아민을 사용할 수도 있다.

- <66> 본 발명에 따르는 아미노화 방법에서 반응 조건은 아미노화하고자 하는 방향족 탄화수소 및 사용된 촉매를 비롯한 인자에 의존한다.
- <67> 아미노화, 바람직하게는 벤젠의 아미노화, 즉 벤젠과 암모니아와의 반응은 일반적으로 200 내지 800°C, 바람직하게는 300 내지 700°C, 보다 바람직하게는 325 내지 600°C, 가장 바람직하게는 350 내지 500°C의 온도에서 수행한다.
- <68> 아미노화에서, 바람직하게는 벤젠의 아미노화에서, 즉 벤젠과 암모니아와의 반응에서 반응 압력은 바람직하게는 1 내지 900 bar, 보다 바람직하게는 1 내지 300 bar, 특히 5 내지 125 bar, 특히 바람직하게는 15 내지 110 bar이다.
- <69> 본 발명에 따르는 아미노화 방법에서, 바람직하게는 벤젠의 아미노화에서 체류 시간은 뱃치식 공정으로 실행하는 경우에 일반적으로 15 분 내지 8 시간, 바람직하게는 15 분 내지 4 시간, 보다 바람직하게는 15 분 내지 1 시간이다. 바람직한 연속 공정으로 실행하는 경우에, 체류 시간은 일반적으로 0.1 초 내지 20 분, 바람직하게는 0.5 초 내지 10 분이다. 바람직한 연속 공정의 경우, 본 발명의 문맥에서 "체류 시간"은 촉매에 대한 체류 시간을 의미하므로, 고정상 촉매에 대한; 유동상 반응기에 대한 촉매층에서의 체류 시간에 대해, 반응기의 합성 부분(촉매가 위치하는 반응기의 일부)이 검토된다.
- <70> 사용된 탄화수소 및 아민 성분의 상대량은 수행된 아미노화 반응 및 반응 조건에 따라 의존한다. 일반적으로, 적어도 화학양론적 양의 탄화수소 및 아민 성분을 사용한다. 그러나, 원하는 생성물의 방향으로의 평형 이동 및 이로써 높은 전환율을 성취하기 위해 화학양론적 초과량으로 반응 파트너의 하나를 사용하는 것이 일반적으로 바람직하다. 아민 성분을 화학양론적 초과로 사용하는 것이 바람직하다.
- <71> 본 발명에 따르는 아미노화 방법은 연속적으로, 뱃치식으로 또는 반연속적으로 수행할 수 있다. 따라서, 적합한 반응기는 교반 탱크 반응기 및 판 반응기 둘 다이다. 일반적으로 반응기는, 예를 들면, 고압 교반 탱크 반응기, 오토클레이브, 고정상 반응기, 유동상 반응기, 이동상, 순환 유동상, 염 육 반응기, 반응기로서 평판 열교환기, 방사 유동 또는 축 유동 반응기로 가능한 디자인으로서 열 교환 또는 트레이들 사이의 서브스트림(substream)의 배수/공급하에 또는 부재하에 복수의 트레이를 갖는 트레이 반응기, 연속 교반 탱크, 버블 반응기 등, 및 각각의 경우에 원하는 반응 조건(예를 들면, 온도, 압력 및 체류 시간)에 적합한 반응기를 사용한다. 반응기는 각각 단일 반응기로서, 각각의 반응기를 연속하여 및/또는 2개 이상의 평행 반응기의 형태로 사용할 수 있다. 반응기는 AB 방식(교호 방식)으로 작동시킬 수 있다. 본 발명에 따르는 방법은 뱃치 반응, 반연속 반응 또는 연속 반응으로서 수행할 수 있다. 특정한 반응기 구조물 및 반응의 실행은 수행하고자 하는 아미노화 공정, 아미노화하고자 하는 방향족 탄화수소의 재료의 상태, 필요한 반응 시간 및 사용된 질소 함유 촉매의 성질에 의존하여 변할 수 있다. 고압 교반 탱크 반응기, 고정상 반응기 또는 유동상 반응기에서의 직접 아미노화에 대해 본 발명에 따르는 방법을 수행하는 것이 바람직하다.
- <72> 특히 바람직한 양태에서, 하나 이상의 고정상 반응기는 벤젠의 아닐린으로의 아미노화에 사용한다.
- <73> 탄화수소 및 아민 성분은 기체 또는 액체 형태로 특정 반응기의 반응 구역으로 도입할 수 있다. 바람직한 상은 각각의 경우에 수행된 아미노화 및 사용된 반응기에 따라 의존한다. 바람직한 양태에서, 예를 들면, 아닐린의 벤젠로부터의 제조에서, 벤젠 및 암모니아는 바람직하게는 반응 구역에서 기체 반응물로서 존재한다. 일반적으로, 벤젠은 가열된 액체로서 공급되고 증발되어 가스를 형성하는 반면, 암모니아는 반응 구역에서 기체 형태로 또는 초임계상으로 존재한다. 유사하게, 벤젠은 적어도 암모니아와 함께 초임계상으로 존재한다.
- <74> 탄화수소 및 아민 성분은, 예를 들면, 사전 혼합 반응물 스트림으로서, 또는 개별적으로 반응기의 반응 구역으로 함께 도입할 수 있다. 개별적인 첨가의 경우에, 탄화수소 및 아민 성분은 반응기의 반응 구역으로 동시에, 시간차를 두고 또는 연속적으로 도입할 수 있다. 아민 성분을 첨가하고 시간차를 두어 탄화수소를 첨가하는 것이 바람직하다.
- <75> 적절한 경우, 추가 공반응물, 공촉매 또는 추가 시약을 각각의 경우 수행된 아미노화에 따라 본 발명에 따르는 방법에서 반응기의 반응 구역으로 도입한다. 예를 들면, 벤젠의 아미노화에서, 산소 또는 산소 함유 가스는 공반응물로서 반응기의 반응 구역으로 도입할 수 있다. 반응 구역으로 도입할 수 있는 기체 산소의 상대량은 가변적이고 사용된 촉매 시스템을 비롯한 인자에 의존한다. 아닐린에 대한 기체 산소의 몰 비는, 예를 들면, 0.05:1 내지 1:1, 바람직하게는 0.1:1 내지 0.5:1의 범위일 수 있다. 그러나, 반응 구역으로 산소 또는 산소 함유 가스를 첨가하지 않고 벤젠의 아미노화를 수행할 수도 있다.

- <76> 2개의 상이한 촉매(i)와 촉매(ii)의 중량비가 아미노화 과정에서 변하는 방법이 바람직하다. 촉매(i)와 촉매(ii)의 구조화된 배열이 추가로 바람직하고, 이러한 구조화된 배열은, 개개의 촉매(i) 및 촉매(ii)의 사용과 비교하여, 벤젠의 아닐린으로의 더 높은 전환率이 성취되게 허용한다.
- <77> 층상 구조, 바람직하게는 4개 이상의 층을 갖는 층상 구조가 또한 바람직하고, 이러한 경우에 촉매(i)와 촉매(ii)는 교대로 배열된다. 즉, 촉매(1)를 포함하는 하나의 층에 촉매(2)를 포함하는 층이 뒤따르고, 이어서 다시 촉매(1)를 포함하는 층이 뒤따르고, 이어서 촉매(2)를 포함하는 층 등이 뒤따른다.
- <78> 아미노화가 우선 촉매(i)를 함유하는 구역에서 발생하고 촉매(ii) 함량이 추가로 증가하는 촉매 구조가 추가로 매우 특히 바람직하다. 반응 구역에서 촉매(ii)의 증가는 일정할 수 있고/있거나 단계적으로 일정하고, 직선 또는 비례 초과 방식(greater than proportional manner)으로 상승한다. 이러한 구조화된 배열은 수소가 평형으로 부터 점점 더 제거되게 허용하고, 따라서 벤젠 전환율이 증가되게 허용한다. 반응 구역에서 촉매(ii) 함량이 직선 방식으로 증가하는 방법이 바람직하다.
- <79> 구조화된 배열은 바람직하게는 우선 100% 촉매(i)를 갖는 구역, 이어서 75% 촉매(i)와 25% 촉매(ii)의 구역, 이어서 50% 촉매(i)와 50% 촉매(ii)를 갖는 구역, 이어서 25% 촉매(i)와 75% 촉매(ii)의 구역, 이어서 100% 촉매(ii)의 구역이 사용되는 외관을 가질 수 있다.
- <80> 아미노화는 바람직하게는 탄화수소에 대한 암모니아의 몰 비 1 이상에서 수행할 수 있다.
- <81> 아미노화시킨 후, 원하는 생성물은 당해 분야의 숙련된 당업자에게 공지된 공정으로 분리할 수 있다.

### 실시예

- <82> 실시예 1: 촉매(i)의 제조
- <83> 촉매는 DE-A 제44 28 004호에 따라 제조하였다:
- <84> Ni 4.48 중량%(NiO로서 계산), Cu 1.52 중량%(CuO로서 계산) 및 Zr 2.28 중량%(ZrO<sub>2</sub>로서 계산)를 포함하는 질산니켈, 질산구리 및 아세트산지르코늄의 수용액을, 유리 전극으로 측정된 7.0의 pH가 유지되는 방식으로, 70°C의 온도에서 20% 탄산나트륨 수용액으로 교반기 용기 내에서 일정한 스트림으로 동시에 침전시켰다. 수득된 혼탁액을 여과시키고 필터케이크를 여액의 전기 전도율이 대략 20 μs가 될 때까지 광수로 세척하였다. 이어서, 충분한 암모늄 헬타몰리브레이트를 하기 언급된 산화물 혼합물을 수득되는 여전히 축축한 필터케이크에 혼입하였다. 이후, 필터케이크를 캐비넷 또는 분무 건조기 중에 150°C의 온도에서 건조시켰다. 이어서, 이러한 방식으로 수득된 수산화물-탄화물 혼합물을 4 시간에 걸쳐 430 내지 460°C의 온도에서 열 처리하였다. 이렇게 제조된 산화종은 NiO 50 중량%, CuO 17 중량%, MoO<sub>3</sub> 1.5 중량% 및 ZrO<sub>2</sub> 31.5 중량%의 조성물을 갖는다. 50 내지 250°C의 온도 범위에서 수소를 포함하는 가스 스트림 중에서 가열하는 과정에서, 촉매는 수소 1.07 mmol/촉매(g)의 수소 흡수를 가지고, 최대 수소 소비는 140°C의 온도에서 발생하였다.
- <85> 실시예 2: 촉매(ii)의 제조
- <86> 총 용액 111 kg 중에 NiO 8.1 kg, CuO 2.9 kg, MgO 2.5 kg 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10.2 kg을 포함하는 질산니켈, 질산구리, 질산마그네슘 및 질산알루미늄의 수용액을, 유리 전극으로 측정된 9.5의 pH가 유지되는 방식으로, 20°C의 온도에서 244 l의 총 부피 중에 탄산나트륨 7.75 kg 및 수산화나트륨 78 kg의 수용액으로 교반 용기 내에서 일정한 스트림으로 동시에 침전시켰다. 수득된 혼탁액을 여과시키고 필터케이크를 여액의 전기 전도율이 대략 20 μs가 될 때까지 탈염수로 세척하였다. 이후, 필터케이크를 건조 캐비넷 중에 150°C의 온도에서 건조시켰다. 이어서, 이러한 방식으로 수득된 수산화물-탄화물 혼합물을 4 시간에 걸쳐 430 내지 460°C의 온도에서 열 처리하였다. 이렇게 제조된 산화종은 NiO 56.6 중량%, CuO 19.6 중량%, MgO 15.4 중량% 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8.5 중량%의 조성물을 갖는다. 50 내지 250°C의 온도 범위에서 수소를 포함하는 가스 스트림 중에서 가열하는 과정에서, 촉매는 수소 2.41 mmol/촉매(g)의 수소 흡수를 가지고, 최대 수소 소비는 159°C의 온도에서 발생하였다.

- <87> 실시예 3: 암모니아 중의 촉매의 온도 프로그래밍된 환원

- <88> 촉매 분말 100 mg을 1분당 2°C의 가열 속도로 아르곤 중의 5 부피%의 암모니아의 30 ml/min 가스 스트림 중에서 가열하였다. 촉매층의 반응 가스 하류에서의 암모니아, 수소 및 질소의 농도는 질량 분광계에 의해 모니터링 하였다. 암모니아는 50 ppm보다 높은 질소 농도에서 전환시켰다. 2개의 촉매(i)와 촉매(ii)에 대한 값은 표로부

터 취할 수 있다.

### 표 1

&lt;89&gt;

촉매(i)		촉매(ii)	
온도(°C)	암모니아 전환율(%)	온도(°C)	암모니아 전환율(%)
330	0.00	330	0.00
340	0.00	340	0.00
350	0.00	350	0.00
360	0.98	360	0.00
370	3.73	370	0.00
380	7.45	380	0.79
390	12.13	390	1.86
400	18.57	400	2.2

&lt;90&gt;

실시예 4. 순수한 촉매(i) 상의 벤젠의 아미노화

&lt;91&gt;

6×3 mm 정제 형태의 촉매(i) 220 ml를 관 반응기에서 350°C로 가열하였다. 40 bar의 총 압력에서, 156 g/h의 벤젠 및 306 g/암모니아를 촉매에 공급하였다. 반응기로부터의 유출물을 10°C 미만의 온도에서 냉각시키고 축합물의 유기 상을 가스 크로마토그래피에 의해 분석하였다. 5 시간에 걸쳐 평균된 중량% 단위의 아닐린의 함량은 2.91 %이고, 공기-시간 수율은 시간당 아닐린 9.56 g/촉매(i)(kg)이었다.

&lt;92&gt;

실시예 5: 순수한 촉매(ii) 상의 벤젠의 아미노화

&lt;93&gt;

6×3 mm 정제 형태의 촉매(ii) 220 ml를 관 반응기에서 350°C로 가열하였다. 40 bar의 총 압력에서, 156 g/시간의 벤젠 및 306 g/암모니아를 촉매에 공급하였다. 반응기로부터의 유출물을 10°C 미만의 온도에서 냉각시키고 축합물의 유기 상을 가스 크로마토그래피에 의해 분석하였다. 5 시간에 걸쳐 평균된 중량% 단위의 아닐린의 함량은 1.77 %이고, 공간-시간 수율은 시간당 아닐린 8.64 g/촉매(ii)(kg)이었다.

&lt;94&gt;

실시예 6(본 발명): 촉매(i) 및 촉매(ii)의 구조화된 혼합물 상의 아미노화

&lt;95&gt;

6×3 mm 정제 형태의 촉매(i) 220 ml를 6×3 mm 정제 형태의 촉매(ii) 220 ml와 함께 관 반응기 중에 설치하였다. 제1 구역에서, 촉매(i) 50 ml를 설치하고, 이어서 균일하게 혼합된 촉매(i) 112 ml와 촉매(ii) 57 ml를 포함하는 구역을 뒤따라 설치하고, 이어서 균일하게 혼합된 촉매(i) 57 ml와 촉매(ii) 114 ml를 포함하는 구역을 뒤따라 설치하고, 이어서 촉매(ii) 50 ml를 포함하는 구역을 뒤따라 설치하였다. 반응기를 350°C로 가열하고, 이어서 반응 혼합물을 공급하였다. 40 bar의 총 압력에서, 156 g/h의 벤젠 및 306g/암모니아를 촉매에 공급하였다. 반응기로부터의 유출물을 10°C 미만의 온도에서 냉각시키고 축합물의 유기 상을 가스 크로마토그래피에 의해 분석하였다. 5 시간에 걸쳐 평균된 중량% 단위의 아닐린의 함량은 6.08 %이고, 공간-시간 수율은 촉매총 1kg 및 1시간당 11.56 g의 아닐린이었다.