

(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
30. April 2009 (30.04.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/053275 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 209/16 (2006.01) C07C 211/07 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/063787
- (22) Internationales Anmeldedatum:
14. Oktober 2008 (14.10.2008)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
07119205.8 24. Oktober 2007 (24.10.2007) EP
08163456.0 2. September 2008 (02.09.2008) EP
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SIGL, Marcus [DE/DE]; Weberstr. 9, 68165 Mannheim (DE). HEIDEMANN, Thomas [DE/DE]; Paul-Klee-Strasse 2b, 68519 Viernheim (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF SE; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen



A1 (54) Title: PROCESS FOR PREPARING A PRIMARY AMINE WITH A TERTIARY ALPHA CARBON ATOM BY REACTING A TERTIARY ALCOHOL WITH AMMONIA

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES PRIMÄREN AMINS MIT TERTIÄREM ALPHA-C-ATOM DURCH UMSETZUNG EINES TERTIÄREN ALKOHOLS MIT AMMONIAK

(57) Abstract: A process for preparing a primary amine with a tertiary alpha carbon atom by reacting a tertiary alcohol with ammonia in the presence of a heterogeneous catalyst, by performing the reaction in the presence of a nonmicroporous nonzeolitic aluminosilicate as a catalyst, said aluminosilicate having a molar Al/Si ratio in the range from 0.1 to 30.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung eines primären Amins mit tertiärem alpha-C-Atom durch Umsetzung eines tertiären Alkohols mit Ammoniak in Gegenwart eines Heterogen-Katalysators, indem man die Umsetzung in Gegenwart eines nicht-mikroporösen nicht-zeolithischen Aluminosilikats als Katalysator durchführt, wobei das Aluminosilikat ein molares Al/Si-Verhältnis im Bereich von 0,1 bis 30 aufweist.

WO 2009/053275 A1

Verfahren zur Herstellung eines primärenamins mit tertiärem alpha-C-Atom durch Umsetzung eines tertiären Alkohols mit Ammoniak

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines primärenamins mit tertiärem alpha-C-Atom durch Umsetzung eines tertiären Alkohols mit Ammoniak in Gegenwart eines Heterogen-Katalysators.

10 Primäre Amine mit tertiärem alpha-C-Atom finden vielfältige Verwendung als chemische Zwischenprodukte.

Z.B. kann 1-Adamantanylammin nach seiner Umsetzung zu 1-Adamantyltrimethylammonium-hydroxyd als Templat für die Hydrothermalsynthese von Chabazit verwendet werden.

15 Weiterhin kann z.B. tertiär-Butylamin nach seiner Umsetzung zu N-tertiär-Butyl-2-benzothiazylsulfenamid als Prozesschemikalie für die Gummiherstellung verwendet werden.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren benötigten Edukte, die entsprechenden tertiären Alkohole, sind kommerziell verfügbar.

20

Z.B. wird das für die Herstellung von tertiär-Butylamin benötigte tertiär-Butanol vorzugsweise aus Isobuten-haltigen Kohlenwasserstoffströmen gewonnen. Hierfür werden technische C4-Fractionen an sauren Katalysatoren, vorzugsweise 65%-ige Schwefelsäure, mit Wasser umgesetzt.

25 Zudem fällt tertiär-Butanol auch als Koppelprodukt bei der Herstellung von Propylenoxid an.

Technische Verfahren zur Herstellung eines primärenamins mit tertiärem alpha-C-Atom durch Umsetzung eines tertiären Alkohols beruhen auf der Ritter-Reaktion (vgl. Römpp, Lexikon Chemie, 10. Auflage, Thieme Verlag, Herausgeber: J. Falbe, M. Reitz, Band 5 (1998), Seite 3836). Bei diesem Verfahren wird tertiärer Alkohol in Gegenwart einer stöchiometrischen Menge an Schwefelsäure mit Blausäure umgesetzt. Anschließend wird mit Natronlauge neutralisiert und es bilden sich neben dem Amin Natriumsulfat und Natriumformiat als Nebenprodukte.

35 Die Herstellung von tertiär-Butylamin aus tertiär-Butanol nach dem Ritter-Verfahren sind unter anderem beschrieben in DE-B1-22 36040 (BASF AG) und EP-A1-50 870 (Degussa).

40 Eindeutige Nachteile der Ritter-Chemie sind die Verwendung von giftiger Blausäure als Stickstoffquelle und der hohe Salzanfall. Man ist demnach bestrebt, Blausäure durch Ammoniak als Stickstoffquelle zu ersetzen.

Die Umsetzung von Alkoholen mit Ammoniak kann prinzipiell auf drei Arten erfolgen:

Reduktive Aminierung an Katalysatoren, die Wasserstoff übertragen können und dafür Übergangsmetalle wie Ni, Co, Pd oder Pt enthalten.

5 Formselektive Aminierung an Katalysatoren, die Mikroporen enthalten, wie Zeolithe, Molekularsiebe oder kristalline Alumosilikate.

Saure Aminierung an Katalysatoren, die saure Zentren aufweisen, wie Aluminiumoxid oder Alumosilikate (= gemischte Aluminium- und Siliciumoxide).

10 Verfahren der reduktiven Aminierung sind zur Herstellung von primären Aminen mit tertiärem alpha-C-Atom weniger geeignet, da aufgrund des tertiären alpha-C-Atoms die Ausbildung einer Imin-Zwischenstufe nicht möglich ist.

Für die formselektive Aminierung ist nur eine Schrift bekannt, in der die Umsetzung tertiäre Alkohole beschrieben wird (JP-A-041 39156, s.u.).

15 Verfahren zur sauren Aminierung sind noch nicht für die Umsetzung von tertiären Alkoholen mit Ammoniak vorbeschrieben.

US 3,384,667 (Mobil Oil Corp.) betrifft die Herstellung von Aminen aus aliphatischen und aromatischen Alkoholen, wie n-Butanol und Phenol (siehe die Beispiele), und Ammoniak in Gegenwart von bestimmten kristallinen Aluminosilikat-Katalysatoren. Die 20 Katalysatoren (Zeolithe) sind mikroporös, mit einem Porendurchmesser im Bereich von 5 bis 10 Angström (Spalte 2, Zeilen 3 – 14).

US 4,205,012 (ICI Ltd.) beschreibt die Verwendung von FU-1-Zeolithen als Katalysatoren bei der Herstellung von insbesondere Methylaminen. 25

EP-A-180 983 (Air Products and Chemicals, Inc.) lehrt die Verwendung bestimmter dealuminiertes Zeolithe, insbesondere dealuminierte H-Mordenite, als Katalysatoren bei der Herstellung von insbesondere Ethylaminen.

30 EP-A-324 267 (UOP) betrifft die Herstellung von Alkylaminen aus Alkoholen, insbesondere die selektive Herstellung von Monomethylamin aus Methanol (Seite 2, Zeilen 9 – 10), unter Verwendung von nicht-zeolithischen Molsieben.

Die nicht-zeolithischen Molsiebe werden dabei genauer als kristalline Strukturen, die mindestens die Elemente Al, Si und P enthalten, charakterisiert (Seite 4, Zeilen 55 - 35 57). Die meisten Strukturen sind explizit als mikroporös beschrieben (s. z.B. Seite 8, Zeilen 12 - 14; Seite 9, Zeilen 43 – 44; Seite 11, Zeilen 46 – 47; Seite 20, Zeilen 37 – 38).

Ein Verfahren zur Herstellung von primären Aminen mit tertiärem alpha-C-Atom aus 40 den entsprechenden Alkoholen ist beschrieben in JP-A-041 39156 (Mitsui Toatsu

Chem. Inc.). Hier wird die Verwendung von bestimmten kristallinen Silicoaluminophosphat-Katalysatoren gelehrt. Die Katalysatoren sind mikroporös.

Nachteil der im Stand der Technik beschriebenen mikroporösen und kristallinen Katalysatoren ist, dass deren Herstellung in der Regel aufwendig und kostspielig ist, da organische Templatmoleküle verwendet werden müssen, um die gewünschten Strukturen im Laufe der Hydrothermalsynthesen zu erhalten, welche nach der Kristallisation aus dem Material heraus gebrannt werden müssen.

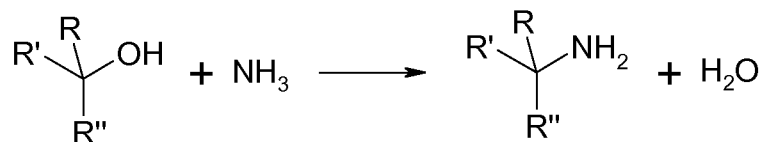
10 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, unter Überwindung eines oder mehrerer Nachteile des Stands der Technik, ein verbessertes wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von primären Aminen mit tertiärem alpha-C-Atom aufzufinden.

15 Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung eines primärenamins mit tertiärem alpha-C-Atom durch Umsetzung eines tertiären Alkohols mit Ammoniak in Gegenwart eines Heterogen-Katalysators gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Umsetzung in Gegenwart eines nicht-mikroporösen nicht-zeolithischen Alumosilikats als Katalysator durchführt, wobei das Alumosilikat ein molares Al/Si-Verhältnis im Bereich von 0,1 bis 30 aufweist.

20

Insbesondere eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines primärenamins mit tertiärem alpha-C-Atom der Formel $RR'R''C-NH_2$ durch Umsetzung eines tertiären Alkohols der Formel $RR'R''C-OH$, wobei R, R' und R'' organische Reste mit jeweils mindestens einem Kohlenstoffatom darstellen.

25



Ganz besonders bevorzugt wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahren tertiär-Butylamin aus 2-Methyl-2-propanol, 1-Adamantylamin aus 1-Adamantanol und 2-Methyl-2-butylamin aus 2-Methyl-2-butanol hergestellt.

30

Beim im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysator handelt es sich um einen nicht-mikroporösen nicht-zeolithischen Katalysator. Der Katalysator ist amorph (= nicht-kristallin).

35

Der Begriff „nicht-mikroporös“ ist vorliegend derart definiert, dass der Katalysator keine Poren mit einem Durchmesser kleiner 0,8 nm, bevorzugt kleiner 1,2 nm, besonders bevorzugt kleiner 1,5 nm und ganz besonders bevorzugt kleiner 2,0 nm aufweist.

Nicht-mikroporöse Alumosilikat-Katalysatoren werden z.B. in großtechnischen Anlagen zur Herstellung von Methylaminen eingesetzt.

5 Erfindungsgemäß wurde erkannt, dass nicht-mikroporöse Alumosilikat-Katalysatoren vorteilhaft für die saure Aminierung zur Herstellung von primären Aminen mit tertiärem alpha-C-Atom, z.B. der allgemeinen Formel $RR'R''C-NH_2$, aus den entsprechenden tertiären Alkoholen, eingesetzt werden können. Sie weisen gegenüber formselektiven (zeolithischen) Aminierungskatalysatoren Vorteile in den Herstellkosten auf. Überraschenderweise liefert das erfindungsgemäße Verfahren das Verfahrensprodukt
10 in sehr hoher Selektivität. Folgeprodukte wie sekundäre Amine oder Nebenprodukte wie Ether, die durch Kondensation zweier Ausgangsalkohole entstehen, werden nur in sehr geringen Mengen gebildet.

15 Die Reste R, R' und R'' stellen organische Reste dar, die jeweils mindestens ein Kohlenstoffatom besitzen.

Bevorzugt bedeuten R, R' und R'' unabhängig voneinander lineare oder verzweigte Alkylreste mit jeweils 1 bis 16 Kohlenstoffatomen, bevorzugt jeweils 1 bis 6 C-Atomen, oder Cycloalkylreste mit jeweils 5 bis 7 Kohlenstoffatomen. Die Reste R und R' und/oder R'' können auch zu einem 5- bis 12-gliedrigen, bevorzugt 6-gliedrigen, Ring
20 aus C-Atomen geschlossen sein.

Beispiele für die Reste R, R' und R'' sind (unabhängig voneinander): Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl.
25

Das erfindungsgemäße Verfahren kann wie folgt durchgeführt werden.

Die Herstellung der Amine erfolgt durch Umsetzung von Ammoniak mit dem entsprechenden tertiären Alkohol bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur an den amorphen Silica-Alumina-Katalysatoren (Mischformen von Aluminium- und Siliziumoxid).
30 Wahlweise kann das Feedgemisch auch Wasser und/oder das herzustellende Amin enthalten.

Für die saure Aminierung gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren ist ein kontinuierlich durchströmtes Festbett-Reaktorsystem bevorzugt. Geeignete Reaktoren sind z.B. Rohrreaktoren, Rohrbündelreaktoren, Hordenreaktoren, Wickelreaktoren oder Wendelreaktoren. Die Umsetzung der tertiären Alkohole zu den Aminen ist exotherm. Die Temperaturkontrolle kann wie üblich mit Wärmetauschern durchgeführt werden. Die Wärmetauscher können im Reaktor (intern) angebracht sein oder außerhalb des Reak-
40 tors (extern). Bevorzugt wird die Reaktion in einem adiabaten Reaktorsystem ausgeführt.

Um den Katalysator in einem kontinuierlich durchströmten Festbett-Reaktorsystem zu verwenden, wird der Katalysator bevorzugt als Formkörper eingesetzt. Die Geometrie des Formkörpers wird so gewählt, dass der Druckverlust im Reaktor möglichst gering ist.

Die Verweilzeit im Reaktor wird bevorzugt so eingestellt, dass am heterogenen Katalysator das thermodynamische Gleichgewicht näherungsweise erreicht wird. Dies führt typischerweise zu Katalysatorbelastungen im Bereich von 0,1 bis 2,0 kg(tertiärer Alkohol) • kg(Katalysator)⁻¹ • h⁻¹, insbesondere im Bereich von 0,2 bis 1,5 kg(tertiärer Alkohol) • kg(Katalysator)⁻¹ • h⁻¹, ganz besonders im Bereich von 0,4 bis 1,0 kg(tertiärer Alkohol) • kg(Katalysator)⁻¹ • h⁻¹.

Das molare Verhältnis Ammoniak zu tertiärem Alkohol im Feedgemisch liegt bevorzugt im Bereich von 0,6 bis 12, besonders im Bereich von 0,8 bis 4,0, ganz bevorzugt im Bereich von 1 bis 3, besonders bevorzugt im Bereich von 1,1 bis 2,5.

Die Umsetzung wird bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 220 bis 500 °C, insbesondere 230 bis 300 °C, z. B. 250 bis 290 °C, durchgeführt.

In einer Verfahrensvariante wird die Umsetzung ganz bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich 300 bis 475°C, besonders bevorzugt 325 bis 450°C, durchgeführt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Umsetzung unter isothermen Bedingungen durchgeführt.

Der Absolutdruck der Umsetzung liegt bevorzugt im Bereich von 5 bis 400 bar, ganz bevorzugt im Bereich von 10 bis 250 bar und besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 100 bar.

Der Umsatz an Alkohol liegt bevorzugt bei > 10 %, besonders bevorzugt zwischen 20 % und 99,9 %, insbesondere zwischen 30 % und 99 %.

Die Selektivität der Umsetzung zur Bildung des primärenamins mit tertiärem alpha-C-Atom als Verfahrensprodukt (bezogen auf umgesetzten Alkohol) liegt besonders bei > 90 %, ganz besonderes bei > 95 %.

Nicht umgesetzter Ammoniak und/oder Alkohol kann nach Abtrennung des Amins zurückgeführt und erneut über den Katalysator geleitet werden. Dieser Rückführstrom kann auch Wasser und/oder Amin enthalten, bevorzugt in geringen Mengen kleiner 10 Gew.-%, bevorzugt kleiner 5 Gew.-%.

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete amorphe Silica-Alumina-Katalysatoren, d.h. nicht-mikroporöse nicht-zeolithische Alumosilikate, wobei das Alumosilikat ein molares Al/Si-Verhältnis im Bereich von 0,1 bis 30 aufweist, können beispielsweise ausgewählt werden, aus den in den folgenden Dokumenten, die die Herstellung von Methylaminen betreffen, beschriebenen Katalysatoren:

WO-A-2007/036478 (BASF AG) beschreibt einen Formkörper enthaltend ein Alumosilikat und Aluminiumoxid, wobei der Formkörper ein molares Al/Si-Verhältnis im Bereich von 10 bis 30 und für Poren mit einem Durchmesser von größer 1 nm eine zumindest bimodale Porenverteilung aufweist, wobei das Volumen der Poren des Formkörpers mit einem Durchmesser von größer 10 nm mindestens 40 % des gesamten Porenvolumens des Formkörpers entspricht.

US 1,875,747 (Martin et al.) offenbart Alumosilikat-Katalysatoren. Das Alumosilikat kann als synthetischer Feststoff oder in Form von Tonerde eingesetzt werden.

In EP-A-64 380 (DuPont) wird ein Katalysator beschrieben welcher durch die Behandlung eines Alumosilikats mit den Hydroxidsalzen des Natriums, Kaliums, Lithiums, Bariums oder Strontiums erhalten wird, wobei der Anteil an Na, K, Li, Ba oder Sr zwischen 0,1 und 6 Gew.-% liegt.

In DD-A-149 213 (VEB Leuna) werden dehydratisierend wirkende Katalysatoren, die aktives Aluminiumoxid enthalten, offenbart, wobei ein auf der Basis von Kaolin und Pseudoböhmit hergestellter Katalysator beschrieben wird, der neben Aluminiumoxid bis 18 Gew.-% Siliciumdioxid enthält, dessen Gesamtporenvolumen größer als 0,5 ml/g ist, wobei der Anteil der Poren mit einem Durchmesser kleiner als 4 nm mindestens 30 % und größer als 15 nm höchstens 10 % beträgt und seine Korngröße bzw. Wandstärke kleiner 4 μ m ist. Der Anteil von SiO₂ zwischen 12 und 18 % entspricht einem molaren Al/Si-Verhältnis zwischen 5,4 und 8,6.

In EP-A-62 428 (= US 4,370,503) (DuPont) wird ein Katalysator bestehend aus 88 bis 99 Gew.-% Alumina und 1 bis 13 Gew.-% Silica beschrieben. Die Gewichtsverteilungen an Silica und Alumina entsprechen einem molaren Al/Si-Verhältnis von 7,9 bis 116,7. Der Katalysator liegt üblicherweise als Tablette mit einem Durchmesser und/oder Länge von 3 bis 13 mm vor. Das Porenvolumen der Tablette liegt zwischen 0,2 und 0,8 ml/g, die BET-Oberfläche zwischen 100 und 250 m²/g.

In DD-A-108 275 (Becker et al.) werden Katalysatoren, bestehend aus Aluminiumoxid und/oder Alumosilikaten beschrieben, wobei der Katalysator in Form eines Hohlstranges verwendet wird, dessen Gesamtdurchmesser 3 bis 10 mm und dessen Hohlraumdurchmesser 1 bis 5 mm betragen, ein Gesamtporenvolumen von mindestens 30 %

Poren mit einem Durchmesser größer als 100 Å, eine Oberfläche von mindestens 130 m²/g und eine Azidität von höchstens 2,0 x 10⁻⁵ mol NH₃/g besitzt.

In DE-A-1 543 731 (Leonard) werden Katalysatoren gelehrt, wobei der Katalysator aus einer Silicagelbasis besteht, auf welches aktives Aluminiumoxid und Spuren von Metallsalzvermittlern aufgetragen sind, und der Katalysator vor Benutzung durch eine Behandlung mit Wasserdampf von 1 - 50 Atmosphären teilweise deaktiviert wird. Der Katalysator enthält üblicherweise zwischen 12 und 13 Gew.-% Al₂O₃. Durch die Dampfbehandlung wird die Gesamtoberfläche des Katalysators auf 90 ± 20 m²/g reduziert und das Porenvolumen auf 0,34 ± 0,10 ml/g und der Porendurchmesser auf 74 ± 10 Å eingestellt.

Von besonderem technischen Interesse und daher bevorzugt sind Katalysatoren, die eine lange Standzeit aufweisen. Dies wird bei den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren zum einen erzielt, indem die Azidität derart eingestellt wird, dass eine Aktivierung der Edukte durch Komplexbildung mit dem Aktivzentrum möglich ist, jedoch die Komplexe nicht so stabil sind, dass sich Coke und/oder Cokevorstufen bilden bzw. die Aktivzentren deaktivieren. Zum anderen wird die Porosität derart eingestellt, dass eine unter den gegebenen Reaktionsbedingungen ausreichende Diffusion der Edukte und Produkte von und zu den Aktivzentren sowie vom Reaktionsmedium in und aus den Poren des Katalysators möglich ist. Solche Katalysatoren sind beispielsweise in WO-A-2007/036478 (BASF AG; s.o.) beschrieben.

Die Herstellung eines geeigneten Katalysators erfolgt bevorzugt nach einem Verfahren, das durch die folgenden Schritte gekennzeichnet ist:

- (I) Herstellen eines Gemischs, enthaltend eine SiO₂-Quelle, eine Al₂O₃-Quelle und ein Bindemittel,
- (II) Vermischen und Verdichten des Gemischs,
- (III) Verformen des verdichteten Gemischs unter Erhalt eines Formkörpers,
- (IV) Calcinieren des Formkörpers.

Für die Herstellung des Gemisches nach Schritt (I) werden bevorzugt Tone verwendet und können insbesondere bevorzugt Schichtsilikate aus der Kaolin-Gruppe (siehe: Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6. Auflage, 2000 elektronische Ausgabe, Kapitel 2 und Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.-100. Auflage, 1985, Seiten 771 - 776) eingesetzt werden. Ganz besonderes bevorzugt wird Kaolinit eingesetzt.

Als Bindemittel für Schritt (I) werden bevorzugt Aluminiumverbindungen eingesetzt, die beim abschließenden Calzinierschritt zu mindestens 80% in γ -Al₂O₃ umgewandelt werden. Dazu gehören Aluminiumhydroxid und/oder Aluminiumoxid/-hydroxid. Als Aluminiumhydroxid kann sowohl das synthetische Al(OH)₃ oder das natürliche Hydrargillit [γ -

Al(OH)₃] eingesetzt werden. Als Aluminiumoxid/-hydroxid [γ -Al(O)OH] werden bevorzugt Böhmit und/oder Pseudoböhmit eingesetzt. In einer besonderen Ausführungsform wird ein Gemisch aus Aluminiumhydroxid und/oder Aluminiumoxid/-hydroxid und γ -Al₂O₃ als Vorstufe eingesetzt.

5

Werden für die Herstellung des Katalysators natürlich vorkommende Mineralien eingesetzt, so können diese neben Silizium und/oder Aluminium auch die Elemente Titan, Eisen, Natrium und/oder Kalium in Spuren enthalten. Der Anteil an diesen Elementen liegt bevorzugt für Titan zwischen 0,1 und 1,0 Gew.-%, für Eisen zwischen 0,1 und 1,0 Gew.-%, für Kalium zwischen 0,1 und 5,0 Gew.-% und für Natrium zwischen 0,1 und 5,0 Gew.-%.

10

Die Homogenisierung des Gemisches nach Schritt (II) erfolgt bevorzugt in einem Knetter, Koller oder Extruder, z.B. für eine Dauer im Bereich von 10 bis 180 Minuten. Im kleineren Maßstab wird das Gemisch bevorzugt geknetet. Im industriellen, größeren Maßstab wird zur Homogenisierung bevorzugt gekollert. Bei der Homogenisierung wird bevorzugt bei Temperaturen im Bereich von ungefähr 10°C bis 100°C und unter Normaldruck oder leichtem überatmosphärischem Druck gearbeitet. Es wird solange homogenisiert, bis eine verformbare plastische Masse entstanden ist.

20

Die Formgebung nach Schritt (III) erfolgt bevorzugt durch Extrusion, Tablettieren, Brikkettieren oder Pelletieren. Die Form der für das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Formkörper kann beliebig gewählt werden. Insbesondere sind unter anderem Kugeln, ovale Formen, Stränge oder Tabletten möglich.

25

Bevorzugt sind zylinderförmige Formkörper mit einem Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 20 mm, bevorzugt im Bereich von 1 bis 10 mm, wobei das Länge : Durchmesser – Verhältnis insbesondere im Bereich von 0,5 bis 20, bevorzugt im Bereich von 1 bis 10, besonders bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 5 liegt.

30

Besonders bevorzugt wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung das Verformen durch Extrusion des gemäß Schritt II erhaltenen Gemischs durchgeführt.

Die Calcinierung nach Schritt (IV) wird bei Temperaturen im Bereich von bevorzugt 350 bis 750 °C und insbesondere von 450 bis 700 °C durchgeführt.

35

Die Calcinierung kann unter jeder geeigneten Gasatmosphäre erfolgen, wobei Luft und/oder Magerluft bevorzugt sind.

Weiter wird die Calcinierung bevorzugt in einem Muffelofen, einem Drehrohrofen und/oder einem Bandcalzinierofen durchgeführt, wobei die Calcinierungsdauer bevor-

40

zugt bei 1 h oder mehr, beispielsweise im Bereich von 1 bis 24 h oder im Bereich von 3 bis 12 h liegt. Demgemäß ist es im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens beispielsweise möglich, den Formkörper einmal, zweimal oder öfter für jeweils mindestens 1 h, wie beispielsweise für jeweils im Bereich von 3 bis 12 h, zu calcinieren, wobei die
5 Temperaturen während eines Calcinierungsschrittes gleich bleiben oder kontinuierlich oder diskontinuierlich geändert werden können. Wird zweimal oder öfter calciniert, können sich die Calcinierungstemperaturen in den einzelnen Schritten unterscheiden oder gleich sein.

10 Nach dem Calcinierungsschritt kann das calcinierte Material beispielsweise zerkleinert werden. Dabei wird vorzugsweise ein Granulat oder Splitt mit einer Partikelgröße im Bereich von 0,1 bis 5 mm, insbesondere 0,5 bis 2 mm, erhalten.

Die erhaltenen Formkörper weisen Härten auf, die bevorzugt im Bereich von 2 bis 200
15 N (Newton), besonders bevorzugt im Bereich von 5 bis 150 N und ganz besonders bevorzugt mindestens 10 N betragen, z.B. im Bereich von 10 bis 100 N liegen.

Die obenstehend beschriebene Härte wurde im Rahmen der vorliegenden Erfindung an einem Apparat der Firma Zwick, Typ BZ2.5/TS1S mit einer Vorkraft von 0,5 N, einer
20 Vorkraftschubgeschwindigkeit von 10 mm/Min. und einer nachfolgenden Prüfgeschwindigkeit von 1,6 mm/Min. bestimmt. Das Gerät besaß einen festsitzenden Drehteller und einen frei beweglichen Stempel mit eingebauter Schneide von 0,3 mm Stärke. Der bewegliche Stempel mit der Schneide war mit einer Kraftmessdose zur Kraftaufnahme verbunden und bewegte sich während der Messung gegen den festsitzenden
25 Drehteller hin, auf der der zu untersuchende Katalysatorformkörper lag. Das Prüfgerät wurde über einen Computer gesteuert, der die Messergebnisse registrierte und auswertete. Die erzielten Werte stellen den Mittelwert aus den Messungen zu jeweils mindestens 10 Katalysatorformkörpern dar.

30 Der Katalysator weist bevorzugt ein molares Al/Si-Verhältnis im Bereich von 0,1 bis 30, bevorzugt 1 bis 25, insbesondere bevorzugt 2 bis 20, auf. Die Angaben zum molaren Al/Si-Verhältnis im Formkörper beziehen sich auf den Gesamtgehalt an Al und Si.

Die spezifische Oberfläche des Katalysators, bestimmt gemäß DIN 66131 (BET), liegt
35 bevorzugt bei mindestens 50 m²/g und insbesondere bevorzugt bei mindestens 100 m²/g. Beispielsweise liegt die spezifische Oberfläche im Bereich von 100 bis 250 m²/g und insbesondere im Bereich von 120 bis 200 m²/g.

Das Porenvolumen des Katalysators, bestimmt gemäß DIN 66134 (Hg- porosimetrie),
40 liegt bevorzugt bei mindestens 0,4 ml/g, besonders bevorzugt bei mindestens 0,6 ml/g.

Beispielsweise liegt das Porenvolumen im Bereich von 0,4 bis 1,5 ml/g und insbesondere im Bereich von 0,6 bis 1,0 ml/g.

Der Katalysator enthält in einer bevorzugten Ausführungsform Spuren an Titan, Eisen, Natrium und/oder Kalium, jeweils in ionischer Form. Der Anteil dieser Elemente liegt für Titan im Bereich von $\geq 0,01$ bis $\leq 0,35$ Gew.-%, bevorzugt $\geq 0,05$ bis $\leq 0,15$ Gew.-%, für Eisen im Bereich von $\geq 0,01$ bis $\leq 0,35$ Gew.-%, bevorzugt $\geq 0,02$ bis $\leq 0,10$ Gew.-%, für Kalium im Bereich von $\geq 0,01$ bis $\leq 1,75$ Gew.-%, bevorzugt $\geq 0,10$ bis $\leq 0,70$ Gew.-%, und für Natrium im Bereich von $\geq 0,01$ bis $\leq 1,75$ Gew.-%, bevorzugt $\geq 0,10$ bis $\leq 0,70$ Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht.

Besonders bevorzugt enthält der Katalysator kein Phosphor in jedweder Oxidationsstufe.

15 Regenerierung des Katalysators

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Katalysator nach dem Einsatz unabhängig von seiner Form, z.B. nach Abnahme der Aktivität und/oder der Selektivität, durch ein Verfahren regeneriert, bei dem die Regenerierung durch gezieltes Abbrennen (bei z.B. einer Temperatur im Bereich von 350 bis 650 °C) der für die Deaktivierung verantwortlichen Beläge erfolgt. Dabei wird bevorzugt in einer Inertgasatmosphäre gearbeitet, die genau definierte Mengen an Sauerstoff oder Sauerstoff liefernden Substanzen enthält. Ein solches Regenerierungsverfahren ist unter anderem in der WO-A-98/55228 und der DE-A1-197 23 949 und insbesondere für Katalysatoren zur Herstellung von Methylaminen in der JP-08 157 428 und der EP-A-0118 193 beschrieben.

Nach der Regeneration sind die Aktivität und/oder die Selektivität des Katalysators, verglichen mit dem Zustand unmittelbar vor der Regeneration, erhöht.

Der zu regenerierende, im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Katalysator wird entweder in der Umsetzungsvorrichtung (Reaktor) oder in einem externen Ofen in einer Atmosphäre, die 0,1 bis ungefähr 20 Volumen-Anteile von Sauerstoff liefernden Substanzen, besonders bevorzugt 0,1 bis 20 Volumenanteile Sauerstoff, enthält, auf eine Temperatur im Bereich von 350 °C bis 800 °C, vorzugsweise von 400 °C bis 650 °C und insbesondere von 425 °C bis 500 °C aufgeheizt. Dabei wird das Aufheizen vorzugsweise mit einer Aufheizrate von 0,1 °C/Min. bis 20 °C/Min., vorzugsweise von 0,3 °C/Min. bis 15 °C/Min. und insbesondere von 0,5 °C/Min. bis 10 °C/Min. durchgeführt. Das Aufheizen wird bevorzugt unter einer Inertatmosphäre durchgeführt.

40

Während der Regenerierung wird der Katalysator bis zu einer Temperatur aufgeheizt, bei der die sich dort befindlichen, meist organischen Beläge zu zersetzen beginnen, während gleichzeitig die Temperatur über den Sauerstoffgehalt geregelt wird und somit nicht derart ansteigt, dass es zu Schädigungen der Katalysatorstruktur oder des Reak-
5 tors kommt. Das langsame Erhöhen der Temperatur bzw. das Verweilen bei niedriger Temperatur durch Einstellen des entsprechenden Sauerstoffgehaltes und der entsprechenden Heizleistung ist bei hohen organischen Beladungen des zu regenerierenden Katalysators ein wesentlicher Schritt zur Verhinderung einer lokalen Überhitzung des Katalysators. Die Gasbelastung des Sauerstoff enthaltenden Regeneriergases ausge-
10 drückt als GHSV (= gas hourly space velocity) liegt bevorzugt bei mehr als 50 Normliter pro Liter Katalysator und Stunde (= $\text{NI}/(\text{Kat})\text{h}$), weiter bevorzugt bei mehr als 100 $\text{NI}/(\text{Kat})\text{h}$ und besonderes bevorzugt im Bereich zwischen 150 und 1000 $\text{NI}/(\text{Kat})\text{h}$. (NI = Normliter = auf Normalbedingungen umgerechnetes Volumen).

15 Sinkt die Temperatur des Abgasstroms am Reaktorausgang auf die Temperatur am Reaktoreingang trotz steigender Mengen an Sauerstoff oder Sauerstoff liefernden Substanzen im Gasstrom und/oder steigt die Konzentration an Sauerstoff im Reaktionsaustrag auf den Eingangswert an, so ist das Abbrennen der organischen Beläge beendet. Die Dauer der Behandlung beträgt bevorzugt jeweils 1 bis 72 h, vorzugsweise
20 ungefähr 2 bis ungefähr 48 h und insbesondere ungefähr 3 bis ungefähr 24 Stunden.

Das anschließende Abkühlen des so regenerierten Katalysators wird bevorzugt so durchgeführt, dass das Abkühlen nicht zu schnell erfolgt, da sonst die mechanische Festigkeit des Katalysators negativ beeinflusst werden kann. Das Abkühlen wird be-
25 vorzugt unter einer Inertatmosphäre durchgeführt.

Es kann erforderlich sein, den Katalysator nach der durchgeführten Regeneration durch Calcinieren, wie oben beschrieben, einer Spülung mit Wasser und/oder verdünnten Säuren wie beispielsweise Salzsäure zu unterziehen, um die durch Verunreinigung
30 der Edukte gegebenenfalls verbleibende anorganische Beladung des Katalysators (Alkalispuren etc.) zu entfernen. Anschließend kann eine erneute Trocknung und/oder ein erneutes Calcinieren des Katalysators durchgeführt werden.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der zu-
35 mindest teilweise deaktivierte Katalysator vor dem Aufheizen gemäß der Regenerationsprozedur mit einem Lösungsmittel im Umsetzungsreaktor oder in einem externen Reaktor gewaschen, um noch anhaftendes Wertprodukt zu entfernen. Dabei wird das Waschen so durchgeführt, dass zwar die jeweils am Katalysator anhaftenden Wertprodukte von diesem entfernt werden können, aber Temperatur und Druck nicht so hoch
40 gewählt werden, dass die meist organischen Beläge ebenfalls entfernt werden. Vorzugsweise wird der Katalysator dabei mit einem geeigneten Lösungsmittel lediglich

5 gespült. Somit eignen sich für diesen Waschvorgang alle Lösungsmittel, in denen sich das jeweilige Umsetzungsprodukt gut löst. Die benutzte Menge an Lösungsmittel sowie die Dauer des Waschvorgangs sind nicht kritisch. Der Waschvorgang kann mehrmals wiederholt und bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden. Bei Verwendung von
10 CO₂ als Lösungsmittel ist überkritischer Druck bevorzugt, ansonsten kann der Waschvorgang unter Normaldruck bzw. erhöhtem oder überkritischem Druck erfolgen. Nach der Beendigung des Waschvorgangs wird der Katalysator im Allgemeinen getrocknet. Obwohl der Trocknungsvorgang im allgemeinen unkritisch ist, sollte die Trocknungstemperatur die Siedetemperatur des zum Waschen verwendeten Lösungsmittels nicht
15 zu stark übersteigen, um ein schlagartiges Verdampfen des Lösungsmittels in den Poren zu vermeiden, da dies zu Schädigungen des Katalysators führen kann.

Eine bevorzugte Ausführung des Herstellverfahrens besteht darin, dass das erfindungsgemäße Verfahren zur Synthese der primären Amine bei kontinuierlicher Durch-
15 führung bei der Regeneration des erfindungsgemäß verwendeten Katalysators nicht unterbrochen werden muss, um so den Verfahrensdurchsatz zu steigern. Dies kann durch die Verwendung von mindestens zwei parallel verschalteten Reaktoren erreicht werden, die wechselweise betrieben werden können.

20 Die Katalysatorregeneration kann derart durchgeführt werden, dass mindestens einer der parallel geschalteten Reaktoren aus der jeweiligen Reaktionsstufe abgekoppelt wird und der in diesem Reaktor enthaltene Katalysator regeneriert wird, wobei im Laufe des kontinuierlichen Verfahrens in jeder Stufe immer mindestens ein Reaktor zur Um-
25 setzung der Edukte zur Verfügung steht.

Beispiele

Für die folgenden Umsetzungen wurde ein amorpher Silica-Alumina-Katalysator, in Form von 1,0 bis 1,6 mm Splitt, mit einem molaren Verhältnis Al/Si = 25 eingesetzt, der
30 zudem 0,04 Gew.-% Fe, 0,32 Gew.-% K und 0,09 Gew.-% Ti enthielt. Über Quecksilberporosimetrie (DIN 66134) wurde ein Porenvolumen von 0,56 ml/g und ein mittlerer Porendurchmesser von 0,01 µm bestimmt. Die BET-Oberfläche (DIN 66131) betrug 210 m²/g.

35 1)

Die Umsetzungen erfolgten in einem Rührautoklaven, wobei Alkohol und Katalysator vorgelegt wurden und anschließend Ammoniak aufgepresst wurde. Die Reaktionsmischung wurde unter Eigendruck auf die gewünschte Temperatur erhitzt und nach 12 h Reaktionszeit abgekühlt und auf Atmosphärendruck entspannt. Der Autoklaveninhalt
40 wurde in Methanol aufgenommen und in einem Gaschromatographen analysiert. Die Angabe der Zusammensetzung des Austrags erfolgt in FID-Flächen%.

Reaktionsbedingungen

Versuch	R-OH	m(R-OH)	m(NH ₃)	m(Kat.)	T	p
1	tert.-BuOH	24 g	51 g	4 g	325 °C	390 bar
2	Adamantanol	25 g	62 g	20 g	329 °C	450 bar

Analyse Reaktionsaustrag FID-Flächen%

Versuch	R-OH	R-NH ₂
1 (R = tert.-Butyl)	86,3 %	12,0 %
2 (R = 1-Adamantyl)	79,2 %	20,4 %

5

2)

In einem Rohrreaktor (6 mm Innendurchmesser) wurden unter isothermen Bedingungen bei Temperaturen von 240-290 °C und Drücken von 35-100 bar Gemische aus Ammoniak und t-BuOH im molaren Verhältnis von 3-10 : 1 umgesetzt.

10

Genauere Reaktionsbedingungen, erreichte t-BuOH-Umsätze und t-Butylamin-Selektivitäten sind in nachfolgender Tabelle zusammengefasst.

Kat.-Menge	g	10	10	10	10	10	10
nNH ₃ : nC ₄	mol : mol	10	3	10	10	10	10
t-BuOH-Dosierung	g/h	6	6	6	3	6	6
NH ₃ -Dosierung	g/h	14	4	14	7	14	14
Kat.-Belastung	g C ₄ / g Kat./h	0,6	0,6	0,6	0,3	0,6	0,6
p	bar	100	100	100	100	100	35
T	°C	260	260	240	260	290	260
Umsatz t-BuOH	%	20	25	12	25	30	40
Selektivität t-BuNH ₂	%	98	70	99	90	70	70

15 Die Ergebnisse verdeutlichen, dass man mit t-BuOH im geraden Durchgang höhere Umsätze fahren kann als bei iso-Buten/NH₃ – Umsetzungen an einem Zeolith-Katalysator. Zudem benötigt man keine Hochdruckanlagen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines primärenamins mit tertiärem α -C-Atom durch Umsetzung eines tertiären Alkohols mit Ammoniak in Gegenwart eines heterogen-Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in Gegenwart eines nicht-mikroporösen nicht-zeolithischen Alumosilikats als Katalysator durchführt, wobei das Alumosilikat ein molares Al/Si-Verhältnis im Bereich von 0,1 bis 30 aufweist.
5
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung eines primärenamins der Formel $RR'R''C-NH_2$ durch Umsetzung eines tertiären Alkohols der Formel $RR'R''C-OH$, wobei R, R' und R'' organische Reste mit jeweils mindestens einem Kohlenstoffatom darstellen.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als tertiärer Alkohol 2-Methyl-2-propanol, 2-Methyl-2-butanol oder 1-Adamantanol eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
20 dass der Katalysator ein molares Al/Si-Verhältnis im Bereich von 1 bis 25 aufweist.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
25 dass das Volumen der Poren des Katalysators größer als 0,3 ml/g beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Volumen der Poren des Katalysators im Bereich von 0,4 bis 1,5 ml/g liegt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
30 dass der Katalysator eine BET-Oberfläche von $\geq 50 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator eine BET-Oberfläche im Bereich von 100 bis 250 m^2/g aufweist.
- 35 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator neben Aluminium und Silicium auch im Bereich von 0,01 bis 1,75 Gew.-% Natrium, 0,01 bis 1,75 Gew.-% Kalium, 0,01 bis 0,35 Gew.-% Titan und/oder 0,01 bis 0,35 Gew.-% Eisen, jeweils in ionischer Form und jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, enthält.
- 40 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator kein Phosphor enthält.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator als Formkörper eingesetzt wird, mit einem Länge zu Durchmesser – Verhältnis von $\geq 0,5$.
- 5
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator als Formkörper eingesetzt wird, mit einer Schneidhärte von ≥ 10 Newton (N).
- 10
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass für die Herstellung des Katalysators Kaolin als Siliciumquelle verwendet wird.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminiumoxid im Katalysator als $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vorliegt.
- 15
15. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass als Vorstufe für das $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ im Katalysator Aluminiumhydroxid und/oder Aluminiumoxid/-hydroxid (Böhmit oder Pseudoböhmit) verwendet wird.
- 20
16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung des Katalysators einen Extrusionsschritt oder einen Tabletierschritt beinhaltet.
- 25
17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung des Katalysators einen Calcinierschritt beinhaltet.
18. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass der Calcinierschritt bei einer Temperatur im Bereich von 350 bis 750 °C und einer Dauer im Bereich von 1 bis 24 h durchgeführt wird.
- 30
19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Edukte Ammoniak und tertiärer Alkohol im molaren Verhältnis Ammoniak zu tertiärem Alkohol im Bereich von 0,6 bis 12 eingesetzt werden.
- 35
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Edukte Ammoniak und tertiärer Alkohol im molaren Verhältnis Ammoniak zu tertiärem Alkohol im Bereich von 1 bis 3 eingesetzt werden.

21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 220 bis 500 °C durchgeführt wird.
- 5 22. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einem Absolutdruck im Bereich von 5 bis 400 bar durchgeführt wird.
- 10 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einem Absolutdruck im Bereich von 10 bis 250 bar durchgeführt wird.
- 15 24. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatorbelastung im Bereich von 0,1 bis 2,0 kg(tertiärer Alkohol) • kg(Katalysator)⁻¹ • h⁻¹ liegt.
- 20 25. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine Regenerierung des eingesetzten Katalysators durch gezieltes Abbrennen der für die Deaktivierung verantwortlichen Beläge erfolgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2008/063787

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C07C209/16 C07C211/07

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 199226 Thomson Scientific, London, GB; AN 1992-212009 XP002515316 & JP 04 139156 A (MITSUI TOATSU CHEM INC) 13 May 1992 (1992-05-13) cited in the application abstract	1-25
A	US 3 384 667 A (HAMILTON LYLE A) 21 May 1968 (1968-05-21) cited in the application claims 1-8	1-25
A	US 5 780 680 A (ELLER KARSTEN [DE] ET AL) 14 July 1998 (1998-07-14) claims 1,11	1-25
	-/--	

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 16 Februar 2009	Date of mailing of the international search report 27/02/2009
--	--

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/063787

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>SRINIVAS N ET AL: "Shape-Selective Synthesis of Collidines over Modified Zeolites" JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 208, no. 2, 10 June 2002 (2002-06-10), pages 332-338, XP004465785 ISSN: 0021-9517 page 337, left-hand column, line 10 - line 20; table 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2008/063787
--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 4139156	A	13-05-1992 JP 2873068 B2	24-03-1999
US 3384667	A	21-05-1968 NONE	
US 5780680	A	14-07-1998 CZ 9701184 A3 DE 19615482 A1 EP 0802176 A1 JP 10072409 A SK 48997 A3	18-03-1998 23-10-1997 22-10-1997 17-03-1998 06-05-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/063787

<p>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07C209/16 C07C211/07</p>		
<p>Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC.</p>		
<p>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</p>		
<p>Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07C</p>		
<p>Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen</p>		
<p>Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data</p>		
<p>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</p>		
<p>Kategorie*</p>	<p>Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile</p>	<p>Betr. Anspruch Nr.</p>
X	<p>DATABASE WPI Week 199226 Thomson Scientific, London, GB; AN 1992-212009 XP002515316 & JP 04 139156 A (MITSUI TOATSU CHEM INC) 13. Mai 1992 (1992-05-13) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung</p>	1-25
A	<p>US 3 384 667 A (HAMILTON LYLE A) 21. Mai 1968 (1968-05-21) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-8</p>	1-25
A	<p>US 5 780 680 A (ELLER KARSTEN [DE] ET AL) 14. Juli 1998 (1998-07-14) Ansprüche 1,11</p>	1-25
	<p>----- -/--</p>	
<p><input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie</p>		
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*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)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*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</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*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 nahelegend ist</p> <p>*&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
<p>Datum des Abschlusses der internationalen Recherche</p> <p style="text-align: center;">16. Februar 2009</p>		<p>Absendedatum des internationalen Recherchenberichts</p> <p style="text-align: center;">27/02/2009</p>
<p>Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde</p> <p style="text-align: center;">Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016</p>		<p>Bevollmächtigter Bediensteter</p> <p style="text-align: center;">Voyiazoglou, D</p>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/063787

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>SRINIVAS N ET AL: "Shape-Selective Synthesis of Collidines over Modified Zeolites" JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, Bd. 208, Nr. 2, 10. Juni 2002 (2002-06-10), Seiten 332-338, XP004465785 ISSN: 0021-9517 Seite 337, linke Spalte, Zeile 10 - Zeile 20; Tabelle 1</p>	1-25

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/063787

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 4139156	A	13-05-1992	JP 2873068 B2	24-03-1999
US 3384667	A	21-05-1968	KEINE	
US 5780680	A	14-07-1998	CZ 9701184 A3	18-03-1998
			DE 19615482 A1	23-10-1997
			EP 0802176 A1	22-10-1997
			JP 10072409 A	17-03-1998
			SK 48997 A3	06-05-1998