

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
7. September 2007 (07.09.2007)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2007/099028 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:  
C07C 209/02 (2006.01)

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/051376

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

(22) Internationales Anmeldedatum:  
13. Februar 2007 (13.02.2007)

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

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

(30) Angaben zur Priorität:  
06110419.6 24. Februar 2006 (24.02.2006) EP

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

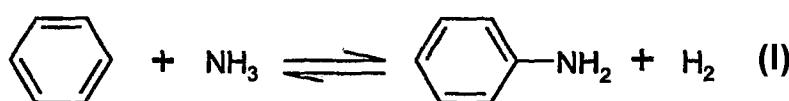
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): VAN LAAR, Frederik [BE/AE]; P.O. Box 61309, Dubai (AE). SCHWAB, Ekkehard [DE/DE]; Berwartsteinstr. 4, 67434 Neustadt (DE). ANDERS, Joachim-Thierry [DE/DE]; Karl-Räder-Weg 3, 67161 Gönnheim (DE). CRONE, Sven [DE/DE]; Berwartsteinstr. 15, 67117 Limburgerhof (DE). HÖLEMANN, Karl [DE/DE]; Sentastr. 37, 68199 Mannheim (DE). MACKENROTH, Wolfgang [DE/DE]; Im Röhrich 77, 67098 Bad Dürkheim (DE). KUBANEK, Petr [DE/DE]; Gontardstr. 31, 68163 Mannheim (DE).

(54) Title: DIRECT AMINATION OF HYDROCARBONS

(54) Bezeichnung: DIREKTAMINIERUNG VON KOHLENWASSERSTOFFEN



relative to the total volume of the mixture at the reactor outlet (Formula (I)).

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Aminierung von Kohlenwasserstoffen mit Ammoniak, dadurch gekennzeichnet, dass der N<sub>2</sub>-Gehalt in der Mischung am Reaktoraustrag kleiner als 0,1 Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen der Mischung am Reaktoraustrag ist (Formel (I)).

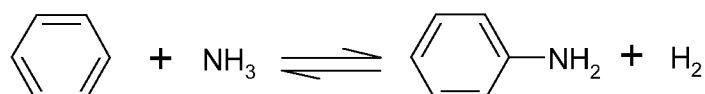
(57) Abstract: Disclosed is a method for aminating hydrocarbons with ammonia. Said method is characterized in that the N<sub>2</sub> concentration in the mixture at the reactor outlet is less than 0.1 percent by volume

WO 2007/099028 A1

## Direktaminierung von Kohlenwasserstoffen

## Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur bevorzugt kontinuierlichen Aminierung, bevorzugt Direktaminierung von Kohlenwasserstoffen bevorzugt durch Umsetzung von Kohlenwasserstoffen, besonders bevorzugt aromatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere Benzol, mit Ammoniak bevorzugt in Gegenwart von Katalysatoren, die die Aminierung katalysiert, wobei der N<sub>2</sub>-Gehalt in der Mischung am Rektoraustrag kleiner als
- 10 0,1 Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen der Mischung am Rektoraustrag ist. Der N<sub>2</sub>-Gehalt in der Mischung am Rektoraustrag ist bevorzugt kleiner 100 ppm, ganz besonders bevorzugt kleiner 10 ppm. Unter dem Ausdruck „ppm“ sind dabei Volumen-ppm zu verstehen, die unter der Annahme des idealen Gasgesetzes mol-ppm entsprechen. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ferner Verfahren zur bevorzugt kontinuierlichen Aminierung, bevorzugt Direktaminierung von Kohlenwasserstoffen bevorzugt durch Umsetzung von Kohlenwasserstoffen, besonders bevorzugt aromatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere Benzol, mit Ammoniak bevorzugt in
- 15 Gegenwart von Katalysatoren, die die Aminierung katalysiert, wobei die Aminierung in Gegenwart von mindestens zwei verschiedenen Katalysatoren (i) und (ii) durchgeführt wird, die für die Aminierung, Zersetzung von Ammoniak und Oxidation von Wasserstoff, bevorzugt unter identischen Bedingungen, eine unterschiedliche Aktivität aufweisen. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf Verfahren zur Aminierung von Kohlenwasserstoffen bevorzugt durch Umsetzung von aromatischen Kohlenwasserstoffen, besonders bevorzugt Benzol mit Ammoniak insbesondere gemäß der folgenden Reaktion, die bevorzugt katalysiert ist:
- 20
- 25



- 30 Die Erfindung bezieht sich ferner auf Verfahren zur Aminierung von Kohlenwasserstoffen, bevorzugt Direktaminierung von Kohlenwasserstoffen, besonders bevorzugt aromatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere Benzol, mit Ammoniak, wobei man die Aminierung in Gegenwart von mindestens zwei verschiedenen Katalysatoren (i) und (ii) durchführt, wobei der Katalysator (ii), bevorzugt unter identischen Bedingungen, eine im Vergleich zum Katalysator (i) niedrigere Aktivität bei Zersetzung von Ammoniak zu
- 35 Wasserstoff und Stickstoff aufweist.

- 40 Die kommerzielle Herstellung von Aminen, insbesondere von aromatischen Aminen, wie Anilin, wird üblicherweise in mehrstufigen Reaktionen durchgeführt. Anilin wird beispielsweise üblicherweise durch Umwandlung von Benzol in ein Benzol-Derivat, z.B. Nitrobenzol, Chlorbenzol oder Phenol und anschließende Umwandlung dieses Derivats in Anilin hergestellt.

Vorteilhafter als solche indirekten Verfahren zur Herstellung von insbesondere aromatischen Aminen sind Methoden, die eine direkte Herstellung der Amine aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen ermöglichen. Eine sehr elegante Route ist die heterogenkatalysierte Direktaminierung von Benzol, erstmals 1917 von Wibaut (Berichte, 5 50, 541-546) beschrieben. Da die Direktaminierung gleichgewichtslimitiert ist, wurden mehrere Systeme beschrieben, welche die Gleichgewichtslimitierung durch die selektive Entfernung von Wasserstoff aus der Reaktion verschiebt und einen erhöhten Benzolumsatz ermöglicht. Die meiste Verfahren basieren auf dem Einsatz von Metalloxiden, welche durch Wasserstoff reduziert werden, damit den Wasserstoff aus dem 10 Reaktionssystem entfernen und somit das Gleichgewicht verschieben.

CN 1555921A offenbart die Oxido-aminierung von Benzol in der Flüssigphase, wobei als „O“-Donor Wasserstoffperoxyd fungiert. Die Anwendung von  $H_2O_2$  ist allerdings aufgrund des Preises und der geringen Selektivität aufgrund von Folgereaktionen für 15 Massenchemikalien nur bedingt geeignet.

In CA 553,988 ist ein Verfahren zur Herstellung von Anilin aus Benzol offenbart, worin Benzol, Ammoniak und gasförmiger Sauerstoff bei einer Temperatur von etwa 1000°C an einem Platinkatalysator umgesetzt werden. Geeignete Platin enthaltende Katalysatoren sind Platin allein, Platin mit bestimmten spezifischen Metallen und Platin zusammen mit bestimmten spezifischen Metalloxiden. Des weiteren ist in CA 553,988 ein Verfahren zur Herstellung von Anilin offenbart, worin Benzol in der Gasphase mit Ammoniak in Anwesenheit eines reduzierbaren Metalloxids bei Temperaturen von 100 bis 1000°C umgesetzt wird, ohne Zugabe von gasförmigem Sauerstoff. Geeignete 20 reduzierbare Metalloxide sind die Oxide des Eisens, Nickels, Kobalts, Zinns, Antimons, 25 Bismuts und Kupfers.

US 3,919,155 betrifft die Direktaminierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Ammoniak, wobei als Katalysator Nickel/Nickeloxid eingesetzt wird, wobei der Katalysator zusätzlich Oxide und Carbonate von Zirkonium, Strontium, Barium, Calcium, Magnesium, Zink, Eisen, Titan, Aluminium, Silizium, Cer, Thorium, Uran und Alkalimetallen enthalten kann.

US 3,929,889 bezieht sich ebenfalls auf die Direktaminierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Ammoniak an einem Nickel/Nickeloxidkatalysator, wobei der eingesetzte Katalysator teilweise zu elementarem Nickel reduziert wurde und anschließend reoxidiert wurde um einen Katalysator zu erhalten, der ein Verhältnis von Nickel : Nickeloxid von 0,001 : 1 bis 10 : 1 aufweist.

40 US 4,001,260 offenbart ein Verfahren zur Direktaminierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Ammoniak, wobei wiederum ein Nickel/Nickeloxidkatalysator einge-

setzt wird, der auf Zirkoniumdioxid aufgebracht ist, und vor Einsatz in der Aminierungsreaktion mit Ammoniak reduziert wurde.

US 4,031,106 betrifft wiederum die Direktaminierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Ammoniak an einem Nickel/Nickeloxidkatalysator auf einem Zirkoniumdioxidträger, der weiterhin ein Oxid, ausgewählt aus Lanthanoiden und Seltenerdmetallen, enthält.

DE 196 34 110 beschreibt die nicht oxidative Aminierung bei einem Druck von 10 - 500 bar und einer Temperatur von 50 - 900°C, wobei die Umsetzung in Gegenwart eines sauren Heterogenkatalysators erfolgt, der mit leichten und schweren Platinmetallen modifiziert ist.

WO 00/09473 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Aminen durch Direktaminierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen an einem Katalysator, enthaltend mindestens ein Vanadiumoxid.

WO 99/10311 lehrt ein Verfahren zur Direktaminierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen bei einer Temperatur von <500°C und einem Druck von <10 bar. Als Katalysator wird ein Katalysator enthaltend mindestens ein Metall ausgewählt aus Übergangsmetallen, Lanthaniden und Actiniden, bevorzugt Cu, Pt, V, Rh und Pd, eingesetzt. Bevorzugt wird die Direktaminierung zur Erhöhung der Selektivität und/oder des Umsatzes in Anwesenheit eines Oxidationsmittels durchgeführt.

WO 00/69804 betrifft ein Verfahren zur Direktaminierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen, wobei als Katalysator ein Komplex eingesetzt wird, enthaltend ein Edelmetall und ein reduzierbares Metalloxid. Dabei sind Katalysatoren, enthaltend Palladium und Nickeloxid bzw. Palladium und Kobaltoxid, besonders bevorzugt.

Indirekte Synthesen sind ferner in CN 1424304, CN 1458140 und WO 2004/052833 offenbart.

Die meisten der genannten Verfahren gehen dabei von einem Mechanismus zur Direktaminierung aus, wie er in der Zusammenfassung von WO 00/69804 aufgeführt ist.

Danach erfolgt zunächst die (edel)metallkatalysierte Herstellung der gewünschten Aminverbindung aus dem aromatischen Kohlenwasserstoff und Ammoniak und in einem zweiten Schritt das „Abfangen“ des im ersten Schritt entstandenen Wasserstoffs mit einem reduzierbaren Metalloxid. Die gleichen mechanistischen Überlegungen werden dem Verfahren in WO 00/09473 zugrundegelegt, worin der Wasserstoff mit Sauerstoff aus Vanadiumoxiden abgefangen wird (Seite 1, Zeilen 30 bis 33). Der gleiche Mechanismus wird auch in US 4,001,260 zugrundegelegt, wie aus den Ausführungen und der Abbildung in Spalte 2, Zeilen 16 bis 44 ersichtlich ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein besonders wirtschaftliches Verfahren zur Aminierung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere Verfahren zur Umsetzung von Benzol mit Ammoniak zu entwickeln, bei dem ein bevorzugt kontinuierliches Verfahren 5 bei möglichst hoher Selektivität und/oder möglichst hohem Umsatz ermöglicht wird.

Diese Aufgabe wird durch die eingangs dargestellten Verfahren gelöst.

Gemäß den technischen Lehren des Standes der Technik wird Ammoniak beispielsweise 10 mit den Nickel-Nickeloxid Systemen signifikant zu Wasserstoff und Stickstoff zerlegt. Es würde überraschenderweise gefunden, dass durch den Einsatz zweier Katalysatoren (i) und (ii), die sich in ihrer Aktivität bei der Aminierung, Zersetzung von Ammoniak und Oxidation von Wasserstoff unterscheiden, bei gleicher Selektivität der Umsatz zum Anilin gesteigert werden konnte. Durch den Einsatz des erfindungsgemäß 15 Katalysatorsystems kann die Zersetzung des Ammoniaks zu Stickstoff und Wasserstoff verringert werden. Dabei hat die Absenkung der Wasserstoffkonzentration im Reaktionsgemisch einen direkten Einfluss auf dem Umsatz zum Anilin. Während der Katalysator (i) in Vergleich zum Katalysator (ii) eine hohe Aktivität bei der Aminierung aufweist, zeichnet sich der Katalysator (ii) durch eine hohe Aktivität bei der Entfernung 20 von Wasserstoff und niedrige Aktivität bei der Zerlegung von Ammoniak in Stickstoff und Wasserstoff aus. Durch diese Kombination von den Katalysatoren kann der Benzolumsatz zum Anilin deutlich gesteigert werden. Diese Vorteile können gemäß der vorliegenden Erfindung erzielt werden, ohne dass der Druck signifikant erhöht werden muss.

25 Bevorzugt sind deshalb auch Verfahren, bei denen man als Katalysator (ii) eine Verbindung einsetzt, die Ammoniak zu Wasserstoff und Stickstoff erst bei einer Temperatur von mindestens 360°C, bevorzugt bei mindestens 375°C zerlegt, besonders bevorzugt weniger als 0,2 Vol.-% des eingesetzten Ammoniaks zerlegt. Besonders bevorzugt sind als Katalysator (ii) Verbindungen, die bei einer Temperatur von 380°C höchstens 30 1 %, insbesondere höchstens 0,8 % bezogene auf das gesamte Ammoniak im Reaktionsgemisch pro ein Durchgang des Reaktionsgemisches zu Wasserstoff und Stickstoff zerlegen.

35 Die unterschiedliche Aktivität der Katalysatoren (i) und (ii) bezüglich der Zersetzung von Ammoniak kann auch anhand eines Temperaturvergleichs dargestellt werden. Bevorzugt ist die Temperatur, bei der die Aktivität des Katalysators (ii) bezüglich der Zersetzung von Ammoniak zu Wasserstoff und Stickstoff mit der Aktivität des Katalysators (i) bezüglich der Zersetzung von Ammoniak zu Wasserstoff und Stickstoff gleich 40 ist, mindestens 15 K, bevorzugt mindestens 20 K höher als die Temperatur, bei der der Katalysator (i) bevorzugt unter ansonsten gleichen Bedingungen die gleiche Aktivität bezüglich der Zersetzung von Ammoniak zu Wasserstoff und Stickstoff aufweist.

- Der Katalysator (ii) weist im Vergleich zum Katalysator (i) eine niedrigere Aktivität bei Zersetzung von Ammoniak zu Wasserstoff und Stickstoff und damit eine höhere Gesamteffizienz bei Entfernung von Wasserstoff aus dem Reaktionsgemisch auf. Bevorzugt weist der Katalysator (ii) zudem bei der temperaturprogrammierten- Reduktion mit einem Wasserstoff enthaltendem Gasgemisch im Temperaturbereich von 50 bis 250°C eine im Vergleich zum Katalysator (i) höhere Wasserstoffaufnahme auf und zudem ist das Maximum von Wasserstoffverbrauch im Vergleich zum Katalysator (i) bei einer höherer Temperatur, bevorzugt bei einer mindestens 15 K höheren Temperatur.
- Bevorzugt sind deshalb auch Verfahren, bei denen man als Katalysator (ii) eine Verbindung einsetzt, die im Temperaturbereich zwischen 50 und 250°C eine im Vergleich zum Katalysator (i) höhere, besonders bevorzugt mindestens 1 mmol Wasserstoff/ g Katalysator höhere Wasserstoffaufnahme aufweist. Als Wasserstoffaufnahme wird der absoluter Verbrauch von Wasserstoff während der bevorzugt temperaturprogrammierten Reduktion des Katalysators in mmol H<sub>2</sub> pro g Katalysator verstanden. Bevorzugt sind ferner Verfahren, bei denen Katalysatoren (i) und (ii) eingesetzt werden, bei denen die Temperatur innerhalb des Temperaturbereiches zwischen 50 und 250°C, bei der die Wasserstoffaufnahme maximal ist, für den Katalysator (ii) höher ist als bei dem Katalysator (i). Dabei liegt für den Katalysator (ii) das Maximum der Wasserstoffaufnahme innerhalb des Temperaturbereiches zwischen 50 und 250°C bevorzugt bei einer Temperatur vor, die mindestens 15°C höher ist als die Temperatur, bei der der Katalysator (i) das Maximum der Wasserstoffaufnahme aufweist.
- Als Katalysatoren können die für die direkte Aminierung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere die für die direkte Aminierung von Benzol mit Ammoniak zu Anilin bekannten Katalysatoren eingesetzt werden. Dabei weist der Katalysator (i) die eingangs dargestellten Unterschiede zum Katalysator (ii) auf, d.h. er ist sehr aktiv für die Direktaminierung, führt aber auch stärker als Katalysator (ii) zu einer Zersetzung von Ammoniak in Stickstoff und Wasserstoff. Derartige Katalysatoren sind in der Patentliteratur vielfältig beschrieben und allgemein bekannt. Als Katalysatoren kommen beispielsweise übliche Metallkatalysatoren in Frage, z.B. solche auf der Basis von Nickel, Eisen, Kobalt, Kupfer, Edelmetallen oder Legierungen dieser genannten Metalle. Als Edelmetalle (EM) können alle Edelmetalle in Betracht kommen, z.B. Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt und Au, wobei die Edelmetalle Ru und Rh bevorzugt nicht alleine eingesetzt werden, sondern in Legierung mit anderen Übergangsmetallen, beispielsweise Co, Cu, Fe und Nickel oder deren Gemische. Solche Legierungen werden auch bevorzugt eingesetzt bei Anwendung der anderen Edelmetallen, zum Beispiel sind geträgerte NiCuEM; CoCuEM; NiCoCuEM, NiMoEM, NiCrEM, NiReEM, CoMoEM, CoCrEM, CoReEM, FeCuEM, FeCoCuEM, FeMoEM, FeReEM Legierungen von Interesse, dabei ist EM ein Edelmetall, insbesondere bevorzugt Ag und/oder Au.

- Der Katalysator (i) kann in allgemein üblicher Form, z.B. als Pulver oder als in ein Festbett einsetzbares System eingesetzt werden (wie beispielsweise Stränge, Kugeln, Tabletten, Ringe, wobei die katalytisch aktiven Bestandteile gegebenenfalls auf einem Trägermaterial vorliegen können. Als Trägermaterial kommen z.B. anorganische Oxide, beispielsweise  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $ThO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $Y_2O_3$  und Mischungen dieser Oxide, bevorzugt  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  und  $SiO_2$ , besonders bevorzugt  $ZrO_2$  in Frage. Unter  $ZrO_2$  wird sowohl reines  $ZrO_2$  als auch das normale Hf-enthaltende  $ZrO_2$  verstanden.
- 10 Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt eingesetzten Katalysatoren können regeneriert werden, z.B. indem man eine reduktive (beispielsweise  $H_2$ -Atmosphäre) über den Katalysator leitet oder zuerst eine oxidative und anschließend eine reduktive Atmosphäre über oder durch das Katalysatorbett führt.
- 15 Der Katalysator (i) kann sowohl in seiner reduzierter als auch oxidiert Form vorliegen, der Katalysator (ii) liegt bevorzugt in seiner oxidiert Form vor.
- Bevorzugt setzt man als Katalysator (i) eine Verbindung ein, die ein oder mehrere Elemente ausgewählt aus der Gruppe Ni, Cu, Fe, Co, bevorzugt in Kombination mit Mo oder Ag, enthält, wobei die Elemente jeweils in reduzierter und/oder oxidiert Form vorliegen können. Besondere bevorzugt sind als Katalysatoren (i) die Kombinationen Co-Cu, Ni-Cu und/oder Fe-Cu, insbesondere deren Kombinationen mit zusätzlichem Dotierelement Ni-Cu-X, Fe-Cu-X, Co-Cu-X wobei X Ag oder Mo darstellt. Insbesondere bevorzugt sind Legierungen von NiCu(Ag oder Mo) und/oder FeCu(Ag oder Mo).
- 25 Bevorzugt beträgt in dem Katalysator (i) der Gewichtsanteil der Elemente Ni, Co und Fe zusammen, d.h. der Anteil des Gesamtgewichts dieser Elemente, wobei nicht alle Elemente in dem Katalysator vorhanden sein müssen, zwischen 0,1 Gew.-% und 75 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 1 Gew.-% und 70 Gew.-%, insbesondere zwischen 2 Gew.-% und 50 Gew.-% und der Gewichtsanteil an Cu zwischen 0,1 Gew.-% und 75 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,1 Gew.-% und 25 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 Gew.-% und 20 Gew.-%, insbesondere zwischen 2,5 Gew.-% und 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators (i). Daneben kann der Katalysator (i) Trägermaterial enthalten.
- 35 Der Gewichtsanteil des Dotierelements X an dem Gesamtgewicht des Katalysators (i) beträgt bevorzugt zwischen 0,01 Gew.-% und 8 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 Gew.-% und 5 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,5 Gew.-% und 4 Gew.-%.
- 40 Bevorzugt kann man den Katalysator (i) vor seinem Einsatz in dem Verfahren aktivieren. Eine solche Aktivierung, die bevorzugt bei einer Temperatur zwischen 200 und 600°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen zwischen 250 und 500°C, insbesondere

re bei Temperaturen zwischen 280 und 400°C erfolgt, wird bevorzugt mit einem Gemisch enthaltend Inertgas sowie Wasserstoff oder Ammoniak durchgeführt. Dabei kann das Aktivierungsgas noch weitere Verbindungen enthalten. Durch die Aktivierung werden die Metalloxiden zum Metall reduziert. Die Aktivierung von Katalysator (i) kann

5 bevorzugt in Gegenwart von Katalysator (ii) erfolgen.

Als Katalysator (ii) können Verbindungen eingesetzt werden, die Cu, Fe, Ni oder deren Gemische enthalten, die auf Layered-double-hydroxiden (LDH) oder LDH-ähnlichen Verbindungen geträgt sind. Bevorzugt wird Magnesium-Aluminium-oxid, das durch

10 Kalzinierung von LDH oder LDH-ähnlichen Verbindungen erhältlich ist, als Träger eingesetzt. Ein geeignetes Verfahren zur Herstellung von Magnesium-Aluminium-oxid umfassend den Schritt der Kalzinierung von LDH oder LDH-ähnlichen Verbindungen ist zum Beispiel in Catal. Today 1991, 11, 173 oder in „Comprehensive Supramolecular Chemistry“, (Ed. Alberti, Bein), Pergamon, NY, 1996, Vol 7, 251 offenbart.

15

Besonders bevorzugt verwendet man in dem erfindungsgemäßen Verfahren als Katalysator (ii) eine Verbindung, die eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe Ni, Cu, Fe und Mo enthält, wobei diese Elemente in einem oder mehreren Oxidationsstufen vorliegen können, bevorzugt auf Magnesium-Aluminium-Oxid als Träger, 20 besonders bevorzugt NiO, CuO und/oder, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf Magnesium-Aluminium-Oxid als Träger. Insbesondere bevorzugt sind NiO und/oder CuO auf Magnesium-Aluminium-Oxid als Träger.

25

Wie bereits dargestellt unterscheiden sich die Katalysatoren (i) und (ii) in ihren Aktivitäten, insbesondere in ihrer Aktivität, Ammoniak zu Wasserstoff und Stickstoff zu zersetzen. Dabei weist Katalysator (ii) bevorzugt eine deutlich geringere Aktivität auf, Ammoniak zu zerlegen und eine hohe Aktivität bei Entfernung von Wasserstoff aus dem Reaktionsgemisch. Bevorzugt katalysiert der Katalysator (ii) auch die Umsetzung von Benzol mit Ammoniak zu Anilin, wenn auch mit einer niedrigeren Aktivität als Katalysator (i). Bevorzugt setzt man als Katalysator (ii) eine Verbindung ein, die eine im Vergleich zum Katalysator (i) niedrigere Aktivität bei Zersetzung von Ammoniak aufweist. Bevorzugt unterscheiden sich die Katalysatoren (i) und (ii) somit, besonders bevorzugt unterscheiden sich die Katalysatoren (i) und (ii) stofflich, insbesondere bevorzugt enthält der Katalysator (i) Elemente, die der Katalysator (ii) nicht enthält. Bevorzugt werden die zwei verschiedenen Katalysatoren (i) und (ii) in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt, besonders bevorzugt liegen die verschiedenen Katalysatoren bereits am Beginn des Verfahrens in dem oder den Reaktor(en), in dem oder den das Verfahren durchgeführt wird, vor.

40

Die Aktivität der Katalysatoren hinsichtlich der Zersetzung von Ammoniak wird bevorzugt bei Temperaturen zwischen 50°C und 600°C bestimmt, wobei der Katalysator mit einer Aufheizrate 2°C/min in einem Gemisch von 5 Vol-% NH<sub>3</sub> in Argon aufgeheizt und

die Konzentration von Ammoniak, Wasserstoff und Stickstoff in Abgasstrom verfolgt wird. Der Anfang von Ammoniakzersetzung ist bevorzugt durch eine Stickstoffkonzentration im Abgas von größer als 50 ppm gegeben. Die Durchführung kann im Sinne der temperaturprogrammierten Reduktion erfolgen.

5

Mit dem erfindungsgemäßen Aminierungsverfahren können beliebige Kohlenwasserstoffe, wie aromatische Kohlenwasserstoffe, aliphatische Kohlenwasserstoffe und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe aminiert werden, die beliebig substituiert sein können und innerhalb ihrer Kette bzw. ihres Rings/ihrer Ringe Heteroatome und Doppel-

10 oder Dreifachbindungen aufweisen können. Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Aminierungsverfahren aromatische Kohlenwasserstoffe und heteroaromatische Kohlenwasserstoffe eingesetzt. Die entsprechenden Produkte sind die korrespondierenden Arylamine oder Heteroarylamine.

15 Unter einem aromatischen Kohlenwasserstoff ist im Sinne der vorliegenden Erfindung ein ungesättigter cyclischer Kohlenwasserstoff zu verstehen, der einen oder mehrere Ringe aufweist und ausschließlich aromatische C-H-Bindungen enthält. Bevorzugt weist der aromatische Kohlenwasserstoff einen oder mehrere 5- oder 6-gliedrige Ringe auf.

20

Unter einem heteroaromatischen Kohlenwasserstoff sind solche aromatischen Kohlenwasserstoffe zu verstehen, in denen einer oder mehrere der Kohlenstoffatome des aromatischen Rings durch ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S ersetzt ist/sind.

25 Die aromatischen Kohlenwasserstoffe bzw. die heteroaromatischen Kohlenwasserstoffe können substituiert oder unsubstituiert sein. Unter einem substituierten aromatischen bzw. heteroaromatischen Kohlenwasserstoff sind Verbindungen zu verstehen, in denen ein oder mehrere Wasserstoffatome, die an ein Kohlenstoff- oder Heteroatom des aromatischen Rings gebunden sind/ist, durch einen anderen Rest ausgetauscht

30 ist/sind. Solche Reste sind beispielsweise substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-, Heteroalkyl-, Heteroalkenyl-, Heteroalkinyl-, Cycloalkyl- und/oder Cycloalkinylreste. Des weiteren kommen die folgenden Reste in Frage: Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Aryloxy, Amino, Amido, Thio und Phosphino. Bevorzugte Reste der aromatischen bzw. heteroaromatischen Kohlenwasserstoffe sind ausgewählt aus C<sub>1-6</sub>-

35 Alkyl, C<sub>1-6</sub>-Alkenyl, C<sub>1-6</sub>-Alkinyl, C<sub>3-8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3-8</sub>-Cycloalkenyl, Alkoxy, Aryloxy, Amino und Amido, wobei sich die Angabe C<sub>1-6</sub> auf die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Hauptkette des Alkylrests, des Alkenylrests oder des Alkinylrests bezieht und die Bezeichnung C<sub>3-8</sub> auf die Anzahl der Kohlenstoffatome des Cycloalkyl- bzw. Cycloalkenyl-

40 rings. Es ist weiterhin möglich, dass die Substituenten (Reste) des substituierten aromatischen oder heteroaromatischen Kohlenwasserstoffs weitere Substituenten aufweisen.

- Die Zahl der Substituenten (Reste) des aromatischen bzw. heteroraromatischen Kohlenwasserstoffs ist beliebig. In einer bevorzugten Ausführungsform weist der aromatische bzw. heteroaromatische Kohlenwasserstoff jedoch mindestens ein Wasserstoffatom auf, das direkt an ein Kohlenstoffatom oder ein Heteroatom des aromatischen
- 5 Rings gebunden ist. Somit weist ein 6-gliedriger Ring bevorzugt 5 oder weniger Substituenten (Reste) auf und ein 5-gliedriger Ring bevorzugt 4 oder weniger Substituenten (Reste). Besonders bevorzugt trägt ein 6-gliedriger aromatischer bzw. heteroaromatischer Ring 4 oder weniger Substituenten, ganz besonders bevorzugt 3 oder weniger Substituenten (Reste). Ein 5-gliedriger aromatischer oder heteroaromatischer Ring
- 10 trägt bevorzugt 3 oder weniger Reste, besonders bevorzugt 2 oder weniger Reste.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein aromatischer bzw. heteroaromatischer Kohlenwasserstoff der allgemeinen Formel

15

$$(A)-(B)_n$$

eingesetzt, worin die Symbole die folgende Bedeutung haben:

- 20 A unabhängig Aryl oder Heteraryl, bevorzugt ist A ausgewählt aus Phenyl, Diphenyl, Diphenylmethan, Benzyl, Dibenzyl, Naphthyl, Anthracen, Pyridyl und Cholin;
- 25 n eine Zahl von 0 bis 5, bevorzugt 0 bis 4, insbesondere in dem Fall, wenn A ein 6-gliedriger Aryl- oder Heteraryl-Ring ist; für den Fall, dass A ein 5-gliedriger Aryl- oder Heteraryl-Ring ist, ist n bevorzugt 0 bis 4; unabhängig von der Ringgröße ist n besonders bevorzugt 0 bis 3, ganz besonders bevorzugt 0 bis 2 und insbesondere 0 bis 1; dabei tragen die übrigen, keine Substituenten B tragenden Kohlenwasserstoff- oder Heteroatome von A Wasserstoffatome oder gegebenenfalls
- 30 keinen Substituenten;
- B ist unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, substituiertem Alkyl, substituiertem Alkenyl, substituiertem Alkinyl, Heteroalkyl, substituiertem Heteroalkyl, Heteroalkenyl, substituiertem Heteroalkenyl, Heteroalkinyl, substituiertem Heteroalkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, substituiertem Cycloalkyl, substituiertem Cycloalkenyl, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Aryloxy, Carbonyl, Amino, Amido, Thio und Phosphino; bevorzugt ist B unabhängig voneinander ausgewählt aus C<sub>1-6</sub>-Alkyl, C<sub>1-6</sub>-Alkenyl, C<sub>1-6</sub>-Alkinyl, C<sub>3-8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3-8</sub>-Cycloalkenyl, Alkoxy, Aryloxy, Amino und Amido.

40

Der Ausdruck unabhängig voneinander bedeutet, dass, wenn n 2 oder größer ist, die Substituenten B gleiche oder verschiedene Reste aus den genannten Gruppen sein können.

- 5 Unter Alkyl sind gemäß der vorliegenden Anmeldung verzweigte oder unverzweigte, gesättigte acyclische Kohlenwasserstoff-Reste zu verstehen. Beispiele für geeignete Alkyl-Reste sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, t-Butyl, i-Butyl usw.. Bevorzugt werden Alkyl-Reste mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ganz besonders bevorzugt mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen  
10 und insbesondere mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen eingesetzt.

Unter Alkenyl sind gemäß der vorliegenden Anmeldung verzweigte oder unverzweigte acyclische Kohlenwasserstoff-Reste zu verstehen, die mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung aufweisen. Geeignete Alkenyl-Reste sind beispielsweise 2-

- 15 Propenyl, Vinyl, usw.. Bevorzugt weisen die Alkenyl-Reste 2 bis 50 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 2 bis 20 Kohlenstoffatome, ganz besonders bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatome und insbesondere 2 bis 3 Kohlenstoffatome auf. Weiterhin sind unter dem Begriff Alkenyl solche Reste zu verstehen, die entweder eine cis- oder eine trans-Orientierung (alternativ E- oder Z-Orientierung) aufweisen.

- 20 Unter Alkinyl sind gemäß der vorliegenden Anmeldung verzweigte oder unverzweigte acyclische Kohlenwasserstoff-Reste zu verstehen, die mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Dreifachbindung aufweisen. Vorzugsweise weisen die Alkinyl-Reste 2 bis 50 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 2 bis 20 Kohlenstoffatome, ganz besonders bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatome und insbesondere 2 bis 3 Kohlenstoffatome auf.

- Unter substituiertem Alkyl, substituiertem Alkenyl und substituiertem Alkinyl sind Alkyl-, Alkenyl- und Alkinyl-Reste zu verstehen, worin ein oder mehrere Wasserstoffatome, die an ein Kohlenstoffatom dieser Reste gebunden sind, durch eine andere Gruppe 30 ersetzt sind. Beispiele für solche andere Gruppen sind Heteroatome, Halogen, Aryl, substituiertes Aryl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, substituiertes Cycloalkyl, substituiertes Cycloalkenyl und Kombinationen davon. Beispiele für geeignete substituierte Alkyl-Reste sind Benzyl, Trifluormethyl u. a.

- 35 Unter den Begriffen Heteroalkyl, Heteroalkenyl und Heteroalkinyl sind Alkyl-, Alkenyl- und Alkinyl-Reste zu verstehen, worin ein oder mehrere der Kohlenstoffatome in der Kohlenstoffkette durch ein Heteroatom ausgewählt aus N, O und S ersetzt sind. Die Bindung zwischen dem Heteroatom und einem weiteren Kohlenstoffatom kann dabei gesättigt oder gegebenenfalls ungesättigt sein.

- 40 Unter Cycloalkyl sind gemäß der vorliegenden Anmeldung gesättigte cyclische nicht-aromatische Kohlenwasserstoff-Reste zu verstehen, die aus einem einzigen Ring oder

mehreren kondensierten Ringen aufgebaut sind. Geeignete Cycloalkyl-Reste sind beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctanyl, Bicyclooctyl usw.. Bevorzugt weisen die Cycloalkyl-Reste zwischen 3 und 50 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt zwischen 3 und 20 Kohlenstoffatome, ganz besonders bevorzugt zwischen 3 und 8

5 Kohlenstoffatome und insbesondere zwischen 3 und 6 Kohlenstoffatome auf.

Unter Cycloalkenyl sind gemäß der vorliegenden Anmeldung teilweise ungesättigte, cyclische nicht-aromatische Kohlenwasserstoff-Reste zu verstehen, die einen einzigen oder mehrere kondensierte Ringe aufweisen. Geeignete Cycloalkenyl-Reste sind beispielsweise Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclooctenyl usw.. Bevorzugt weisen die Cycloalkenyl-Reste 3 bis 50 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 3 bis 20 Kohlenstoffatome, ganz besonders bevorzugt 3 bis 8 Kohlenstoffatome und insbesondere 3 bis 6 Kohlenstoffatome auf.

15 Substituierte Cycloalkyl- und substituierte Cycloalkenyl-Reste sind Cycloalkyl- und Cycloalkenyl-Reste, worin ein oder mehrere Wasserstoffatome eines beliebigen Kohlenstoffatoms des Kohlenstoffrings durch eine andere Gruppe ersetzt sind. Solche anderen Gruppen sind beispielsweise Halogen, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, substituiertes Alkyl, substituiertes Alkenyl, substituiertes Alkinyl, Aryl, substituiertes Aryl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, substituiertes Cycloalkyl, substituiertes Cycloalkenyl, ein aliphatischer heterocyclischer Rest, ein substituierter aliphatischer heterocyclischer Rest, Heteroaryl, substituiertes Heteroaryl, Alkoxy, Aryloxy, Boryl, Phosphino, Amino, Silyl, Thio, Seleno und Kombinationen davon. Beispiele für substituierte Cycloalkyl und Cycloalkenyl-Reste sind 4-Dimethylaminocyclohexyl, 4,5-Dibromocyclohept-4-enyl u.a..

25 Unter Aryl sind im Sinne der vorliegenden Anmeldung aromatische Reste zu verstehen, die einen einzelnen aromatischen Ring oder mehrere aromatische Ringe aufweisen, die kondensiert sind, über eine kovalente Bindung verknüpft sind oder durch eine geeignete Einheit, z.B. eine Methylen- oder Ethylen-Einheit verknüpft sind. Solche geeignete Einheiten können auch Carbonyl-Einheiten, wie in Benzophenol, oder Sauerstoff-Einheiten, wie in Diphenylether, oder Stickstoff-Einheiten, wie in Diphenylamin, sein. Der aromatische Ring, bzw. die aromatischen Ringe, sind beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Diphenyl, Diphenylether, Diphenylamin und Benzophenon. Bevorzugt weisen die Aryl-Reste 6 bis 50 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 6 bis 20 Kohlenstoffatome, ganz besonders bevorzugt 6 bis 8 Kohlenstoffatome auf.

30 Substituierte Aryl-Reste sind Aryl-Reste, worin ein oder mehrere Wasserstoffatome, die an Kohlenstoffatome des Aryl-Rests gebunden sind, durch eine oder mehrere andere Gruppen ersetzt sind. Geeignete andere Gruppen sind Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, substituiertes Alkyl, substituiertes Alkenyl, substituiertes Alkinyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, substituiertes Cycloalkyl, substituiertes Cycloalkenyl, Heterocyclo, substituiertes Heterocyclo, Halogen, halogensubstituiertes Alkyl (z.B.  $CF_3$ ), Hydroxy, Amino, Phosphino,

Alkoxy, Thio und sowohl gesättigte als auch ungesättigte cyclische Kohlenwasserstoffe, die an den aromatischen Ring bzw. an die aromatischen Ringe kondensiert sein können oder durch eine Bindung verknüpft sein können, oder über eine geeignete Gruppe miteinander verknüpft sein können. Geeignete Gruppen sind bereits vorstehend erwähnt.

Unter Heterocyclo ist gemäß der vorliegenden Anmeldung ein gesättigter, teilweise ungesättigter oder ungesättigter cyclischer Rest zu verstehen, worin ein oder mehrere Kohlenstoffatome des Rests durch ein Heteroatom, z.B. N, O oder S ersetzt sind. Beispiele für Heterocyclo-Reste sind Piperazinyl, Morpholinyl, Tetrahydropyranyl, Tetrahydrofuranyl, Piperidinyl, Pyrrolidinyl, Oxazolinyl, Pyridyl, Pyrazyl, Pyridazyl, Pyrimidyl.

Substituierte Heterocyclo-Reste sind solche Heterocyclo-Reste, worin ein oder mehrere Wasserstoffatome, die an eines der Ringatome gebunden sind, durch eine andere Gruppe ersetzt sind. Geeignete andere Gruppen sind Halogen, Alkyl, substituiertes Alkyl, Aryl, substituiertes Aryl, Heteroaryl, substituiertes Heteroaryl, Alkoxy, Aryloxy, Boryl, Phosphino, Amino, Silyl, Thio, Seleno und Kombinationen davon.

Unter Alkoxy-Resten sind Reste der allgemeinen Formel  $-OZ^1$  zu verstehen, worin  $Z^1$  ausgewählt ist aus Alkyl, substituiertem Alkyl, Cycloalkyl, substituiertem Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, substituiertem Heterocycloalkyl, Silyl und Kombinationen davon. Geeignete Alkoxy-Reste sind beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Benzyloxy, t-Butoxy usw.. Unter dem Begriff Aryloxy sind solche Reste der allgemeinen Formel  $-OZ^1$  zu verstehen, worin  $Z^1$  ausgewählt ist aus Aryl, substituiertem Aryl, Heteroaryl, substituiertem Heteroaryl und Kombinationen davon. Geeignete Aryloxy-Reste sind Phenoxy, substituiertes Phenoxy, 2-Pyridinoxy, 8-Chinolinoxy u.a..

Unter Amino-Resten sind Reste der allgemeinen Formel  $-NZ^1Z^2$  zu verstehen, worin  $Z^1$  und  $Z^2$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Wasserstoff, Alkyl, substituiertem Alkyl, Cycloalkyl, substituiertem Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, substituiertem Heterocycloalkyl, Aryl, substituiertem Aryl, Heteroaryl, substituiertem Heteroaryl, Alkoxy, Aryloxy, Silyl und Kombinationen davon.

Bevorzugt in dem erfindungsgemäßen Aminierungsverfahren eingesetzte aromatische bzw. heteroaromatische Kohlenwasserstoffe sind ausgewählt aus Benzol, Diphenylmethan, Naphthalin, Anthracen, Toluol, Xylol, Phenol und Anilin sowie Pyridin, Pyrazin, Pyridazin, Pyrimidin und Chinolin. Dabei ist es auch möglich, Mischungen der genannten aromatischen bzw. heteroaromatischen Kohlenwasserstoffe einzusetzen. Besonders bevorzugt werden die aromatischen Kohlenwasserstoffe, Benzol, Naphthalin, Anthracen, Toluol, Xylol, Pyridin, Phenol und Anilin, ganz besonders bevorzugt Benzol, Toluol, und Pyridin eingesetzt.

Insbesondere bevorzugt wird Benzol in dem erfindungsgemäßen Aminierungsverfahren eingesetzt, so dass als Produkt Anilin entsteht.

- Als Verbindung, durch die die Aminogruppe eingebracht wird, wird besonders bevorzugt Ammoniak eingesetzt. Dies bedeutet, dass erfindungsgemäß die Kohlenwasserstoffe, insbesondere das Benzol, besonders bevorzugt mit Ammoniak umgesetzt werden. Gegebenenfalls können auch Verbindungen Verwendung finden, die unter den Reaktionsbedingungen Ammoniak abspalten.
- 10 Für die Herstellung von Mono und Di-Alkyl-N,(N)-substituierten aromatischen Aminen, zum Beispiel von Mono- und oder Dimethylanilin, können auch Mono- und Di-Alkylamine, bevorzugt Mono- und Di(m)ethylamin, eingesetzt werden.

Die Reaktionsbedingungen in den erfindungsgemäßen Aminierungsverfahren sind unter anderem von dem zu aminierenden aromatischen Kohlenwasserstoff und dem eingesetzten Katalysator abhängig.

Die Aminierung, bevorzugt die Aminierung von Benzol, d.h. die Umsetzung von Benzol mit Ammoniak, erfolgt im Allgemeinen bei Temperaturen von 200 bis 800°C, bevorzugt 20 300 bis 700°C, besonders bevorzugt 325 bis 600°C und ganz besonders bevorzugt 350 bis 500°C.

Der Reaktionsdruck beträgt bei der Aminierung, bevorzugt bei der Aminierung von Benzol, d.h. die Umsetzung von Benzol mit Ammoniak, bevorzugt 1 bis 900 bar, besonders bevorzugt 1 bis 300 bar, insbesondere 5 bis 125 bar, insbesondere bevorzugt 25 15 bis 110 bar.

Die Verweilzeit beträgt in dem erfindungsgemäßen Aminierungsverfahren, bevorzugt bei der Aminierung von Benzol, im Allgemeinen 15 Minuten bis 8 Stunden, bevorzugt 30 15 Minuten bis 4 Stunden, besonders bevorzugt 15 Minuten bis 1 Stunde, bei der Durchführung in einem diskontinuierlichen Verfahren. Bei Durchführung in einem bevorzugten kontinuierlichen Verfahren beträgt die Verweilzeit im Allgemeinen 0,1 Sekunden bis 20 Minuten, bevorzugt 0,5 Sekunden bis 10 Minuten. Für die bevorzugten kontinuierlichen Verfahren bedeutet „Verweilzeit“ in diesem Zusammenhang die Verweilzeit am Katalysator, für Festbettkatalysator somit die Verweilzeit im Katalysatorbett, für 35 Wirbelschichtreaktoren wird der Syntheseteil des Reaktors (Teil des Reaktors, wo der Katalysator lokalisiert ist) betrachtet.

Die relative Menge des eingesetzten Kohlenwasserstoffs und der Aminkomponente ist 40 abhängig von der durchgeführten Aminierungsreaktion und den Reaktionsbedingungen. Im Allgemeinen werden mindestens stöchiometrische Mengen des Kohlenwasserstoffs und der Aminkomponente eingesetzt. Üblicherweise ist es jedoch bevorzugt,

einen der Reaktionspartner im stöchiometrischen Überschuss einzusetzen, um eine Gleichgewichtsverschiebung auf die Seite des gewünschten Produkts und somit einen höheren Umsatz zu erreichen. Bevorzugt wird die Aminkomponente im stöchiometrischen Überschuss eingesetzt.

5

Das erfindungsgemäße Aminierungsverfahren kann kontinuierlich, diskontinuierlich oder semi-kontinuierlich durchgeführt werden. Geeignete Reaktoren sind somit sowohl Rührkessel-Reaktoren als auch Rohr-Reaktoren. Typische Reaktoren sind beispielsweise Hochdruck-Rührkessel-Reaktoren, Autoklaven, Festbettreaktoren, Wirbelschichtreaktoren, Wanderbetten, zirkulierende Wirbelschichten, Salzbadreaktoren, Plattenwärmetauscher als Reaktoren, Hordenreaktoren mit mehreren Horden mit/oder ohne Wärmetausch bzw. Abzug/Zufuhr von Teilströmen zwischen den Horden, in möglichen Ausführungen als Radialstrom- oder Axialstromreaktoren, kontinuierlich gerührte Kessel, Blasenreaktoren usw., wobei jeweils der für die gewünschten Reaktionsbedingungen (wie Temperatur, Druck und Verweilzeit) geeignete Reaktor eingesetzt wird. Die Reaktoren können jeweils als einzelner Reaktor (single reactor), als Serie von einzelnen Reaktoren und/oder in Form von zwei oder mehr parallelen Reaktoren eingesetzt werden. Die Reaktoren können in einer AB Fahrweise betrieben werden (alterierende Fahrweise). Das erfindungsgemäße Verfahren kann als Batch-Reaktion, semi-kontinuierliche Reaktion oder kontinuierliche Reaktion durchgeführt werden. Der spezielle Reaktoraufbau und die Durchführung der Reaktion können in Abhängigkeit von dem durchzuführenden Aminierungsverfahren, dem Aggregatzustand des zu aminierenden aromatischen Kohlenwasserstoffs, den erforderlichen Reaktionszeiten und der Natur des eingesetzten stickstoffhaltigen Katalysators variieren. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Direktaminierung in einem Hochdruck-Rührkessel-Reaktor, Festbettreaktor oder Wirbelschichtreaktor durchgeführt.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird bei der Aminierung von Benzol zu Anilin ein oder mehrere Festbett Reaktoren eingesetzt.

30

Der Kohlenwasserstoff und die Aminkomponente können in gasförmiger oder flüssiger Form in die Reaktionszone des jeweiligen Reaktors gegeben werden. Die bevorzugte Phase ist jeweils abhängig von der durchgeführten Aminierung sowie dem eingesetzten Reaktor. In einer bevorzugten Ausführungsform, zum Beispiel bei der Herstellung von Anilin aus Benzol, liegen Benzol und Ammoniak bevorzugt als gasförmige Reaktanden in der Reaktionszone vor. Typischerweise wird Benzol dabei als Flüssigkeit zugeführt, die aufgeheizt wird und verdampft, wobei ein Gas gebildet wird, während Ammoniak entweder in gasförmiger Form oder in überkritischer Phase in der Reaktionszone vorliegt. Es ist ebenfalls möglich, dass Benzol zumindest zusammen mit Ammoniak in überkritischer Phase vorliegt.

Der Kohlenwasserstoff und die Aminkomponente können gemeinsam in die Reaktionszone des Reaktors gegeben werden, zum Beispiel als vorgemischter Reaktandenstrom, oder getrennt. Bei einer getrennten Zugabe können der Kohlenwasserstoff und die Aminkomponente entweder gleichzeitig, zeitversetzt oder nacheinander in die Reaktionszone des Reaktors gegeben werden. Bevorzugt erfolgen die Zugabe der Aminkomponente und die Zugabe des Kohlenwasserstoffs zeitversetzt.

- Gegebenenfalls werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren weitere Coreaktanden, Cokatalysatoren oder weitere Reagenzien in die Reaktionszone des Reaktors gegeben, jeweils in Abhängigkeit von der durchgeführten Aminierung. Zum Beispiel kann bei der Aminierung von Benzol Sauerstoff oder ein Sauerstoff enthaltendes Gas in die Reaktionszone des Reaktors gegeben werden, als Coreaktand. Die relative Menge des gasförmigen Sauerstoffs, der in die Reaktionszone gegeben werden kann, ist variabel und unter anderem von dem eingesetzten Katalysatorsystem abhängig. Das molare Verhältnis von gasförmigem Sauerstoff zu Anilin kann zum Beispiel im Bereich von 0,05 zu 1 bis 1 zu 1, bevorzugt 0,1 zu 1 bis 0,5 zu 1 liegen. Es ist aber auch möglich, die Aminierung von Benzol ohne Zugabe von Sauerstoff oder einem Sauerstoff enthaltenden Gas in die Reaktionszone durchzuführen.
- Bevorzugt sind Verfahren, bei denen im Verlauf der Aminierung das Gewichtsverhältnis der zwei verschiedenen Katalysatoren (i) und (ii) variiert. Bevorzugt ist ferner eine strukturierte Anordnung von Katalysatoren (i) und (ii), da durch diese strukturierte Anordnung im Vergleich zum Einsatz von getrennten Katalysatoren (i) oder (ii) höhere Umsätze von Benzol zu Anilin erzielt werden können.
- Bevorzugt ist auch ein geschichteter Aufbau, bevorzugt mit mindestens 4 Schichten, wobei die Katalysatoren (i) und (ii) alternierend angeordnet sind, d.h. auf eine Schicht mit Katalysator 1 folgt Schicht mit Katalysator 2, darauf wieder eine Schicht mit Katalysator 1, dann eine Schicht mit Katalysator 2 usw.
- Ganz bevorzugt ist ferner ein Aufbau der Katalysatoren, wobei die Aminierung zunächst in einer Zone mit Katalysator (i) stattfindet und im weiteren Verlauf der Gehalt an Katalysator (ii) steigt. Dabei kann der Anstieg an Katalysator (ii) in der Reaktionszone stetig und/oder stufig, linear oder überproportional steigend erfolgen. Durch eine solche strukturierte Anordnung kann zunehmend Wasserstoff aus dem Gleichgewicht gezogen werden und so der Benzolumsatz gesteigert werden. Bevorzugt sind Verfahren, bei denen der Gehalt des Katalysators (ii) in der Reaktionszone linear steigt.
- Die strukturierte Anordnung kann bevorzugt derart aussehen, dass erst eine Zone mit 100% Katalysator (i), danach eine Zone von 75% Katalysator (i) und 25% von Katalysator (ii), danach Zone mit 50% Katalysator (i) und 50% von Katalysator (ii), danach eine

Zone von 25%Katalysator. (i) und 75% Katalysator (ii) und anschließend Zone von 100%Katalysator (ii) eingesetzt wird.

Die Aminierung kann bevorzugt bei einem molaren Verhältnis von Ammoniak zum Kohlenwasserstoff von mindestens 1 durchgeführt werden.

Im Anschluss an die Aminierung kann die Isolierung des gewünschten Produktes nach dem Fachmann bekannten Verfahren erfolgen.

## 10 Beispiele

### Beispiel 1: Herstellung von Katalysator (i)

Die Herstellung des Katalysators erfolgt gemäß DE-A 44 28 004 :

15 Eine wässrige Lösung aus Nickelnitrat, Kupfernitrat und Zirconacetat, die 4,48 Gew.-% Ni (berechnet als NiO), 1,52 Gew.-% Cu (berechnet als CuO) und 2,28 Gew.-% Zr (berechnet als ZrO<sub>2</sub>) enthält, wird gleichzeitig in einem Rührgefäß in einem konstanten Strom mit einer 20 %igen wässrigen Natriumcarbonatlösung bei einer Temperatur von 20 70°C so gefällt, dass der mit einer Glaselektrode gemessene pH-Wert von 7,0 aufrechterhalten wird. Die erhaltene Suspension wird filtriert und der Filterkuchen mit voll entsalztem Wasser gewaschen bis die elektrische Leitfähigkeit des Filtrats ca. 20 µS beträgt. Dann wird in den noch feuchten Filterkuchen so viel Ammoniumheptamolybdat eingearbeitet, dass das nachfolgend angegebene Oxidgemisch erhalten wird. Danach 25 wird der Filterkuchen bei einer Temperatur von 150°C in einem Trockenschrank oder einem Sprühtrockner getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene Hydroxid-Carbonat-Gemisch wird nun bei einer Temperatur von 430 bis 460°C über einen Zeitraum von 4 Stunden getempert. Die so hergestellte oxidische Spezies hat die Zusammensetzung: 50 Gew.-% NiO, 17 Gew.-% CuO, 1,5 Gew.-% MoO<sub>3</sub> und 31,5 Gew.-% ZrO<sub>2</sub>. Der Katalysator hat beim Aufheizen in Gasstrom enthaltend Wasserstoff im Temperaturbereich von 50 bis 250°C eine Wasserstoffaufnahme von 1,07 mmol Wasserstoff/ g Katalysator und das Maximum von Wasserstoffverbrauch bei einer Temperatur 140°C.

30

### Beispiel 2: Herstellung von Katalysator (ii)

35 Eine wässrige Lösung aus Nickelnitrat, Kupfernitrat, Magnesiumnitrat und Aluminiumnitrat, die in 111 Kg Gesamtlösung 8,1 Kg NiO, 2,9 Kg CuO, 2,8 Kg MgO und 10,2 Kg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthält, wird gleichzeitig in einem Rührgefäß in einem konstanten Strom mit einer wässrigen Lösung aus 7,75 Kg Natriumcarbonat und 78 Kg Natriumhydroxid in 40 244 Liter Gesamtvolumen bei einer Temperatur von 20°C so gefällt, dass der mit einer Glaselektrode gemessene pH-Wert von 9,5 aufrechterhalten wird. Die erhaltene Suspension wird filtriert und der Filterkuchen mit voll entsalztem Wasser gewaschen bis

die elektrische Leitfähigkeit des Filtrats ca. 20  $\mu\text{S}$  beträgt. Danach wird der Filterkuchen bei einer Temperatur von 150°C in einem Trockenschrank getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene Hydroxid-Carbonat-Gemisch wird nun bei einer Temperatur von 430 bis 460°C über einen Zeitraum von 4 Stunden getempert. Das so hergestellte oxidische

5 Spezies hat die Zusammensetzung: 56,6 Gew.-% NiO, 19,6 Gew.-% CuO, 15,4 Gew.-% MgO und 8,5 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Der Katalysator hat beim Aufheizen in Gasstrom enthaltend Wasserstoff im Temperaturbereich von 50 bis 250°C eine Wasserstoffaufnahme von 2,41 mmol Wasserstoff/ g Katalysator und das Maximum von Wasserstoffverbrauch bei einer Temperatur 159°C.

10

Beispiel 3: Temperaturprogrammierte Reduktion des Katalysators in Ammoniak

100 mg Katalysatorpulver wird in einem 30 ml / Min Gasstrom von 5 Vol.-% Ammoniak in Argon mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 2°C pro Minute aufgeheizt. Die Konzentration von Ammoniak, Wasserstoff und Stickstoff in Reaktionsgas nach dem Katalysatorbett wurde mittels Massenspektroskopie verfolgt. Der Umsatz von Ammoniak wird bei einer Stickstoffkonzentration höher als 50 ppm gegeben. Die Werte für beide Katalysatoren (i) und (ii) sind der Tabelle zu entnehmen.

Katalysator (i)		Katalysator (ii)	
Temperatur (°C)	Umsatz Ammoniak (%)	Temperatur (°C)	Umsatz Ammoniak (%)
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

20

Beispiel 4: Aminierung von Benzol auf reinem Katalysator (i)

220 ml von Katalysator (i) in Form von 6x3 mm Tabletten wird in einem Rohrreaktor auf 350°C aufgeheizt. Beim Gesamtdruck von 40 bar wird dem Katalysator 156 g / Stunde

25 Benzol und 306 g / Ammoniak zugeführt. Der Austrag aus dem Reaktor wird bei einer Temperatur unter 10°C abgekühlt und die organische Phase des Kondensats wird mittels Gaschromatographie analysiert. Der Gehalt an Anilin in Gew.-% durch 5 Stunden

gemittelt ist 2,91 % und der Raum-Zeit-Ausbeute beträgt 9,56 g Anilin/Kg Katalysator (i) pro Stunde.

Beispiel 5: Aminierung von Benzol auf reinem Katalysator (ii)

5

220 ml von Katalysator (ii) in Form von 6x3 mm Tabletten wird in einem Rohrreaktor auf 350°C aufgeheizt. Beim Gesamtdruck von 40 bar wird dem Katalysator 156 g / Stunde Benzol und 306 g / Ammoniak zugeführt. Der Austrag aus dem Reaktor wird bei einer Temperatur unter 10°C abgekühlt und die organische Phase des Kondensats 10 wird mittels Gaschromatographie analysiert. Der Gehalt an Anilin in Gew.-% durch 5 Stunden gemittelt ist 1,77 % und der Raum-Zeit-Ausbeute beträgt 8,64 g Anilin/Kg Katalysator (ii) pro Stunde.

Beispiel 6 (erfinderisch): Aminierung auf einem strukturiertem Gemisch von Katalysator

15 (i) und Katalysator (ii)

220 ml von Katalysator (i) in Form von 6x3 mm Tabletten wird zusammen mit 220 ml Katalysator (ii) in Form von 6x3 mm Tabletten in einem Rohrreaktor eingebaut. In der 20 ersten Zone wird 50 ml von Katalysator (i) eingebaut, danach folgt eine Zone mit 112 ml Katalysator (i) und 57 ml Katalysator (ii) homogen durchgemischt, danach kommt eine Zone mit 57 ml Katalysator (i) und 114 ml Katalysator (ii) homogen durchgemischt und anschließend eine Zone mit 50 ml Katalysator (ii). Der Reaktor wird auf 350°C aufgeheizt, danach wird das Reaktionsgemisch zugefahren. Beim Gesamtdruck von 40 bar wird dem Katalysator 156 g / Stunde Benzol und 306 g / Ammoniak zugeführt. Der 25 Austrag aus dem Reaktor wird bei einer Temperatur unter 10°C abgekühlt und die organische Phase des Kondensats wird mittels Gaschromatographie analysiert. Der Gehalt an Anilin in Gew.-% durch 5 Stunden gemittelt ist 6,08% und der Raum-Zeit-Ausbeute beträgt 11,56 g Anilin/ pro Kg Katalysatorbett und Stunde.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Aminierung von Kohlenwasserstoffen mit Ammoniak, dadurch gekennzeichnet, dass der N<sub>2</sub>-Gehalt in der Mischung am Rektoraustrag kleiner als 5 0,1 Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen der Mischung am Rektoraustrag ist.
2. Verfahren zur Aminierung von Kohlenwasserstoffen mit Ammoniak, dadurch gekennzeichnet, dass man die Aminierung in Gegenwart von mindestens zwei verschiedenen Katalysatoren (i) und (ii) durchführt, die für die Aminierung, die Zersetzung von Ammoniak und die Oxidation von Wasserstoff unterschiedliche Aktivitäten aufweisen. 10
3. Verfahren zur Aminierung von Kohlenwasserstoffen mit Ammoniak, dadurch gekennzeichnet, dass man die Aminierung in Gegenwart von mindestens zwei verschiedenen Katalysatoren (i) und (ii) durchführt, wobei der Katalysator (ii) eine im Vergleich zum Katalysator (i) niedrigere Aktivität bei Zersetzung von Ammoniak 15 zu Wasserstoff und Stickstoff aufweist.
- 20 4. Verfahren gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur, bei der die Aktivität des Katalysators (ii) bezüglich der Zersetzung von Ammoniak zu Wasserstoff und Stickstoff mit der Aktivität des Katalysators (i) bezüglich der Zersetzung von Ammoniak zu Wasserstoff und Stickstoff gleich ist, mindestens 15 K höher ist als die Temperatur, bei der der Katalysator (i) bevorzugt unter ansonsten gleichen Bedingungen die gleiche Aktivität bezüglich der Zersetzung von Ammoniak zu Wasserstoff und Stickstoff aufweist. 25
- 30 5. Verfahren gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator (ii) eine Verbindung einsetzt, die Ammoniak zu Wasserstoff und Stickstoff erst bei einer Temperatur von mindestens 360°C zerlegt.
- 35 6. Verfahren gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator (ii) eine Verbindung einsetzt, die bei einer Temperatur von 380°C höchstens 1 %, bevorzugt höchstens 0,8 % Ammoniak zu Wasserstoff und Stickstoff zerlegt.
- 40 7. Verfahren gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator (ii) eine Verbindung einsetzt, die im Temperaturbereich zwischen 50 und 250°C eine im Vergleich zum Katalysator (i) höhere Wasserstoffaufnahme aufweist.

8. Verfahren gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur innerhalb des Temperaturbereiches zwischen 50 und 250°C, bei der die Wasserstoffsauhnahme maximal ist, für den Katalysator (ii) höher ist als bei dem Katalysator (i).  
5
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass für den Katalysator (ii) das Maximum der Wasserstoffsauhnahme innerhalb des Temperaturbereiches zwischen 50 und 250°C bei einer Temperatur vorliegt, die mindestens 15°C höher ist als die Temperatur, bei der der Katalysator (i) das Maximum der Wasserstoffsauhnahme aufweist.  
10
10. Verfahren gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man den Katalysator (i) vor seinem Einsatz in dem Verfahren aktiviert.  
15
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man die Aktivierung bei einer Temperatur zwischen 200 und 600°C durchführt.  
20
12. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man die Aktivierung des Katalysators (i) mit einem Gemisch enthaltend Wasserstoff oder Ammoniak und gegebenenfalls Inertgas durchführt.  
13. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man die Aktivierung von Katalysator (i) in Gegenwart von Katalysator (ii) durchführt.  
25
14. Verfahren gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator (i) eine Verbindung einsetzt, die ein oder mehrere Elemente ausgewählt aus der Gruppe Ni, Cu, Fe, Co enthält, wobei die Elemente jeweils in reduzierter und/oder oxidierte Form vorliegen können.  
30
15. Verfahren gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Katalysator (ii) eine Verbindung einsetzt, die eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe Ni, Cu, Fe und Mo enthält, wobei diese Elemente in einem oder mehreren Oxidationsstufen vorliegen können.  
35
16. Verfahren gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass im Verlauf der Aminierung das Gewichtsverhältnis der zwei verschiedenen Katalysatoren variiert.  
40
17. Verfahren gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt von Katalysator (ii) in der Reaktionszone stetig und/oder stufig, linear oder überproportional steigt.

18. Verfahren gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt des Katalysators (ii) in der Reaktionszone linear steigt.
19. Verfahren gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Aminierung kontinuierlich durchführt.
20. Verfahren gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Aminierung bei Temperaturen zwischen 200 und 800°C durchführt.
- 10 21. Verfahren gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Aminierung bei Drücken zwischen 1 bis 900 bar durchführt.
- 15 22. Verfahren gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Aminierung bei einem molaren Verhältnis von Ammoniak zum Kohlenwasserstoff von mindestens 1 durchführt.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/051376

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C209/02
--

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
--------------------

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C07C

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

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
--

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; HU, CHANGWEI ET AL: "Preparation method of catalyst for direct oxidation amination one step synthesizing aniline from benzene" XP002439928 retrieved from STN Database accession no. 2005:625917 cited in the application abstract &amp; CN 1 555 921 A (SICHUAN UNIV., PEOP. REP. CHINA) 22 December 2004 (2004-12-22)</p> <p>-----</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	1-22

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
2 July 2007	16/07/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Eberhard, Michael

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2007/051376
---

## 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 99/10311 A (ICI PLC [GB]) 4 March 1999 (1999-03-04) examples 1-3 claims 1-12 -----	1-22
X	CA 553 988 A (SUN OIL CO) 4 March 1958 (1958-03-04) column 2, line 1 - line 52 claims 1-5 -----	1-22
X	DE 196 34 110 A1 (HOECHST AG [DE] AVENTIS RES & TECH GMBH & CO [DE]) 26 February 1998 (1998-02-26) examples 1-7 abstract tables 1-3 claims 1-28 -----	1-22
X	WO 01/32600 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC [US]) 10 May 2001 (2001-05-10) claims 1-13,15-20 page 12, line 27 - page 17, line 29 abstract -----	1-22
X	US 2 948 755 A (LOUIS SCHMERLING) 9 August 1960 (1960-08-09) examples I-VI claims 1-9 column 3, line 59 - column 4, line 27 -----	1-22
P,X	WO 2006/069673 A1 (BASF AG [DE]) 6 July 2006 (2006-07-06) the whole document -----	1-22
E	WO 2007/025882 A1 (BASF AG [DE]) 8 March 2007 (2007-03-08) the whole document -----	1-22

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/051376

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
CN 1555921	A 22-12-2004	NONE		
WO 9910311	A 04-03-1999	AT 236871 T		15-04-2003
		AU 8742598 A		16-03-1999
		BR 9811235 A		15-08-2000
		CA 2300164 A1		04-03-1999
		CN 1267279 A		20-09-2000
		DE 69813245 D1		15-05-2003
		DE 69813245 T2		11-12-2003
		DK 1005444 T3		28-07-2003
		HK 1030930 A1		12-08-2005
		HU 0004613 A2		28-04-2001
		ID 23957 A		08-06-2000
		JP 2001514161 T		11-09-2001
		NO 20000788 A		17-02-2000
		PL 338702 A1		20-11-2000
		TR 200000452 T2		21-07-2000
		US 6204411 B1		20-03-2001
		ZA 9807500 A		22-02-1999
CA 553988	A 04-03-1958	NONE		
DE 19634110	A1 26-02-1998	NONE		
WO 0132600	A 10-05-2001	AU 1575901 A		14-05-2001
		US 6281387 B1		28-08-2001
		US 2001044557 A1		22-11-2001
US 2948755	A 09-08-1960	NONE		
WO 2006069673	A1 06-07-2006	DE 102004062253 A1		06-07-2006
WO 2007025882	A1 08-03-2007	DE 102005041140 A1		01-03-2007

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/051376

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
INV. C07C209/02

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

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, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE CA [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; HU, CHANGWEI ET AL: "Preparation method of catalyst for direct oxidation amination one step synthesizing aniline from benzene" XP002439928 gefunden im STN Database accession no. 2005:625917 in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung &amp; CN 1 555 921 A (SICHUAN UNIV., PEOP. REP. CHINA) 22. Dezember 2004 (2004-12-22)</p> <p>----- -/-</p>	1-22



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 Anmeldeatum 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 Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum 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 erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher 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 nahelegend ist

\*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

2. Juli 2007

16/07/2007

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Eberhard, Michael

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/051376

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99/10311 A (ICI PLC [GB]) 4. März 1999 (1999-03-04) Beispiele 1-3 Ansprüche 1-12 -----	1-22
X	CA 553 988 A (SUN OIL CO) 4. März 1958 (1958-03-04) Spalte 2, Zeile 1 - Zeile 52 Ansprüche 1-5 -----	1-22
X	DE 196 34 110 A1 (HOECHST AG [DE] AVENTIS RES & TECH GMBH & CO [DE]) 26. Februar 1998 (1998-02-26) Beispiele 1-7 Zusammenfassung Tabellen 1-3 Ansprüche 1-28 -----	1-22
X	WO 01/32600 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC [US]) 10. Mai 2001 (2001-05-10) Ansprüche 1-13, 15-20 Seite 12, Zeile 27 - Seite 17, Zeile 29 Zusammenfassung -----	1-22
X	US 2 948 755 A (LOUIS SCHMERLING) 9. August 1960 (1960-08-09) Beispiele I-VI Ansprüche 1-9 Spalte 3, Zeile 59 - Spalte 4, Zeile 27 -----	1-22
P, X	WO 2006/069673 A1 (BASF AG [DE]) 6. Juli 2006 (2006-07-06) das ganze Dokument -----	1-22
E	WO 2007/025882 A1 (BASF AG [DE]) 8. März 2007 (2007-03-08) das ganze Dokument -----	1-22

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/051376

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
CN 1555921	A	22-12-2004		KEINE		
WO 9910311	A	04-03-1999		AT 236871 T AU 8742598 A BR 9811235 A CA 2300164 A1 CN 1267279 A DE 69813245 D1 DE 69813245 T2 DK 1005444 T3 HK 1030930 A1 HU 0004613 A2 ID 23957 A JP 2001514161 T NO 20000788 A PL 338702 A1 TR 200000452 T2 US 6204411 B1 ZA 9807500 A		15-04-2003 16-03-1999 15-08-2000 04-03-1999 20-09-2000 15-05-2003 11-12-2003 28-07-2003 12-08-2005 28-04-2001 08-06-2000 11-09-2001 17-02-2000 20-11-2000 21-07-2000 20-03-2001 22-02-1999
CA 553988	A	04-03-1958		KEINE		
DE 19634110	A1	26-02-1998		KEINE		
WO 0132600	A	10-05-2001		AU 1575901 A US 6281387 B1 US 2001044557 A1		14-05-2001 28-08-2001 22-11-2001
US 2948755	A	09-08-1960		KEINE		
WO 2006069673	A1	06-07-2006	DE 102004062253 A1		06-07-2006	
WO 2007025882	A1	08-03-2007	DE 102005041140 A1		01-03-2007	