

(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
13. Dezember 2001 (13.12.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/94290 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 213/04 67459 Böhl-Iggelheim (DE). **MELDER, Johann-Peter** [DE/DE]; Fichtenstrasse 2, 67459 Böhl-Iggelheim (DE).
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/06481 **MEIER, Anton** [DE/DE]; Peter-Paul-Rubens-Str. 8a, 67134 Birkenheide (DE). **HIMMEL, Walter** [DE/DE]; Theodor-Storm-Str. 12, 67269 Grünstadt (DE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 7. Juni 2001 (07.06.2001) (74) **Anwalt: ISENBRUCK, Günter**; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).
(25) Einreichungssprache: Deutsch (81) **Bestimmungsstaaten (national)**: CN, JP, KR, US.
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (84) **Bestimmungsstaaten (regional)**: europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
(30) Angaben zur Priorität: 100 28 636.4 9. Juni 2000 (09.06.2000) DE (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
(72) **Erfinder; und** **Veröffentlicht:**
(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): FRAUENKRON, Matthias** [DE/DE]; Saarlandstr. 127, 67061 Ludwigshafen (DE). **MÜLLER, Ulrich** [DE/DE]; Am Stecken 14a, 67435 Neustadt (DE). **HARDER, Wolfgang** [DE/DE]; Bergwaldstr. 16, 69469 Weinheim (DE). **UNGER, Jörg** [DE/DE]; Im Grossen Garten 5a, — 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.

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING ALKANOLAMINES

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALKANOLAMINEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing at least one alkanolamine by reacting ammonia with alkylene oxide in a reaction chamber in the presence of a catalyst, to obtain monoalkanolamine, dialkanolamine or trialkanolamine, or a mixture of two or three of said compounds, whereby the distribution of the different alkanolamines in the produced spectrum is controlled using the temperature in the reaction chamber. The method is characterised in that the temperature is adjusted by regulating the temperature profile in the reaction chamber.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung mindestens eines Alkanolamins durch Umsetzung von Ammoniak mit Alkylenoxid in einem Reaktionsraum in Gegenwart eines Katalysators unter Erhalt von Monoalkanolamin oder Dialkanolamin oder Trialkanolamin oder eines Gemischs aus zwei oder drei dieser Verbindungen, wobei die Verteilung der verschiedenen Alkanolamine im Produktspektrum über die Temperatur im Reaktionsraum gesteuert wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur durch Regelung des Temperaturprofils im Reaktionsraum eingestellt wird.



WO 01/94290 A1

Verfahren zur Herstellung von Alkanolaminen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkanolaminen aus Alkylenoxid und Ammoniak, wobei sich das erfindungsgemäße Verfahren dadurch auszeichnet, daß die Selektivität der Umsetzung durch die gezielte Steuerung der Temperatur des Reaktionsraums beeinflusst werden kann, wobei diese Steuerung durch Regelung des Temperaturprofils im Reaktionsraum erfolgt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren zur flexiblen Reaktionsführung bei der Herstellung von Alkanolaminen, das sich dadurch auszeichnet, daß sich durch die vorgenannte Maßnahme der gezielten Temperaturregelung in einem Reaktionsraum in Anwesenheit des gleichen Katalysators die Produktselektivitäten der Alkanolaminsynthese einstellen lassen.

15 In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Dialkanolaminen, bei dem in einer ersten Verfahrensstufe selektiv Monoalkanolamin und aus diesem Monoalkanolamin in einer zweiten Verfahrensstufe selektiv Dialkanolamin hergestellt wird.

20

DE-A 19 41 859.8 beschreibt ein Verfahren zur selektiven Synthese von Monoalkanolaminen aus Alkylenoxid und Ammoniak in Gegenwart eines Kationenaustauscherharzes. Zur optimalen Ausnutzung der Anlage werden dabei die Temperatur des Reaktionsvolumens des Katalysators und die Fließgeschwindigkeit der Reaktionsmischung durch den Katalysator so eingestellt, daß die höchsten Ausbeuten an Monoalkanolamin pro Zeiteinheit erzielt werden können.

Die EP-A 0 652 207 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Monoalkanolaminen aus Alkylenoxiden und Ammoniak in flüssiger Phase, wobei ein Katalysator verwendet wird, der ein Seltenerd-Element umfaßt, das auf einem hitzebeständigen Träger aufgebracht ist. Explizit wird beispielsweise die Herstellung von Monoethanolamin beschrieben. Die Temperatur, bei der die

Reaktion erfolgt, wird dabei, wie sich aus den Beispielen ergibt, lediglich über die Temperatur des Ölbadest bestimmt.

Die EP-A 0 941 986 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von
5 Dialkanolaminen, ausgehend von Alkylenoxid und Ammoniak, wobei
Zeolithkatalysatoren eingesetzt werden. Auch hier wird die Temperatur, bei der
die Reaktion erfolgt, lediglich grob über die Temperatur des Ölbadest bestimmt.

Die DD 298 636 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Diethanolamin
10 durch Umsetzung von Ammoniak und Ethenoxid in der Gasphase, wobei als
Katalysator ein heterogener Katalysator, ein kristallines Silikat vom Pentasiltyp
verwendet wird.

Die DE-A 25 47 328 beschreibt ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung
15 von Dialkanolaminen, in dem in einer ersten Reaktionszone ein Olefinoxid mit
Ammoniak kontaktiert wird, das dabei gebildete Monoalkanolamin von dem aus
der ersten Reaktionszone abziehenden Material abgetrennt wird und das
abgetrennte Monoalkanolamin in einer zweiten Reaktionszone mit einem
Olefinoxid kontaktiert wird. Die Einregelung der Trialkanolaminherstellung
20 erfolgt dabei durch Einstellung des Molverhältnisses von Monoalkanolamin zu
Olefinoxid, und die Umsetzungen finden mit Ausnahme von Wasser ohne
Katalysator statt.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren bereitzustellen,
25 das es ermöglicht, die Produktselektivität möglichst genau einzustellen und zu
kontrollieren und damit ein Verfahren zur Hand zu haben, das unter anderem
flexibel und schnell an einen bestimmten Produktbedarf anpaßbar ist und/oder
hohe Produktselektivitäten ermöglicht.

30 Daher betrifft die vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung
mindestens eines Alkanolamins durch Umsetzung von Ammoniak mit
Alkylenoxid in einem Reaktionsraum in Gegenwart eines Katalysators unter
Erhalt von Monoalkanolamin oder Dialkanolamin oder Trialkanolamin oder eines

Gemischs aus zwei oder drei dieser Verbindungen, wobei die Verteilung der verschiedenen Alkanolamine im Produktspektrum über die Temperatur im Reaktionsraum gesteuert wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Temperatur durch Regelung des Temperaturprofils im Reaktionsraum eingestellt wird.

Der Begriff "Reaktionsraum" bezeichnet im Rahmen der vorliegenden Erfindung sowohl Reaktoren als auch Reaktorkompartimente als auch Reaktorabschnitte. Daher kann ein einzelner Reaktor sowohl einen einzigen Reaktionsraum darstellen als auch, wenn dieser einzelne Reaktor aus verfahrenstechnischen Gründen in zwei oder mehr Abschnitte, gegebenenfalls physikalisch voneinander getrennte Abschnitte oder Kompartimente, eingeteilt wird, aus zwei oder mehr verschiedenen Reaktionsräumen. Ebenso umfaßt der Begriff "Reaktionsraum" auch solche Ausführungsformen, in denen zwei oder mehr beispielsweise parallel oder seriell geschaltete Reaktoren einen einzigen Reaktionsraum darstellen.

Die Regelung des Temperaturprofils im Reaktionsraum ist nach sämtlichen geeigneten Methoden durchführbar. Beispielsweise kann von einem bestimmten Sollwert des Temperaturprofils ausgegangen werden, wobei der über geeignete Methoden bestimmte Istwert mit diesem Sollwert verglichen wird und über geeignete Methoden der Istwert diesem Sollwert iterativ oder unmittelbar, diskret oder kontinuierlich angepaßt wird. Ebenso ist es auch möglich, den Sollwert des Temperaturprofils unter Berücksichtigung beispielsweise des erhaltenen Produktspektrums zu ändern und den Istwert an die jeweiligen unterschiedlichen Sollwerte und damit an variable Sollwerte anzupassen. Mit dem Begriff "Sollwert" wird im Rahmen der vorliegenden Anmeldung derjenige Wert des Temperaturprofils bezeichnet, für den eine bestimmte erwünschte Verteilung der Alkanolamine im Produktspektrum erhalten wird. Mit dem Begriff "Istwert" wird im Rahmen der vorliegenden Anmeldung derjenige Wert des Temperaturprofils bezeichnet, der über geeignete Methoden ermittelt und dem Sollwert angepaßt wird. Mit dem Begriff "Wert des Temperaturprofils" wird im Rahmen der vorliegenden Anmeldung die Gesamtheit der über geeignete Meßmethoden bestimmten Meßwerte bezeichnet, die das Temperaturprofil im Reaktionsraum festlegen.

Die Regelung der Temperatur bzw. des Temperaturprofils erfolgt im wesentlichen durch Anpassung der Wärmeströme aus dem Reaktionsraum in die den Reaktionsraum umgebende Isolationseinrichtung, beispielsweise ein den Reaktionsraum umgebendes Doppelmantelkühlrohr. Bei dieser Ausführungsform werden, wie nachfolgend noch ausgeführt, weiter bevorzugt mehrer
5 Doppelmantelkühlrohre nacheinander entlang des Reaktionsraums, beispielsweise eines Rohrreaktors, verwendet. Diese werden unabhängig voneinander mit Kühlflüssigkeit beschickt. Durch diese Anordnung ist die flexible Steuerung des Temperaturprofils erleichtert. Steuerungsgrößen sind bei vorgegebenem
10 Reaktordesign und Reaktandenströmen mit festgelegten Zusammensetzungen die Volumenströme des Kühlmittels und die Eintrittstemperaturen in der Isolationseinrichtung, also beispielsweise den Doppelmantel bzw. in die aufeinander folgenden Doppelmäntel um den Reaktor.

15 Der variable Volumenstrom des Kühlmittels wird z.B. durch die Ansteuerung entsprechender Kreislaufpumpen realisiert. Die unterschiedliche Eintrittstemperatur des Kühlmittels in die Isolationseinrichtung kann durch einen oder mehreren Sekundärkreisläufe mit Wärmetauscher in weiten Grenzen variiert werden.

20

Das Temperaturprofil im Reaktionsraum kann generell über sämtliche geeigneten Methoden erfolgen. Insbesondere kann die Zahl und Lage der Meßpunkte, an denen die Temperatur bestimmt wird, an die Geometrie und Größe des Reaktionsraumes angepaßt werden. Diesbezüglich kann also das Temperaturprofil
25 im Reaktionsraum mit beliebiger und den Anforderungen entsprechender Genauigkeit bestimmt werden.

Die Temperaturmessung an sich kann hierbei nach sämtlichen geeigneten Methoden durchgeführt werden.

30

Zur Temperaturmessung können im Innern des Reaktionsraumes alle gängigen Temperatursensoren eingesetzt werden, wobei beispielhaft Thermoelemente oder Widerstandthermometer, mit oder ohne Schutzrohr, verwendet werden können.

Zur Temperaturmessung am Eintritt und Austritt des Kühlmediums in der Isolationseinrichtung werden vorzugsweise gleichartige Sensoren verwendet. Zusätzlich können an der äußeren Begrenzung der Isolationseinrichtung optische, berührungslose Methoden zur Messung der Wärmestrahlung für die
5 Temperaturmessung benutzt werden oder die Messung erfolgt durch Thermoelemente bzw. Widerstandsthermometer mit Berührungsmessungen an der äußeren Begrenzung der Isolationseinrichtung. Bevorzugt erfolgt die Temperaturmessung im Innern des Reaktionsraumes in Thermoschutzrohren. Als
10 Sensoren werden Prozeßleitsystem-bedingt entweder Thermoelemente oder Widerstandsthermometer eingesetzt.

Als besonders bevorzugte Meßgrößen zur Temperaturkontrolle sind im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens vor allem der Temperaturgradient und derjenige Ort im Reaktionsraum, an dem die Maximaltemperatur erreicht wird, zu
15 nennen. Unter dem Begriff "Temperaturgradient" wird in diesem Zusammenhang die Temperaturdifferenz zwischen der Maximaltemperatur im Reaktor und der Temperatur des Eduktstromes oder der Eduktströme verstanden. Sollten demgemäß zwei oder mehr Eduktströme mit unterschiedlicher Temperatur in den Reaktionsraum geleitet werden, so ist es denkbar, daß ausgehend von einer
20 Maximaltemperatur zwei oder mehr verschiedene Temperaturgradienten zur Temperaturkontrolle herangezogen werden. Ebenso ist es denkbar, daß, je nach Geometrie oder/und Größe des Reaktionsraumes, zwei oder mehr Orte im Reaktionsraum existieren, an denen jeweils die im Rahmen der Meßgenauigkeit oder/und der Genauigkeitsanforderungen der Verfahrensführung gleichen
25 Maximaltemperaturen auftreten.

Für die Materialbeanspruchung des Reaktors ist es besonders vorteilhaft nicht eine örtlich scharf begrenzte besonders heisse Reaktionszone zu verwenden, sondern einen ausgeglichenen Temperaturgradienten über die Länge des Rohres.
30 Zusätzlich ist die Wahl der Hotspot-Temperatur und der Ort des Hotspots längs des gewünschten Verhältnisses der Produkte vorteilhaft. Sie ergeben sich aus der Wahl der Volumenströme (Verweilzeiten) und dem somit eingestellten Temperaturniveau im Reaktor.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Regelung des Temperaturprofils im Reaktionsraum über gezielte Festlegung des Temperaturgradienten im Reaktionsraum oder über gezielte Festlegung des Ortes der Maximaltemperatur im Reaktionsraum oder über gezielte Festlegung beider Parameter erfolgt.

Der Temperaturgradient beschreibt die örtliche Änderung der Temperatur längs der Reaktionsstrecke. Dazu werden mehrere Temperaturfühler im Reaktionsraum entlang dieser Strecke verteilt. Mit diesen kann die örtliche Änderung der Temperatur und ihr maximaler Wert, der Hotspot, ermittelt werden, wobei die Regelung wie hierin weiter oben beschrieben erfolgt.

Das Temperaturprofil, das im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens im Reaktionsraum auftritt und geregelt wird, kann durch sämtliche geeigneten Maßnahmen beeinflusst werden.

Zur Temperaturerniedrigung kann beispielsweise die im Laufe der Umsetzung erzeugte Wärme durch sämtliche geeigneten Methoden abgeführt werden. Unter anderem ist eine externe Kühlung, etwa durch einen oder mehrere Kühlmäntel, die den Reaktionsraum umgeben, denkbar. Weiter ist es möglich, freiwerdende Reaktionswärme durch Durchleiten eines oder mehrerer geeigneter Inertgase durch den Reaktionsraum abzuführen. Ebenso kann Reaktionswärme beispielsweise durch Verdampfen eines Teils des sich im Reaktionsraum befindlichen Ammoniaks entfernt werden. Zur Temperaturerhöhung im Reaktionsraum kann ebenfalls auf sämtliche geeigneten Methoden zurückgegriffen werden. Darunter fallen sowohl direkte Methoden wie beispielsweise das Erwärmen des Reaktionsraumes von außen als auch indirekte Methoden. Als indirekte Methoden werden unter anderem solche Maßnahmen verstanden, bei denen Temperaturerhöhung durch vollständiges oder teilweises Reduzieren der oben beschriebenen temperaturerniedrigenden Maßnahmen erreicht wird.

Sollte es im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahren zur Regelung des Temperaturprofils erforderlich sein, kann in Abhängigkeit von der Geometrie des Reaktionsraumes in einem oder mehreren Abschnitten die Temperatur erhöht und in einem oder mehreren Abschnitten gleichzeitig die Temperatur erniedrigt werden.

Weitere Möglichkeiten zur Beeinflussung der Temperatur im Reaktionsraum sind weiter die Verweilzeit der Reaktanden im Reaktionsraum, die Durchflußrate der Reaktionsmischung durch den Reaktionsraum bei kontinuierlicher Verfahrensführung oder auch die Temperatur des Eduktstromes oder der Eduktströme, die in den Reaktionsraum eingeleitet werden.

Vorzugsweise wird das Temperaturprofil durch die freigesetzte chemische Energie mit der korrespondierenden Aufheizung des Reaktandenstroms bestimmt und durch die physikalische Wärmeabfuhr aufgrund von Strahlung oder wirkungsvoller durch Wärmeabfuhr mittels eines Kühlmediums geregelt. Hierzu verweisen wir auch auf die obige detaillierte Beschreibung betreffend die bewußte Steuerung der Wärmeabfuhr unter Verwendung einer Kühleinrichtung, die es ermöglicht, die Wärmeabfuhr in weiten Grenzen zu steuern.

Unter die Gruppe der "Reaktanden", wie er obenstehend verwendet wird, fallen sämtliche Verbindungen, die im Laufe des erfindungsgemäßen Verfahrens miteinander reagieren. Vor allem sind dies Alkylenoxid, Ammoniak sowie Alkanolamin. Weitersind beispielhaft auch Monoalkanolamin, das mit Alkylenoxid zu Dialkanolamin reagieren kann, als auch Dialkanolamin, das mit Alkylenoxid zu Trialkanolamin reagieren kann, zu nennen.

Selbstverständlich können sämtliche dieser Maßnahmen auch in geeigneter Weise miteinander kombiniert werden. Als weitere Methode, die ebenfalls mit den vorgenannten Maßnahmen kombiniert werden kann, ist das Molverhältnis der Edukte Ammoniak und Alkylenoxid zu nennen. In dieser ganz besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird demgemäß die Verteilung der verschiedenen Alkanolamine im Produktspektrum

durch das Molverhältnis der Edukte der Umsetzung gesteuert, die in den Reaktionsraum eingeleitet werden.

5 Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Verteilung der verschiedenen Alkanolamine im Produktspektrum zusätzlich durch das Molverhältnis von Ammoniak und Alkylenoxid gesteuert wird.

10 Weiter ist es prinzipiell möglich, die Verteilung der verschiedenen Alkanolamine im Produktspektrum zusätzlich durch den Druck zu beeinflussen, unter dem die Reaktion durchgeführt wird.

15 Im allgemeinen existieren hinsichtlich der Geometrie und der Größe des Reaktionsraumes keine Beschränkungen. Insbesondere sind beispielsweise Rührkessel, Rührkesselkaskaden, Rohrreaktoren, Rohrreaktorkaskaden oder auch Reaktivdestillationskolonnen als geeignete Reaktionsräume einsetzbar. Auch sind sowohl Batchfahrweise als auch kontinuierliche Verfahrensführungen möglich. Kombinationen aus Batchfahrweise und kontinuierlicher Verfahrensführung sowie Kombinationen verschiedener Reaktorformen, die wiederum seriell
20 oder/und parallel geschaltet sein können, sind ebenso denkbar.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden zur Umsetzung von Alkylenoxid mit Ammoniak Rohrreaktoren eingesetzt. Diesbezüglich können zwei oder mehr Rohrreaktoren in
25 Serie geschaltet sein oder zwei oder mehr Rohrreaktoren parallel geschaltet sein oder auch eine Kombination aus serieller und paralleler Schaltung vorgesehen sein.

30 Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Umsetzung in einem Rohrreaktor durchgeführt wird.

Der erfindungsgemäß verwendete Rohreaktor ist beispielsweise ein gegenüber Druck beständiges Reaktionsrohr, das in einzelne Abschnitte logisch oder physikalisch aufteilbar ist. Die Abschnitte werden entweder gemeinsam oder einzeln unabhängig voneinander beispielsweise durch sie umgebende
5 Kühlmittelkreisläufe, also durch z.B. Doppelmantelrohre oder andere den Wärmefluß bestimmende konstruktive Maßnahmen temperiert. In den einzelnen Abschnitten wird die Temperatur durch mehrere, d.h. mindestens zwei Temperatursensoren bestimmt.

10 Die konstruktive Anordnung der Abschnitte kann auch realisiert werden, indem mehrere konzentrisch ineinander angeordnete Reaktionsrohre nacheinander durch das Reaktionsgemisch derart durchströmt werden, daß die Wärmeabfuhr nicht nur auf das Kühlmedium in die umgebenden Doppelmantelrohre übertragen wird, sondern ebenfalls oder statt dessen zur Beheizung des Reaktionsgemisches selbst
15 dient.

Die Umsetzung an sich wird im allgemeinen in Anwesenheit eines Katalysators durchgeführt.

20 Generell ist der Einsatz eines homogenen Katalysators, wie z.B. Wasser oder eines Alkanolamins denkbar. Unter anderem sind hier geeignete anorganische oder organische Säuren oder Ammoniumsalze zu nennen.

Besonders bevorzugt wird im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens ein
25 heterogener Katalysator eingesetzt. Selbstverständlich können auch zwei oder mehr geeignete heterogene Katalysatoren verwendet werden. Ferner können zeolithanalogue Materialien, wie z.B. Alumo- und Silicoalumophosphate, sowie organische Ionenaustauscher, wie sie beispielsweise in der DE-A 19 41 859.8 beschrieben sind, eingesetzt werden.

30

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform wird als der mindestens eine heterogene Katalysator ein Zeolith-Katalysator eingesetzt. Mit dem Begriff "Zeolith-Katalysator" werden im Rahmen der vorliegenden Erfindungen sämtliche

als Katalysatoren geeignete Oxide bezeichnet, die eine Zeolithstruktur oder eine zeolithanalogue Struktur aufweisen oder umfassen.

5 Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Umsetzung in Gegenwart eines heterogenen Katalysators, bevorzugt eines heterogenen Zeolithkatalysators, durchgeführt wird.

10 Der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte Katalysator ist vorzugsweise ein Oxid, umfassend mindestens die Elemente Si und Ti, mindestens nicht-kristallines Siliciumdioxid und mindestens eine kristalline Silikatphase, die mindestens eine Zeolithstruktur aufweist, wobei nicht-kristallines Siliciumdioxid auf mindestens einer kristallinen Silikatphase, die mindestens eine Zeolithstruktur aufweist, aufgebracht ist, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxid keine Silicium-
15 Kohlenstoff-Bindungen aufweist.

20 Zeolithe an sich sind bekanntermaßen kristalline Alumosilikate mit geordneten Kanal- und Käfigstrukturen, die Mikroporen aufweisen. Der Begriff „Mikroporen“, wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, entspricht der Definition in „Pure Appl. Chem.“ 57 (1985) S. 603-619, und bezeichnet Poren mit einem Porendurchmesser von kleiner 2 nm. Das Netzwerk solcher Zeolithe ist aufgebaut aus SiO_4 - und AlO_4 -Tetraedern, die über gemeinsame Sauerstoffbrücken verbunden sind. Eine Übersicht über die bekannten Strukturen findet sich beispielsweise bei W. M. Meier, D. H. Olson und Ch. Baerlocher in „Atlas of Zeolite
25 Structure Types“, Elsevier, 4. Auflage, London 1996.

Im besonderen existieren Zeolithe, die kein Aluminium enthalten und bei denen im Silikatgitter anstelle des Si(IV) teilweise Titan als Ti(IV) vorhanden ist. Die Titanzeolithe, insbesondere solche mit einer Kristallstruktur vom MFI-Typ, sowie
30 Möglichkeiten zu ihrer Herstellung sind beschrieben beispielsweise in der EP-A 0 311 983 oder der EP-A 0 405 978.

Titanzeolithe mit MFI-Struktur sind dafür bekannt, daß sie über ein bestimmtes Muster bei der Bestimmung ihrer Röntgenbeugungsaufnahmen sowie zusätzlich

über eine Gerüstschwingungsbande im Infrarotbereich (IR) bei etwa 960 cm^{-1} identifiziert werden können und sich damit von Alkalimetalltitanaten oder kristallinen und amorphen TiO_2 -Phasen unterscheiden.

5 Im einzelnen sind etwa die im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt eingesetzten Katalysatoren Zeolithe mit Pentasil- Struktur, insbesondere solche mit den Strukturen ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWO, AWW, BEA, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN, CAS, CFI, CGF,
10 CGS, CHA, CHI, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EMT, EPI, ERI, ESV, EUO, FAU, FER, GIS, GME, GOO, HEU, IFR, ISV, ITE, JBW, KFI, LAU, LEV, LIO, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAZ, MEL, MEL, MEP, MER, MFI, MFS, MON, MOR, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MWW, NAT, NES, NON, OFF, OSI, PAR, PAU, PHI, RHO, RON, RSN, RTE, RTH, RUT,
15 SAO, SAT, SBE, SBS, SBT, SFF, SGT, SOD, STF, STL, STT, TER, THO, TON, TSC, VET, VFI, VNI, VSV, WEI, WEN, YUG, ZON oder einer Mischstruktur aus zwei oder mehr dieser Strukturen sowie ITQ-4, ITQ-6, ITQ-7 und CIT-6 zu nennen. Eine Vielzahl dieser Zeolithe dieses Typs sind beispielsweise in der oben genannten Literaturstelle von Meier et al. beschrieben.

20

Das erfindungsgemäß als Katalysator verwendete Oxid kann weiterhin titanhaltige Zeolithe mit der Struktur des UTD-1, CIT-1, CIT-5, MCM-22 oder MCM-61 umfassen. Als weitere titanhaltige Zeolithe sind solche mit der Struktur des ZSM-48 oder ZSM-12 zu nennen. Derartige Zeolithe sind unter anderem in der US-A 5 430
25 000 und der WO 94/29408 beschrieben, deren diesbezüglicher Inhalt vollumfänglich in die vorliegende Anmeldung durch Bezugnahme aufgenommen wird. Als besonders bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Ti-Zeolithe mit MFI-, MEL- oder MFI/MEL-Mischstruktur anzusehen. Als ebenfalls bevorzugt sind auch Ti-Zeolithe mit einer zu beta- Zeolith isomorphen Gerüststruktur zu nennen.

30

Außer Silicium und Titan kann die mindestens eine kristalline Silikatphase mit mindestens einer Zeolithstruktur auch zusätzliche Elemente wie z.B. Aluminium, Zirkon, Vanadium, Zinn, Zink, Eisen, Tellur, Niob, Tantal, Chrom, Kobalt, Nickel, Gallium, Germanium, Bor oder geringe Mengen an Fluor enthalten.

35

Vorzugsweise umfaßt das erfindungsgemäße Oxid Titan-, Vanadium-, Chrom-, Niob-, Zirkonium-Zeolithe, weiter bevorzugt Titan-Zeolithe und insbesondere Titansilicalite.

Was die Porenstruktur der mindestens einen kristallinen Silikatphase mit Zeolithstruktur angeht, so existieren diesbezüglich keine besonderen Beschränkungen. So sind Strukturen mit Mikroporen, mit Mesoporen oder mit Makroporen oder mit Mikro- und Mesoporen oder mit Mikro- und Makroporen oder mit Mikro- und Meso- und Makroporen denkbar, wobei die Definition dieser Poren im Rahmen der vorliegenden Erfindung der Definition in „Pure. Appl. Chem.“ 45, S. 71 ff. entspricht und Mikroporen mit einem Durchmesser von kleiner oder gleich 2 nm, Mesoporen mit einem Durchmesser von größer 2 nm bis ungefähr 50 nm und Makroporen mit einem Durchmesser von größer als 50 nm charakterisiert.

Was das Herstellungsverfahren des erfindungsgemäßen Oxides angeht, so existieren im wesentlichen keine Beschränkungen, solange aus diesem Verfahren das erfindungsgemäße Oxid erhalten wird. Bevorzugt wird das Oxid in einem Verfahren hergestellt, in dem ein geeignetes oxidisches Material, das mindestens eine kristalline Silikatphase mit Zeolithstruktur aufweist, mit einem geeigneten Silan oder Silanderivat behandelt wird.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der Katalysator ein silylierter Zeolithkatalysator ist.

25

Bevorzugt wird dieser Katalysator durch ein Verfahren zur Herstellung eines Oxids, umfassend mindestens die Elemente Si und Ti, mindestens nicht-kristallines Siliciumdioxid und mindestens eine kristalline Silikatphase, erhalten, in dem

- 30 (a) ein oxidisches Material, umfassend mindestens die Elemente Si und Ti und mindestens eine kristalline Silikatphase, die mindestens eine Zeolithstruktur aufweist, hergestellt wird und
- (b) das aus (a) erhaltene oxidische Material

- (i) in mindestens einem Lösungsmittel umgesetzt wird mit mindestens einem Silan oder mindestens einem Silanderivat oder mit einem Gemisch aus zwei oder mehr davon unter Erhalt einer Mischung, umfassend mindestens ein oxidisches Umsetzungsprodukt und das
5
mindestens eine Lösungsmittel,
aus der Mischung direkt im Anschluß an die Umsetzung das
mindestens eine Lösungsmittel unter Erhalt des mindestens einen
oxidischen Umsetzungsproduktes entfernt wird und
direkt im Anschluß an die Entfernung des mindestens einen
10
Lösungsmittels das mindestens eine oxidische Umsetzungsprodukt
unter Erhalt des Oxides calciniert wird, oder
- (ii) in der Gasphase umgesetzt wird mit mindestens einem Silan oder
mindestens einem Silanderivat oder mit einem Gemisch aus zwei oder
mehr davon unter Erhalt mindestens eines oxidischen
15
Umsetzungsproduktes und
direkt im Anschluß an die Umsetzung das mindestens eine oxidische
Umsetzungsprodukt unter Erhalt des Oxides calciniert wird.

20
Details zu diesem Verfahren können der DE-A 199 54 322.4 entnommen werden,
die diesbezüglich durch Bezugnahme in den Kontext der vorliegenden
Anmeldung einbezogen wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das mindestens eine Silan oder das
mindestens eine Silanderivat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
25
Trichlorsilan, Siliciumtetrachlorid, Methylhydrogendichlorsilan, Mono-, Di- und
Trimethylchlorsilan, Tetraalkylorthosilikaten mit gleichen oder voneinander
verschiedenen Alkylresten mit mehr als 2 C-Atomen, Hydrolysaten dieser
Tetraalkylorthosilikate, Alkylalkoxysilanen mit gleichen oder voneinander
verschiedenen Alkylresten und Alkoxyresten, und den vorgenannten Silanen oder
30
Silanderivaten, die zusätzlich eine oder mehrere funktionelle Gruppen, ausgewählt
aus der Gruppe bestehend aus Hydroxy-, Carboxyl-, Vinyl-, Glycidyl-, Amino-
und Aminoalkylgruppen, aufweisen.

Besonders bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung solche Silane oder Silanderivate, die mindestens eine Silicium-Kohlenstoff-Bindung aufweisen. Bevorzugt wird daher das mindestens eine Silan oder das mindestens eine Silanderivat ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus

5 Methylhydrogendichlorsilan, Mono-, Di- und Trimethylchlorsilan, Tetraalkylorthosilikaten mit gleichen oder voneinander verschiedenen Alkylresten mit mehr als 2 C-Atomen, Hydrolysaten dieser Tetraalkylorthosilikate, Alkylalkoxysilanen mit gleichen oder voneinander verschiedenen Alkylresten und Alkoxyresten, und den vorgenannten Silanen oder Silanderivaten, die zusätzlich

10 eine oder mehrere funktionelle Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydroxy-, Carboxyl-, Vinyl-, Glycidyl-, Amino- und Aminoalkylgruppen, aufweisen.

Weiter ganz besonders bevorzugt wird ein oxidisches Material in Form eines Formkörpers, hergestellt aus Titansilikalit der TS-1-Struktur und

15 Siliciumdioxidbinder, mit 3-Aminopropyltriethoxysilan, gelöst in einem geeigneten wasserfreien Lösungsmittel, umgesetzt.

Bevorzugt wird der erfindungsgemäße Katalysator im Festbett verwendet. Als

20 Einsatzformen sind auch gestaffelte oder strukturierte Packungen sowie Dünnschichtkatalysatoren zu nennen.

Dieser erfindungsgemäße bevorzugt eingesetzte heterogene Zeolithkatalysator kann im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens generell gemäß sämtlicher

25 geeigneter Methoden regeneriert werden. Solche Verfahren sind beispielsweise in der DE-A 100 15 246.5 beschrieben, die diesbezüglich durch Bezugnahme in den Kontext der vorliegenden Anmeldung einbezogen wird.

Als Alkylenoxide können im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens generell

30 sämtliche geeigneten eingesetzt werden, wobei insbesondere solche mit der Struktur $R_1R_2COCR_3R_4$ bevorzugt sind. Dabei sind R_1 bis R_4 gleich oder verschieden voneinander und stehen für Wasserstoff, eine Methylgruppe oder eine Ethylgruppe. Besonders bevorzugt werden Alkylenoxide mit 2 bis 4

Kohlenstoffatomen eingesetzt, wobei wiederum bevorzugt Ethylenoxid verwendet wird.

5 Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als Alkylenoxid Ethylenoxid eingesetzt wird.

10 Hierbei kann das Alkylenoxid nach prinzipiell jedem geeigneten Verfahren hergestellt und in das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden. Derartige Verfahren sind Stand der Technik und werden u.a. in Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie (5. Auflage) ausführlich beschrieben. Weiterhin verweisen wir auf die Herstellungsverfahren von Alkylenoxiden und insbesondere von Propylenoxid, wie sie u.a. in der PCT/EP99/05740 und der DE-A 100 15 246.5 beschrieben sind, die diesbezüglich vollumfänglich durch Bezugnahme in den
15 Kontext der vorliegenden Anmeldung einbezogen wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäß als Edukt verwendete Alkylenoxid durch Umsetzung des entsprechenden Alkens mit einem Hydroperoxid, einem Sauerstoff enthaltenden Gas oder reinem Sauerstoff
20 hergestellt.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Alkylenoxid hergestellt wird durch Umsetzung eines Alkens mit einem Hydroperoxid.

25

Wird als Edukt beispielsweise Propylenoxid eingesetzt, so wird dieses bevorzugt durch Umsetzung von Propen mit Wasserstoffperoxid hergestellt. Die Umsetzung mit Wasserstoffperoxid erfolgt weiter bevorzugt in Anwesenheit eines Katalysators, bevorzugt eines heterogenen Katalysators, weiter bevorzugt eines
30 Katalysators, der eine Zeolithstruktur aufweist. Bezüglich der möglichen Zeolithstrukturen kann auf die obenstehend beschriebenen Strukturen verwiesen werden. Als besonders bevorzugt ist ein Katalysator mit der Struktur TS-1 zu

nennen. Hierzu verweisen wir auf die oben bereits erwähnten Druckschriften PCT/EP99/05740 und DE-A 100 15 246.5.

5 Bezüglich der Herstellung des bevorzugt eingesetzten Ethylenoxids verweisen wir auf die oben zitierte Stelle in Ullmann's Encyklopädie der Technischen Chemie.

Sollte im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt Monoalkanolamin hergestellt werden, so kann der Produktstrom aus dem Reaktionsraum, der neben dem Monoalkanolamin gegebenenfalls Dialkanolamin oder/und Trialkanolamin sowie
10 Ammoniak und Wasser enthält, einer oder mehreren Trennstufen zugeführt werden, in denen dieses Gemisch aufgetrennt wird. In einer bevorzugten Ausführungsform werden zunächst die leichtsiedenden Bestandteile wie beispielsweise Ammoniak und Wasser zuerst abgetrennt und anschließend, falls erforderlich, das Monoalkanolamin von Dialkanolamin oder/und Trialkanolamin
15 bevorzugt destillativ abgetrennt. Die Destillation kann hierbei gemäß sämtlicher geeigneter Verfahren erfolgen.

Die Abtrennung der Mono-, Di- und Triethanolamine kann durch konventionelle Methoden erfolgen. Bevorzugt ist die Destillation, wobei jedoch auch
20 Flüssig/Flüssigextraktion oder Trennungen durch Membranen eingesetzt werden.

Die abgetrennten Bestandteile wie Ammoniak oder Wasser können anschließend in das Verfahren, in dem bevorzugt Monoalkanolamin hergestellt wird, rückgeführt werden. Abgetrenntes Monoalkanolamin kann als Wertprodukt
25 erhalten oder aber ganz oder zum Teil auch einem Verfahren zugeführt werden, in dem bevorzugt Di- oder Trialkanolamin hergestellt wird und in dem das Monoalkanolamin als Edukt dient.

Wird im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt Dialkanolamin hergestellt, so
30 kann der Produktstrom aus dem Reaktionsraum, der neben dem Dialkanolamin gegebenenfalls Monoalkanolamin oder/und Trialkanolamin sowie Ammoniak und Wasser enthält, einer oder mehreren Trennstufen zugeführt werden, in denen dieses Gemisch aufgetrennt wird. In einer bevorzugten Ausführungsform werden

zunächst wiederum die leichtsiedenden Bestandteile wie beispielsweise Ammoniak und Wasser zuerst abgetrennt und anschließend, falls erforderlich, das Dialkanolamin von Monoalkanolamin oder/und Trialkanolamin bevorzugt destillativ abgetrennt. Die Destillation kann hierbei wiederum gemäß sämtlicher
5 geeigneter Verfahren erfolgen.

Die abgetrennten Bestandteile wie Monoalkanolamin, Ammoniak oder Wasser können anschließend in das Verfahren, in dem bevorzugt Dialkanolamin hergestellt wird, rückgeführt werden. Abgetrenntes Dialkanolamin kann als
10 Wertprodukt erhalten oder aber ganz oder zum Teil auch einem Verfahren zugeführt werden, in dem bevorzugt Trialkanolamin hergestellt wird und in dem das Dialkanolamin als Edukt dient.

Wird im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt Trialkanolamin hergestellt, so
15 kann der Produktstrom aus dem Reaktionsraum, der neben dem Trialkanolamin gegebenenfalls Monoalkanolamin oder/und Dialkanolamin sowie Ammoniak und Wasser enthält, einer oder mehreren Trennstufen zugeführt werden, in denen dieses Gemisch aufgetrennt wird. In einer bevorzugten Ausführungsform werden
20 zunächst wiederum die leichtsiedenden Bestandteile wie beispielsweise Ammoniak und Wasser zuerst abgetrennt und anschließend, falls erforderlich, das Trialkanolamin von Monoalkanolamin oder/und Dialkanolamin bevorzugt destillativ abgetrennt. Die Destillation kann hierbei wiederum gemäß sämtlicher geeigneter Verfahren erfolgen.

Die abgetrennten Bestandteile wie Monoalkanolamin, Dialkanolamin, Ammoniak oder Wasser können anschließend in das Verfahren, in dem bevorzugt Trialkanolamin hergestellt wird, rückgeführt werden. Abgetrenntes Monoalkanolamin kann auch einem weiteren Verfahren zugeführt werden, in dem
25 bevorzugt Dialkanolamin hergestellt wird und in dem das Monoalkanolamin als
30 Edukt dient.

Die Abtrennung der Mono-, Di- und Triethanolamine kann durch konventionelle Methoden erfolgen. Bevorzugt ist die Destillation, wobei jedoch auch Flüssig/Flüssigextraktion oder Trennungen durch Membranen eingesetzt werden.

- 5 Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Steuerung der Verteilung der verschiedenen Alkanolamine im Produktspektrum über die Regelung des Temperaturprofils im Reaktionsraum ist unter anderem darin zu sehen, daß das Verfahren im Vergleich zu den Verfahren, die im Stand der Technik beschrieben sind, wesentlich flexibler ausgestaltet werden kann. Während im Stand der Technik die Verfahren oder die
10 diesbezüglich beschriebenen Katalysatoren dahingehend optimiert wurden, daß entweder Mono- oder Di- oder Trialkanolamin in bestimmter Ausbeute herstellbar ist, erlaubt das erfindungsgemäße Verfahren über die spezielle Temperaturregelung unter anderem, bevorzugt in Kombination mit der Regelung des Molverhältnisses der Edukte Ammoniak und Alkylenoxid, eine
15 Verfahrensführung, in der in einem einzigen Reaktionsraum in Anwesenheit desselben Katalysators in einer ersten Verfahrensstufe zunächst bevorzugt Mono- oder Di- oder Trialkanolamin hergestellt wird und in einer zweiten Verfahrensstufe über die erfindungsgemäße Regelung bevorzugt ein Alkanolamin hergestellt wird, das von dem in der ersten Verfahrensstufe bevorzugt
20 hergestellten Alkanolamin unterschiedlich ist.

Durch diese flexible Verfahrensführung ist es beispielsweise möglich, variabel auf Kundenwünsche einzugehen oder das Verfahren ohne großen Aufwand an sich ändernde Marktgegebenheiten anzupassen.

25

Daher beschreibt die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

- (i) in einer ersten Verfahrensstufe selektiv Monoalkanolamin oder Dialkanolamin oder Trialkanolamin hergestellt wird und
30 (ii) in einer zweiten Verfahrensstufe im gleichen Reaktionsraum und in Gegenwart des gleichen Katalysators durch Regelung des Temperaturprofils im Reaktionsraum und gegebenenfalls zusätzlich durch das Molverhältnis

von Ammoniak und Alkylenoxid die Produktselektivität in der zweiten Verfahrensstufe im Vergleich zur ersten Verfahrensstufe geändert wird.

Selbstverständlich umfaßt diese Ausführungsform des Verfahrens auch
5 Verfahrensführungen, in denen in mindestens einer zusätzlichen Verfahrensstufe
ebenfalls im gleichen Reaktionsraum und ebenfalls in Gegenwart des gleichen
Katalysators durch Regelung des Temperaturprofils im Reaktionsraum und
gegebenenfalls zusätzlich durch das Molverhältnis von Ammoniak zu
10 Alkylenoxid die Produktselektivität in dieser mindestens einen zusätzlichen
Verfahrensstufe im Vergleich zur zweiten oder allgemein zur jeweils
vorhergehenden Verfahrensstufe geändert wird.

Weitere Möglichkeiten, durch zusätzliche Maßnahmen ebenfalls Einfluß auf die
Verteilung der verschiedenen Alkanolamine im Produktspektrum zu nehmen, sind
15 obenstehend beschrieben und können auch beim hier beschriebenen flexiblen
Verfahren eingesetzt werden.

Monoalkanolamine werden im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens im
allgemeinen bei Drücken hergestellt, die im Bereich von 20 bis 250 bar, bevorzugt
20 im Bereich von 40 bis 230 bar und besonders bevorzugt im Bereich von 70 bis
160 bar liegen. Die Temperatur des Ammoniakstromes als auch die Temperatur
des Alkylenoxidstromes, die in den Reaktionsraum eingeleitet werden, liegt im
allgemeinen im Bereich von 20 bis 200 °C, bevorzugt im Bereich von 50 bis 150
°C und besonders bevorzugt im Bereich von 60 bis 140 °C. Das Molverhältnis
25 von Ammoniak zu Alkylenoxid liegt hierbei im allgemeinen im Bereich von 100
bis 7, bevorzugt im Bereich von 40 bis 7 und besonders bevorzugt im Bereich von
20 bis 7. Die maximale Temperatur im Reaktionsraum liegt weiter im allgemeinen
im Bereich von weniger als 200 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 20 bis 180
°C, weiter bevorzugt im Bereich von 50 bis 150 °C und besonders bevorzugt im
30 Bereich von 60 bis 130 °C.

Dialkanolamine werden im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens im
allgemeinen bei Drücken hergestellt, die im Bereich von 20 bis 250 bar, bevorzugt

im Bereich von 40 bis 230 bar und besonders bevorzugt im Bereich von 70 bis 160 bar liegen. Die Temperatur des Ammoniakstromes als auch die Temperatur des Alkylenoxidstromes, die in den Reaktionsraum eingeleitet werden, liegt im allgemeinen im Bereich von 20 bis 180 °C, bevorzugt im Bereich von 40 bis 150
5 °C und besonders bevorzugt im Bereich von 60 bis 140 °C. Das Molverhältnis von Ammoniak zu Alkylenoxid liegt hierbei im allgemeinen im Bereich von 10 bis 2, bevorzugt im Bereich von 8 bis 2 und besonders bevorzugt im Bereich von 7 bis 2. Die maximale Temperatur im Reaktionsraum liegt weiter im allgemeinen im Bereich von 70 bis 200 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 75 bis 150 °C und
10 besonders bevorzugt im Bereich von 80 bis 140 °C.

Trialkanolamine werden im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens im allgemeinen bei Drücken hergestellt, die im Bereich von 5 bis 250 bar, bevorzugt im Bereich von 30 bis 230 bar und besonders bevorzugt im Bereich von 40 bis
15 160 bar liegen. Die Temperatur des Ammoniakstromes als auch die Temperatur des Alkylenoxidstromes, die in den Reaktionsraum eingeleitet werden, liegt im allgemeinen im Bereich von 20 bis 180 °C, bevorzugt im Bereich von 40 bis 150 °C und besonders bevorzugt im Bereich von 60 bis 140 °C. Das Molverhältnis von Ammoniak zu Alkylenoxid liegt hierbei im allgemeinen im Bereich von 10
20 bis 0,3, bevorzugt im Bereich von 8 bis 0,3 und besonders bevorzugt im Bereich von 6 bis 0,3. Die maximale Temperatur im Reaktionsraum liegt weiter im allgemeinen im Bereich von weniger als 400 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 75 bis 400 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 90 bis 400 °C und besonders bevorzugt im Bereich von 100 bis 400 °C.

25

Diese Verfahrensführung ist im wesentlichen für sämtliche der oben beschriebenen, als Edukte einsetzbaren Alkylenoxide durchführbar. Bevorzugt wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Edukt Ethylenoxid eingesetzt.

30 Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

(i) in einer ersten Verfahrensstufe selektiv Monoethanolamin oder Diethanolamin oder Triethanolamin hergestellt wird und

- (ii) in einer zweiten Verfahrensstufe im gleichen Reaktionsraum und in Gegenwart des gleichen Katalysators durch Regelung des Temperaturprofils im Reaktionsraum und gegebenenfalls zusätzlich durch das Molverhältnis von Ammoniak und Ethylenoxid die Produktselektivität in der zweiten
5 Verfahrensstufe im Vergleich zur ersten Verfahrensstufe geändert wird.

Im Zusammenhang mit dieser bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei der in einer ersten Verfahrensstufe selektiv
10 Monoethanolamin oder Diethanolamin oder Triethanolamin hergestellt wird und in einer zweiten Verfahrensstufe im gleichen Reaktionsraum und in Gegenwart des gleichen Katalysators durch Regelung des Temperaturprofils im Reaktionsraum und gegebenenfalls zusätzlich durch das Molverhältnis von Ammoniak und Ethylenoxid die Produktselektivität in der zweiten
Verfahrensstufe im Vergleich zur ersten Verfahrensstufe geändert wird, wird der
15 Begriff "Selektivität" folgendermaßen verwendet:

- das Wertprodukt Monoethanolamin wird dann selektiv hergestellt, wenn im Produktspektrum mehr als 65 Gew.-% Monoethanolamin vorliegen;
- das Wertprodukt Diethanolamin wird dann selektiv hergestellt, wenn im Produktspektrum mehr als 35 Gew.-% Diethanolamin vorliegen;
- 20 - das Wertprodukt Triethanolamin wird dann selektiv hergestellt, wenn im Produktspektrum mehr als 35 Gew.-% Triethanolamin vorliegen.

Die Gew.-%-Angaben sind jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der hergestellten Ethanolamine.

25 Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

- (a) in (i) mehr als 65 Gew.-% Monoethanolamin und in (ii) mehr als 35 Gew.-% Di- oder Triethanolamin oder
- (b) in (i) mehr als 35 Gew.-% Di- oder Triethanolamin und in (ii) mehr als 65
30 Gew.-% Monoethanolamin,

jeweils bezogen auf die Gesamtmenge aus Mono-, Di- und Triethanolamin, gebildet werden.

Bezüglich der erfindungsgemäßen Verfahrensführung ist zu bemerken, daß der Druck mindestens so gewählt wird, daß das fluide Reaktionsgemisch einphasig ohne Vorhandensein einer Gasphase vorliegt. Der Mindestdruck ergibt sich dabei
5 aufgrund der Thermodynamik als Dampfdruck des Reaktionsgemischs bei der entsprechenden Temperatur, d.h. wird durch die Konzentration der Komponenten und der Temperatur im einzelnen Reaktorabschnitt bestimmt.

Dabei ist es vorteilhaft, aber nicht notwendig, daß der Reaktor in seinem gesamten
10 Volumen bei einem einzigen Druck betrieben wird. Andernfalls sind beispielsweise Abschnitte mit fallendem Systemdruck möglich und leicht zu realisieren, wobei beispielsweise der Mindestdruck z.B. durch die Konzentration der leichtsiedensten Komponenten im Reaktionsgemisch bei der Temperatur des Hotspots durch die Thermodynamik bestimmt wird.

15

Wird im erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise in einer ersten Verfahrensstufe Monoethanolamin hergestellt, so wird im allgemeinen in Druckbereichen von 20 bis 250 bar, vorzugsweise von 40 bis 230 bar und besonders bevorzugt von 70 bis 160 bar gearbeitet. Die Verweilzeiten des
20 Reaktionsgutes im Reaktor liegen im allgemeinen im Bereich von 2 bis 60 Minuten, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 20 Minuten. Das Molverhältnis von Ammoniak und Ethylenoxid liegt im allgemeinen im Bereich von 5 bis 100, bevorzugt im Bereich von 5 bis 40 und weiter bevorzugt im Bereich von 5 bis 20 Mol. Hierbei wird bei Temperaturgradienten, d.h. bei Temperaturdifferenzen
25 zwischen Maximaltemperatur im Reaktionsraum und Temperatur der nicht-vermischten Edukte gearbeitet, die im Bereich von im allgemeinen 0 bis 100 °C, bevorzugt von 0 bis 80 °C und weiter bevorzugt von 0 bis 30 °C liegen.

Soll in der zweiten Verfahrensstufe im gleichen Reaktionsraum in Anwesenheit
30 desselben Katalysators selektiv Diethanolamin hergestellt werden, so wird bei den Druckbereichen und Verweilzeitbereichen, die bei der Herstellung des Monoethanolamins gewählt werden, bei Temperaturgradienten gearbeitet, die im Bereich von im allgemeinen 50 bis 120 °C, bevorzugt von 60 bis 100 °C liegen.

Soll in der zweiten Verfahrensstufe im gleichen Reaktionsraum in Anwesenheit desselben Katalysators selektiv Triethanolamin hergestellt werden, so wird bei den Druckbereichen und Verweilzeitbereichen, die bei der Herstellung des Monoethanolamins oder/und des Diethanolamins gewählt werden, bei 5 Temperaturgradienten gearbeitet, die im Bereich von im allgemeinen 70 bis 300 °C.

Die hier beschriebenen Umsetzungen bei den angegebenen Reaktionsparametern 10 beziehen sich auf die erfindungsgemäß vorzugsweise verwendeten nicht rückvermischenden Rohrreaktoren, sind jedoch auch auf ebenfalls verwendbare Rührkessel, Anordnungen von Rührkessel zu Rührkesselkaskaden anwendbar bzw. übertragbar.

Selbstverständlich ist das erfindungsgemäße Verfahren nicht auf 15 Ausführungsformen beschränkt, in denen die Reaktion in einem einzigen Reaktionsraum durchgeführt wird. Die Steuerung der Verteilung der verschiedenen Alkanolamine im Produktspektrum über die Regelung des Temperaturprofils im Reaktionsraum kann vielmehr auf sämtliche denkbaren 20 Verfahrensführungen angewendet werden. Darunter fallen unter anderem auch Verfahren, in denen in einer ersten Verfahrensstufe in einem ersten Reaktionsraum in Gegenwart eines ersten Katalysators ein Alkanolamin durch Umsetzung eines Alkylenoxides mit Ammoniak hergestellt wird und das erhaltene Alkanolamin in einer zweiten Verfahrensstufe in einem zweiten Reaktionsraum 25 weiter umgesetzt wird. Weiterhin können sich auch eine dritte und ganz allgemein beliebig viele weitere Verfahrensstufen an die zweite Verfahrensstufe anschließen.

Hinsichtlich der weiteren Umsetzungen des in der ersten Verfahrensstufe 30 erfindungsgemäß hergestellten Alkanolamins in der zweiten oder einer weiteren Verfahrensstufe sind generell sämtliche Umsetzungen denkbar, denen das Alkanolamin unterworfen werden kann.

Unter anderem bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren solche Verfahrensführungen, in denen in einer ersten Verfahrensstufe in einem ersten Reaktionsraum in Anwesenheit eines ersten Katalysators ein Alkylenoxid mit Ammoniak zu Monoalkanolamin umgesetzt wird und in einer zweiten
5 Verfahrensstufen einem zweiten Reaktionsraum das in der ersten Verfahrensstufe erhaltene Monoalkanolamin mit Alkylenoxid zum Dialkanolamin oder/und zum Trialkanolamin umgesetzt wird. Hierbei kann das Monoalkanolamin in der zweiten Verfahrensstufe mit dem gleichen Alkylenoxid umgesetzt werden, das in der ersten Verfahrensstufe eingesetzt wurde. Auf diese Art und Weise ist es
10 möglich, symmetrische Di- oder Trialkanolamine herzustellen. Ebenso kann das Monoalkanolamin in der zweiten Verfahrensstufe mit einem Alkylenoxid umgesetzt werden, das von dem in der ersten Verfahrensstufe eingesetzten Alkylenoxid unterschiedlich ist. Wird demgemäß in einer zweiten Verfahrensstufe beispielsweise ein nicht-symmetrisches Dialkanolamin hergestellt, kann dieses in
15 einer dritten Verfahrensstufe wiederum mit einem Alkylenoxid umgesetzt werden, das gleich oder unterschiedlich einem der in der ersten und/oder zweiten Verfahrensstufe eingesetzten Alkylenoxiden ist. Ebenso kann in der ersten Verfahrensstufe beispielsweise symmetrisches Dialkanolamin hergestellt werden und dieses in einer zweiten Verfahrensstufe mit Alkylenoxid umgesetzt werden,
20 wobei sich das in der zweiten Verfahrensstufe eingesetzte Alkylenoxid gleich oder unterschiedlich dem in der ersten Verfahrensstufe eingesetzten Alkylenoxid ist. Während es prinzipiell möglich ist, in der zweiten Verfahrensstufe ohne Katalysator zu arbeiten, ist es besonders bevorzugt, die Umsetzung in Gegenwart eines zweiten Katalysators durchzuführen, der gleich oder unterschiedlich vom in der ersten Verfahrensstufe eingesetzten Katalysator ist.
25

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird in einer ersten Verfahrensstufe in einem ersten Reaktionsraum in Gegenwart eines ersten Katalysators Monoalkanolamin durch Umsetzung von
30 Alkylenoxid mit Ammoniak hergestellt. Das derart erhaltene Monoalkanolamin wird aus dem Produktgemisch abgetrennt und in einer zweiten Verfahrensstufe mit dem Alkylenoxid, das auch in der ersten Verfahrensstufe eingesetzt wurde, zu Dialkanolamin umgesetzt.

Daher beschreibt die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, das im folgenden als Verfahren II bezeichnet wird, und das dadurch gekennzeichnet ist, daß

- 5 (I) durch Umsetzung von Ammoniak mit Alkylenoxid in einer ersten Verfahrensstufe in einem ersten Reaktionsraum in Gegenwart eines ersten Katalysators selektiv Monoalkanolamin unter Erhalt eines Gemisches, umfassend Monoalkanolamin, hergestellt wird,
- (II) in einer Abtrennstufe aus dem aus (I) erhaltenen Gemisch Monoalkanolamin abgetrennt wird und
- 10 (III) in einer zweiten Verfahrensstufe durch Umsetzung des aus (II) erhaltenen Monoalkanolamins mit Ethylenoxid in einem zweiten Reaktionsraum in Gegenwart eines zweiten Katalysators selektiv Dialkanolamin erhalten wird.

Die Steuerung der Verteilung der verschiedenen Alkanolamine im
15 Produktspektrum über die erfindungsgemäße Regelung des Temperaturprofils im Reaktionsraum kann hierbei entweder in (I) oder in (III) oder in (I) und (III) erfolgen. Bevorzugt erfolgt die erfindungsgemäße Regelung sowohl in der Verfahrensstufe (I) als auch in der Verfahrensstufe (III).

20 Selbstverständlich umfaßt diese Ausführungsform des Verfahrens II auch Verfahrensführungen, in denen in mindestens einer zusätzlichen Verfahrensstufe in einem weiteren Reaktionsraum in Gegenwart eines weiteren Katalysators, der gleich oder unterschiedlich den in (I) und (III) eingesetzten Katalysatoren sein kann, durch Regelung des Temperaturprofils im Reaktionsraum und
25 gegebenenfalls zusätzlich durch das Molverhältnis von Ammoniak zu Alkylenoxid die Produktselektivität in dieser mindestens einen zusätzlichen Verfahrensstufe im Vergleich zur zweiten oder allgemein zur jeweils vorhergehenden Verfahrensstufe geändert wird.

30 Weitere Möglichkeiten, neben der erfindungsgemäßen Regelung des Temperaturprofils durch zusätzliche Maßnahmen wie beispielsweise Moverhältnisse der Edukte der einzelnen Verfahrensstufen, Druck oder Verweilzeiten von Reaktanden in Reaktionsräumen ebenfalls Einfluß auf die

Verteilung der Alkanolamine im Produktspektrum zu nehmen, sind obenstehend beschrieben und können auch beim hier beschriebenen Verfahren II eingesetzt werden.

- 5 Diese Verfahrensführung ist im wesentlichen für sämtliche der oben beschriebenen, als Edukte einsetzbaren Alkylenoxide durchführbar. Bevorzugt wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Edukt Ethylenoxid eingesetzt.

10 Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren II, wie oben beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

- (I) durch Umsetzung von Ammoniak mit Ethylenoxid in einer ersten Verfahrensstufe in einem ersten Reaktionsraum in Gegenwart eines ersten Katalysators selektiv Monoethanolamin unter Erhalt eines Gemisches, umfassend Monoethanolamin, hergestellt wird,
- 15 (II) in einer Abtrennstufe aus dem aus (I) erhaltenen Gemisch Monoethanolamin abgetrennt wird und
- (III) in einer zweiten Verfahrensstufe durch Umsetzung des aus (II) erhaltenen Monoethanolamins in Gegenwart eines zweiten Katalysators mit Ethylenoxid in einem zweiten Reaktionsraum selektiv Diethanolamin
- 20 erhalten wird.

Was die Katalysatoren anbelangt, die in (I) und (III) eingesetzt werden, so können diese gleich oder unterschiedlich voneinander sein. Hinsichtlich der prinzipiell und bevorzugt einsetzbaren Katalysatoren kann auf obenstehende Beschreibung

25 verwiesen werden.

Im allgemeinen werden im Rahmen dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens II Monoalkanolamine bei Drücken hergestellt, die im Bereich von 20 bis 250 bar, bevorzugt im Bereich von 40 bis 230 bar und

30 besonders bevorzugt im Bereich von 70 bis 160 bar liegen. Die Temperatur des Ammoniakstromes und die Temperatur des Alkylenoxidstromes, die in den Reaktionsraum eingeleitet werden, liegen im allgemeinen im Bereich von 20 bis

200 °C, bevorzugt im Bereich von 50 bis 150 °C und besonders bevorzugt im Bereich von 60 bis 140 °C. Das Molverhältnis von Ammoniak zu Alkylenoxid liegt hierbei im allgemeinen im Bereich von 100 bis 7, bevorzugt im Bereich von 40 bis 7 und besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 7. Die maximale
5 Temperatur im Reaktionsraum liegt weiter im allgemeinen im Bereich von weniger als 200 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 20 bis 180 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 50 bis 150 °C und besonders bevorzugt im Bereich von 60 bis 130 °C.

10 Die Abtrennung des Monoalkanolamins gemäß (II) kann nach sämtlichen geeigneten Verfahren II durchgeführt werden. Bevorzugt werden zunächst im Vergleich zu Monoalkanolamin leichtsiedende Komponenten des Gemisches, das aus (I) erhalten wird, abgetrennt und anschließend das Monoalkanolamin abgetrennt. Sämtliche Abtrennungen erfolgen hierbei bevorzugt destillativ. Die
15 abgetrennten leichtsiedenden Komponenten wie beispielsweise Ammoniak oder Wasser können nach der Abtrennung in (I) rückgeführt werden.

Im Falle des besonders bevorzugten Monoethanolamins wird dieses aus dem Gemisch, das aus (I) erhalten wird, durch Destillations- oder
20 Rektifikationsverfahren abgetrennt.

In der zweiten Reaktionsstufe (III) wird das aus (II) erhaltene Monoalkanolamin mit Alkylenoxid umgesetzt. Diese Umsetzung erfolgt im erfindungsgemäßen Verfahren II bei Drücken, die im allgemeinen im Bereich von 20 bis 250 bar,
25 bevorzugt im Bereich von 40 bis 230 bar und besonders bevorzugt im Bereich von 70 bis 160 bar liegen. Die Temperatur des Monoalkanolaminstromes und die Temperatur des Alkylenoxidstromes, die in den zweiten Reaktionsraum eingeleitet werden, liegen im allgemeinen im Bereich von 20 bis 180 °C, bevorzugt im Bereich von 40 bis 150 °C und besonders bevorzugt im Bereich von
30 60 bis 140 °C. Das Molverhältnis von Monoalkanolamin zu Alkylenoxid liegt hierbei im allgemeinen im Bereich von 10 bis 2, bevorzugt im Bereich von 8 bis 2 und besonders bevorzugt im Bereich von 7 bis 2. Die maximale Temperatur im Reaktionsraum liegt weiter im allgemeinen im Bereich von 70 bis 200 °C, weiter

bevorzugt im Bereich von 75 bis 150 °C und besonders bevorzugt im Bereich von 80 bis 140 °C.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden in (I) selektiv Monoalkanolamin
5 und in (III) selektiv Dialkanolamin hergestellt. In dieser bevorzugten
Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens II wird der Begriff
"Selektivität" folgendermaßen verwendet:

- das Wertprodukt Monoalkanolamin wird in (I) dann selektiv hergestellt,
wenn im Produktspektrum mehr als 70 Gew.-% Monoalkanolamin
10 vorliegen, und
- das Wertprodukt Dialkanolamin wird in (III) dann selektiv hergestellt, wenn
das Gewichtsverhältnis von Diethanolamin und Triethanolamin im Austrag
≥ 2,5 ist.

Die Gew.-%-Angaben sind dabei jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der in (I)
15 beziehungsweise in (III) hergestellten Alkanolamine.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren II, wie oben
beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

- (A) in (I) mehr als 70 Gew.-% Monoethanolamin gebildet werden und
- 20 (B) in (III) das Gewichtsverhältnis von Diethanolamin und Triethanolamin im
Austrag ≥ 2,5,

jeweils bezogen auf die Gesamtmenge aus Mono-, Di- und Triethanolamin im
Produktspektrum der jeweiligen Verfahrensstufe beträgt.

25 Wird im erfindungsgemäßen Verfahren II in einer ersten Verfahrensstufe selektiv
Monoethanolamin hergestellt, wobei unter Selektivität die in (A) definierte zu
verstehen ist, so wird im allgemeinen in Druckbereichen von 20 bis 250 bar,
vorzugsweise von 40 bis 230 bar und und besonders bevorzugt von 70 bis 160 bar
gearbeitet. Die Verweilzeiten des Reaktionsgutes im Reaktor liegen im
30 allgemeinen im Bereich von 2 bis 60 Minuten, vorzugsweise im Bereich von 5 bis
20 Minuten. Das Molverhältnis von Ammoniak und Ethylenoxid liegt im
allgemeinen im Bereich von 5 bis 100, bevorzugt im Bereich von 5 bis 40 und

weiter bevorzugt im Bereich von 5 bis 20 Mol. Hierbei wird bei Temperaturgradienten, d.h. bei Temperaturdifferenzen zwischen Maximaltemperatur im Reaktionsraum und Temperatur der nicht-vermischten Edukte gearbeitet, die im Bereich von im allgemeinen 0 bis 100 °C, bevorzugt von 0 bis 80 °C und weiter bevorzugt von 0 bis 30 °C liegen.

Wird in einer zweiten Verfahrensstufe in einem zweiten Reaktionsraum in Anwesenheit eines zweiten Katalysators selektiv Diethanolamin hergestellt, wobei unter Selektivität die in (B) definierte zu verstehen ist, so wird im allgemeinen in Druckbereichen von 20 bis 150 bar und besonders bevorzugt von 30 bis 80 bar gearbeitet. Die Verweilzeiten des Reaktionsgutes im Reaktor liegen im allgemeinen im Bereich von 1 bis 60 Minuten, besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 30 Minuten und insbesondere 2 bis 10 Minuten. Das Molverhältnis von Ammoniak und Ethylenoxid liegt im allgemeinen im Bereich von 20 bis 3, bevorzugt im Bereich von 16 bis 4 und insbesondere im Bereich von 10 bis 4.

Hierbei wird bei Temperaturgradienten, d.h. bei Temperaturdifferenzen zwischen Maximaltemperatur im Reaktionsraum und Temperatur der nicht-vermischten Edukte gearbeitet, die im Bereich von im allgemeinen 0 bis 150 °C, bevorzugt von 0 bis 70 °C und weiter bevorzugt von 0 bis 40 °C liegen.

Die oben gemachten Angaben bzgl. Druck, Temperatur und Verweilzeit beziehen sich auf Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens II, das in Rohrreaktoren oder in Kaskaden von kontinuierlich durchströmten Rührkesseln durchgeführt wird, wobei diese Parameter bei Verwendung anderer Reaktoren durch den Fachmann in Form von Routineversuchen angepaßt werden können.

Das in (III) erhaltene Dialkanolamin kann nach sämtlichen geeigneten Verfahren aus dem Produktgemisch, das aus (III) erhalten wird, abgetrennt werden. Bevorzugt erfolgt diese Abtrennung destillativ.

Sollte im Produktspektrum aus (III) Monoalkanolamin vorliegen, kann dieses in einer bevorzugten Ausführungsform als Edukt in (III) rückgeführt werden.

In den folgenden Beispielen wird die Erfindung näher erläutert.

5

Beispiele

Beispiel 1: Herstellung des Katalysators 1

10

400 g Pentasilzeolith der Struktur ZBM-10, hergestellt gemäß der DE-A 43 23 774.6 wurde mit dem Alexanderwerk der Siebweite 1 mm gemahlen.

15 Anschließend wurde der gemahlene Katalysator zusammen mit 100 g Plural® der Fa. Condea und 10 g Ameisensäure geknetet, wobei 400 ml Wasser zugesetzt wurden. Nach einer Knetzeit von 60 min wurden nochmals 100 ml Wasser zugesetzt.

20 Nach einer Knetzeit von insgesamt 75 min wurde die Knetmasse in einer Stranpresse bei einem Druck von 50 bar in 3 mm-Stränge verarbeitet.

Anschließend wurde das erhaltene Material 16 Stunden bei 120 °C getrocknet und 5 Stunden bei 500 °C unter Luft calciniert.

Beispiel 2: Herstellung des Katalysators 2

In 1000 ml wasserfreiem Ethanol, der über einem 3 Ångström Molsieb
5 vorgetrocknet wurde, wurden 16 g 3-Aminopropyltriethoxysilan gelöst und 100 g
des Katalysators gemäß Beispiel 1 in einem Kolben hinzugefügt.

Für die Dauer von 10 Stunden wurde der Ansatz am Rotationsverdampfer bei
geringer Drehzahl durchmischt. Anschließend wurde das Lösungsmittel
10 abgedampft.

Das erhaltene Material wurde mit einer Heizrate von 2 °C/min auf eine
Temperatur von 550 °C aufgeheizt und 3 Stunden bei 550 °C unter Luft calciniert.

Beispiel 3: Herstellung des Katalysators 3

Dieses Beispiel entspricht dem Referenzbeispiel 3 der EP-A 0 941 986, auf die im
Kontext der vorliegenden Anmeldung Bezug genommen wird.

Beispiel 4: Herstellung des Katalysators 4 (La/Montmorillonit)

Dieses Beispiel entspricht dem Katalysator E der EP-A 0 652 207, auf die im
Kontext der vorliegenden Anmeldung Bezug genommen wird.

Beispiele 5 bis 7: Herstellung von Ethanolaminen

Die Feedtemperatur des Ammoniakstroms betrug 70 °C. Die Temperatur des Ethylenoxidstroms war 25 °C. Der Temperaturgradient wurde so gewählt, daß im
5 ersten Reaktorabschnitt von 5 % der Reaktionsstrecke (identisch 5 % des Reaktionsvolumens) der steilste Temperaturanstieg auftrat. Es wurden die Temperaturen im nachfolgenden Rohrreaktorsystem aus 2 bis 7 unabhängig temperierten Rohrabschnitten konstant gehalten bei gewollten, im einzelnen Versuch einheitlichen Temperaturen zwischen 90 und 160 °C.

10

Die Temperaturregelung erfolgte wie oben beschrieben durch Anpassung der Eintrittstemperatur des einzelnen Kühlmittelstroms. Die Temperatur wurde in der Mischstelle und mit je zwei Thermoelementen in jedem Rohrabschnitt im Inneren des Reaktionsrohres gemessen sowie zusätzlich die Ein- und
15 Austrittstemperaturen des Kühlmediums in die Doppelmäntel der Rohrabschnitte.

Durch einen Rohrreaktor des Innendurchmessers 4 mm und einer Länge von 3 m wurden bei einem Druck im Bereich von 110 bis 120 bar Ethylenoxid und Ammoniak bei einer Verweilzeit von ungefähr 3,3 min geleitet. Die Verweilzeiten
20 wurden berechnet auf der Basis der Reinstoffdichten von Ethylenoxid und Ammoniak unter Reaktionsbedingungen und sind bezogen auf das Volumen des Leerrohres.

Der Rohrreaktor war hierbei mit jeweils 15 g der in Tabelle 1 angegebenen
25 Katalysatoren gefüllt.

Die Temperatur des Reaktors wurde mittels eines temperierten Ölkreislaufs durch einen Doppelmantel um das Reaktionsrohr eingestellt.

30 Der Reaktionsaustrag wurde gaschromatographisch analysiert, wobei die in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzungen ermittelt wurden.

Tabelle 1

Beispiel	Katalysator	Molverhältnis NH ₃ /EO	Temp./ °C	Selektivitäten / Gew.-%		
				MEA	DEA	TEA
5	1	10	90	71	28	1
6	1	4	90	42	40	17
7	1	10	160	26	28	46

Die Abkürzungen EO, MEA, DEA und TEA stehen dabei für Ethylenoxid, Monoethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin. Die Selektivität ist dabei
5 definiert als Gew.-% Alkanolamin / Gew.-% der in der Summe gebildeten Ethanolamine.

Beispiel 8: Flexible Herstellung von Ethanolaminen

10 Dieses Beispiel wurde analog Beispiel 5 bis 7 durchgeführt, wobei anstelle eines Katalysators ein Gemisch aus Wasser und 15% Ammoniak eingesetzt wurde.

Tabelle 2

Beispiel	Katalysator	Molverhältnis NH ₃ /EO	Temp./ °C	Selektivitäten / Gew.-%		
				MEA	DEA	TEA
11	Wasser, 15 %	6	90	70	23	7
12	Wasser, 15 %	6	130	38	37	25
13	Wasser, 15 %	6	170	17	28	55

5 **Beispiele 9 bis 13:** Selektive Herstellung von Diethanolamin

(a) Selektive Herstellung von Monoethanolamin

10 Durch einen Rohrreaktor des Innendurchmessers 4 mm und einer Länge von 3 m wurden bei einem Druck im Bereich von 110 bis 120 bar Ethylenoxid und Ammoniak bei einer Verweilzeit von ungefähr 3,3 min geleitet. Die Verweilzeiten wurden berechnet auf der Basis der Reinstoffdichten von Ethylenoxid und Ammoniak unter Reaktionsbedingungen und sind bezogen auf das Volumen des Leerrohres.

15

Der Rohrreaktor war hierbei mit jeweils 15 g der in Tabelle 2 angegebenen Katalysatoren gefüllt.

Die Temperatur des Reaktors wurde mittels eines temperierten Ölkreislaufs durch einen Doppelmantel um das Reaktionsrohr eingestellt, wobei die Feedtemperatur
20 70 °C betrug.

Der Reaktionsaustrag wurde gaschromatographisch analysiert, wobei die in Tabelle 3 angegebenen Zusammensetzungen ermittelt wurden.

Tabelle 3

Beispiel	Katalysator	Molverhältnis NH ₃ /EO	Temp./ °C	Selektivitäten / %		
				MEA	DEA	TEA
9	Dowex® 50X8	60	100	92	8	0
10	4	25	95	90	10	0
V1	15 Gew.-% Wasser	10	100	60	30	10

Dem Ammoniakstrom wurde Wasser derart zugesetzt, daß sich die
 5 Wasserkonzentration von 15 Gew.-% im wasserhaltigen Ammoniakstrom ergab.
 In den weiteren Beispielen, in denen nicht ausdrücklich auf die Gegenwart von
 Wasser im Feed verwiesen wurde, wurde wasserfreier Ammoniak eingesetzt.

Die Abkürzungen EO, MEA, DEA und TEA stehen dabei für Ethylenoxid,
 10 Monoethanolamin, Diethanolamin und Triethanolamin. Die Selektivität ist dabei
 definiert als das Verhältnis der Gew.-% der Alkanolamine / zur Summe der Gew.-%
 % der gebildeten Ethanolamine.

(b) Selektive Herstellung von Diethanolamin

15 Monoethanolamin wurde im Rohrreaktor mit Ethylenoxid am Festbett umgesetzt.
 Die Reaktionsführung wurde wie in den Beispielen 9 bis 13 (a) vorgenommen.

Der Reaktionsaustrag wurde gaschromatographisch analysiert, wobei die in
 Tabelle 4 angegebenen Zusammensetzungen ermittelt wurden.

20

Tabelle 4

Beispiel	Katalysator	Molverhältnis MEA/EO	Temp./°C	Selektivitäten / %	
				DEA	TEA

11	3	4	110	90	10
V2	Autokatalyse	4	110	86	14

Das mit V2 bezeichnete Vergleichsbeispiel wurde ohne Zusatz eines Katalysators durchgeführt.

- 5 (c) Kombination der Verfahren zur selektiven MEA-Synthese gemäß (a) mit dem Verfahren zur selektiven Herstellung von Diethanolamin gemäß (b)

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse von Versuchen angegeben, die in einem Kombinationsverfahren unter Verwendung von zwei Reaktoren erzielt wurden.

10

Tabelle 5

Beispiel	Katalysator I	Katalysator II	Temp./°C Reaktor 1/2	Selektivitäten	
				DEA	TEA
12	Dowex® 50X8	3	100/110	91	9
13	4	3	95/110	91	9
V3	Dowex® 50X8	Autokatalyse	110/110	87	13

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung mindestens eines Alkanolamins durch Umsetzung von Ammoniak mit Alkylenoxid in einem Reaktionsraum in Gegenwart eines Katalysators unter Erhalt von Monoalkanolamin oder Dialkanolamin oder Trialkanolamin oder eines Gemischs aus zwei oder drei dieser Verbindungen, wobei die Verteilung der verschiedenen Alkanolamine im Produktspektrum über die Temperatur im Reaktionsraum gesteuert wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur durch Regelung des Temperaturprofils im Reaktionsraum eingestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Regelung des Temperaturprofils im Reaktionsraum über eine Bestimmung des Temperaturgradienten im Reaktionsraum oder über eine Bestimmung des Ortes der Maximaltemperatur im Reaktionsraum oder über eine Bestimmung beider Parameter erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verteilung der verschiedenen Alkanolamine im Produktspektrum zusätzlich durch das Molverhältnis von Ammoniak und Alkylenoxid gesteuert wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in einem Rohrreaktor durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Gegenwart eines heterogenen Katalysators, bevorzugt eines heterogenen Zeolithkatalysators, durchgeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ein silylierter Zeolithkatalysator ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkylenoxid Ethylenoxid eingesetzt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß
- 5 (i) in einer ersten Verfahrensstufe mit hoher Selektivität Monoethanolamin oder Diethanolamin oder Triethanolamin hergestellt wird und
- (ii) in einer zweiten Verfahrensstufe im gleichen Reaktionsraum und in Gegenwart des gleichen Katalysators durch Regelung des
- 10 Temperaturprofils im Reaktionsraum die Produktselektivität in der zweiten Verfahrensstufe im Vergleich zur ersten Verfahrensstufe geändert wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß
- 15 (a) in (i) mehr als 65 Gew.-% Monoethanolamin und in (ii) mehr als 35 Gew.-% Di- oder Triethanolamin oder
- (b) in (i) mehr als 35 Gew.-% Di- oder Triethanolamin und in (ii) mehr als 65 Gew.-% Monoethanolamin,
- jeweils bezogen auf die Gesamtmenge aus Mono-, Di- und Triethanolamin,
- 20 gebildet werden.
10. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet,
- (I) durch Umsetzung von Ammoniak mit Ethylenoxid in einer ersten
- 25 Verfahrensstufe in einem ersten Reaktionsraum in Gegenwart eines ersten Katalysators mit hoher Selektivität Monoethanolamin unter Erhalt eines Gemisches, umfassend Monoethanolamin, hergestellt wird,
- (II) in einer Abtrennstufe aus dem aus (I) erhaltenen Gemisch Monoethanolamin abgetrennt wird und
- 30 (III) in einer zweiten Verfahrensstufe durch Umsetzung des aus (II) erhaltenen Monoethanolamins in Gegenwart eines zweiten

Katalysators mit Ethylenoxid in einem zweiten Reaktionsraum mit hoher Selektivität Diethanolamin erhalten wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß
- 5 (A) in (I) mehr als 70 Gew.-% Monoethanolamin, bezogen auf die Gesamtmenge aus Mono-, Di- und Triethanolamin im Produktspektrum, gebildet werden, und
- (B) in (III) das Gewichtsverhältnis von Diethanolamin zu Triethanolamin im Austrag $\geq 2,5$ ist.
- 10
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkylenoxid hergestellt wird durch Umsetzung eines Alkens mit einem Hydroperoxid, einem Sauerstoff enthaltenden Gas oder reinem Sauerstoff.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ational Application No

PCT/EP 01/06481

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07C213/04</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>														
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07C</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ</p>														
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category °</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 00 32553 A (BASF AG ;ROSS KARL HEINZ (DE); RUIDER GUENTHER (DE)) 8 June 2000 (2000-06-08) examples 1,2,4</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 99 33783 A (BASF AG ;DOCKNER TONI (DE); MOHR JUERGEN (DE)) 8 July 1999 (1999-07-08) page 14, line 23 -page 15, line 12</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 96 22274 A (DOW CHEMICAL CO) 25 July 1996 (1996-07-25) claim 1</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	WO 00 32553 A (BASF AG ;ROSS KARL HEINZ (DE); RUIDER GUENTHER (DE)) 8 June 2000 (2000-06-08) examples 1,2,4	1-12	X	WO 99 33783 A (BASF AG ;DOCKNER TONI (DE); MOHR JUERGEN (DE)) 8 July 1999 (1999-07-08) page 14, line 23 -page 15, line 12	1-12	X	WO 96 22274 A (DOW CHEMICAL CO) 25 July 1996 (1996-07-25) claim 1	1-12
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	WO 00 32553 A (BASF AG ;ROSS KARL HEINZ (DE); RUIDER GUENTHER (DE)) 8 June 2000 (2000-06-08) examples 1,2,4	1-12												
X	WO 99 33783 A (BASF AG ;DOCKNER TONI (DE); MOHR JUERGEN (DE)) 8 July 1999 (1999-07-08) page 14, line 23 -page 15, line 12	1-12												
X	WO 96 22274 A (DOW CHEMICAL CO) 25 July 1996 (1996-07-25) claim 1	1-12												
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</p>														
<p>° Special categories of cited documents :</p> <table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document 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> </td> <td style="vertical-align: top;"> <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> </td> </tr> </table>			<p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document 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>										
<p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document 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>													
<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p>9 October 2001</p>		<p>Date of mailing of the international search report</p> <p>18/10/2001</p>												
<p>Name and mailing address of the ISA</p> <p>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</p>		<p>Authorized officer</p> <p>Janus, S</p>												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/06481

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 11225 A (BASF AG ;MOHR JUERGEN (DE); KNAUF WOLFGANG (DE); BALZER WOLF DIETE) 18 April 1996 (1996-04-18) page 4, line 28 -page 5, line 10; examples 1-4 -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/06481

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0032553	A	08-06-2000	DE	19855383 A1	08-06-2000
			AU	1386600 A	19-06-2000
			WO	0032553 A1	08-06-2000
WO 9933783	A	08-07-1999	DE	19757709 A1	01-07-1999
			AU	2162899 A	19-07-1999
			BR	9814500 A	10-10-2000
			CN	1283176 T	07-02-2001
			WO	9933783 A1	08-07-1999
			EP	1051389 A1	15-11-2000
			US	6235940 B1	22-05-2001
WO 9622274	A	25-07-1996	US	5463127 A	31-10-1995
			DE	69511290 D1	09-09-1999
			DE	69511290 T2	25-11-1999
			EP	0808301 A1	26-11-1997
			ES	2134476 T3	01-10-1999
			JP	10512274 T	24-11-1998
			WO	9622274 A1	25-07-1996
WO 9611225	A	18-04-1996	DE	4435688 A1	11-04-1996
			AU	3742595 A	02-05-1996
			BR	9509248 A	21-10-1997
			CA	2201782 A1	18-04-1996
			CN	1160409 A	24-09-1997
			DE	59505927 D1	17-06-1999
			DK	784645 T3	01-11-1999
			WO	9611225 A1	18-04-1996
			EP	0784645 A1	23-07-1997
			ES	2131336 T3	16-07-1999
			FI	971418 A	04-04-1997
			JP	10506945 T	07-07-1998
			NO	971540 A	04-04-1997
			US	5846453 A	08-12-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/06481

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C213/04

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 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*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00 32553 A (BASF AG ;ROSS KARL HEINZ (DE); RUIDER GUENTHER (DE)) 8. Juni 2000 (2000-06-08) Beispiele 1,2,4	1-12
X	WO 99 33783 A (BASF AG ;DOCKNER TONI (DE); MOHR JUERGEN (DE)) 8. Juli 1999 (1999-07-08) Seite 14, Zeile 23 -Seite 15, Zeile 12	1-12
X	WO 96 22274 A (DOW CHEMICAL CO) 25. Juli 1996 (1996-07-25) Anspruch 1	1-12

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

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 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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
9. Oktober 2001	18/10/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5318 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Janus, S
---	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/06481

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 96 11225 A (BASF AG ;MOHR JUERGEN (DE); KNAUF WOLFGANG (DE); BALZER WOLF DIETE) 18. April 1996 (1996-04-18) Seite 4, Zeile 28 -Seite 5, Zeile 10; Beispiele 1-4 -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/06481

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0032553	A	08-06-2000	DE 19855383 A1	08-06-2000
			AU 1386600 A	19-06-2000
			WO 0032553 A1	08-06-2000
WO 9933783	A	08-07-1999	DE 19757709 A1	01-07-1999
			AU 2162899 A	19-07-1999
			BR 9814500 A	10-10-2000
			CN 1283176 T	07-02-2001
			WO 9933783 A1	08-07-1999
			EP 1051389 A1	15-11-2000
			US 6235940 B1	22-05-2001
WO 9622274	A	25-07-1996	US 5463127 A	31-10-1995
			DE 69511290 D1	09-09-1999
			DE 69511290 T2	25-11-1999
			EP 0808301 A1	26-11-1997
			ES 2134476 T3	01-10-1999
			JP - 10512274 -T	24-11-1998
			WO 9622274 A1	25-07-1996
WO 9611225	A	18-04-1996	DE 4435688 A1	11-04-1996
			AU 3742595 A	02-05-1996
			BR 9509248 A	21-10-1997
			CA 2201782 A1	18-04-1996
			CN 1160409 A	24-09-1997
			DE 59505927 D1	17-06-1999
			DK 784645 T3	01-11-1999
			WO 9611225 A1	18-04-1996
			EP 0784645 A1	23-07-1997
			ES 2131336 T3	16-07-1999
			FI 971418 A	04-04-1997
			JP 10506945 T	07-07-1998
			NO 971540 A	04-04-1997
			US 5846453 A	08-12-1998