

(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
2. Juli 2009 (02.07.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/080507 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
B01J 23/835 (2006.01) *C07C 213/02* (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01) *C07D 295/023* (2006.01)
B01J 37/18 (2006.01) *C07C 209/16* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/067183
- (22) Internationales Anmeldedatum:
10. Dezember 2008 (10.12.2008)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
07150408.8 21. Dezember 2007 (21.12.2007) 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): KUBANEK, Petr [DE/DE]; Gontardstr. 31, 68163 Mannheim (DE). MÄGERLEIN, Wolfgang [DE/DE]; Friedrich-Karl-Strasse 2, 68165 Mannheim (DE). SCHWAB, Ekkehard [DE/DE]; Berwartsteinstr.4, 67434 Neustadt (DE). MELDER, Johann-Peter [DE/DE]; Fichtenstr. 2, 67459 Böhl-Iggelheim (DE). JULIUS, Manfred [DE/DE]; Albert-Einstein-Allee 13A, 67117 Limburgerhof (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

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AN AMINE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES AMINS

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing an amine by reacting a primary or secondary alcohol, aldehyde and/or ketone with hydrogen and a nitrogen compound, selected from the group including ammonia, primary and secondary amines, in the presence of a zirconium dioxide-containing, copper-containing and nickel-containing catalyst, the catalytically active mass of the catalyst prior to its reduction with hydrogen containing oxygen-containing compounds of zirconium, copper, nickel and tin and 0.5 to 8.0% by weight of oxygen-containing compounds of cobalt, calculated as CoO. The invention also relates to catalysts of the above type.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung eines Amins durch Umsetzung eines primären oder sekundären Alkohols, Aldehyds und/oder Ketons mit Wasserstoff und einer Stickstoffverbindung, ausgewählt aus der Gruppe Ammoniak, primäre und sekundäre Amine, in Gegenwart eines Zirkoniumdioxid-, kupfer- und nickelhaltigen Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators vor dessen Reduktion mit Wasserstoff sauerstoffhaltige Verbindungen des Zirkoniums, Kupfers, Nickels und Zinns und im Bereich von 0,5 bis 8,0 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als CoO, enthält, sowie Katalysatoren wie oben definiert.

WO 2009/080507 A1

Verfahren zur Herstellung eines Amins

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft zirkoniumdioxid-, kupfer- und nickelhaltige Katalysatoren und ein Verfahren zur Herstellung eines Amins durch Umsetzung eines primären oder sekundären Alkohols, Aldehyds und/oder Ketons mit Wasserstoff und einer Stickstoffverbindung, ausgewählt aus der Gruppe Ammoniak, primäre und sekundäre Amine, in Gegenwart eines zirkoniumdioxid-, kupfer- und nickelhaltigen Katalysators.
- 10 Die Verfahrensprodukte finden u.a. Verwendung als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Kraftstoffadditiven (US 3,275,554 A; DE 21 25 039 A und DE 36 11 230 A), Tensiden, Arznei- und Pflanzenschutzmitteln, Härtern für Epoxyharze, Katalysatoren für Polyurethane, Zwischenprodukte zur Herstellung quaternärer Ammoniumverbindungen, Weichmachern, Korrosionsinhibitoren, Kunstharzen, Ionenaustauschern, Textilhilfsmitteln, Farbstoffen, Vulkanisationsbeschleunigern und/oder Emulgatoren.
- 15 WO 06/069673 A1 (BASF AG) betrifft ein Verfahren zur Direktaminierung von Kohlenwasserstoffen (z.B. Benzol), Katalysatoren die bei der Direktaminierung eingesetzt werden sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Katalysatoren. In den Katalysatoren sind folgende Metalle oder Metallkombinationen bevorzugt: Ni, Co, Mn, Fe, Ru, Ag und/oder Cu (vgl. Seite 4, Zeilen 10-14).
- 20 Aus der EP 382 049 A1 (BASF AG) sind Katalysatoren, die sauerstoffhaltige Zirkonium-, Kupfer-, Kobalt- und Nickelverbindungen enthalten, und Verfahren zur hydrierenden Aminierung von Alkoholen bekannt. Der bevorzugte Zirkoniumoxidgehalt dieser Katalysatoren beträgt 70 bis 80 Gew.-% (loc. cit.: Seite 2, letzter Absatz; Seite 3, 3. Absatz; Beispiele). Diese Katalysatoren zeichnen sich zwar durch eine gute Aktivität und Selektivität aus, zeigen allerdings verbesserungswürdige Standzeiten.
- 25 EP 963 975 A1 und EP 1 106 600 A2 (beide BASF AG) beschreiben Verfahren zur Herstellung von Aminen aus Alkoholen bzw. Aldehyden oder Ketonen und Stickstoffverbindungen unter Verwendung eines Katalysators, dessen katalytisch aktive Masse 22-40 Gew.-% (bzw. 22-45 Gew.-%) sauerstoffhaltige Verbindungen des Zirkoniums, 1-30 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers und jeweils 15-50 Gew.-% (bzw. 5-50 Gew.-%) sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels und Kobalts enthält. Auch WO 03/076386 A und EP 1 431 271 A1 (beide BASF AG) lehren Katalysatoren des o.g. Typs für Aminierungen.
- 30 EP 963 975 A1 und EP 1 106 600 A2 (beide BASF AG) beschreiben Verfahren zur Herstellung von Aminen aus Alkoholen bzw. Aldehyden oder Ketonen und Stickstoffverbindungen unter Verwendung eines Katalysators, dessen katalytisch aktive Masse 22-40 Gew.-% (bzw. 22-45 Gew.-%) sauerstoffhaltige Verbindungen des Zirkoniums, 1-30 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers und jeweils 15-50 Gew.-% (bzw. 5-50 Gew.-%) sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels und Kobalts enthält. Auch WO 03/076386 A und EP 1 431 271 A1 (beide BASF AG) lehren Katalysatoren des o.g. Typs für Aminierungen.
- 35 EP 963 975 A1 und EP 1 106 600 A2 (beide BASF AG) beschreiben Verfahren zur Herstellung von Aminen aus Alkoholen bzw. Aldehyden oder Ketonen und Stickstoffverbindungen unter Verwendung eines Katalysators, dessen katalytisch aktive Masse 22-40 Gew.-% (bzw. 22-45 Gew.-%) sauerstoffhaltige Verbindungen des Zirkoniums, 1-30 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers und jeweils 15-50 Gew.-% (bzw. 5-50 Gew.-%) sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels und Kobalts enthält. Auch WO 03/076386 A und EP 1 431 271 A1 (beide BASF AG) lehren Katalysatoren des o.g. Typs für Aminierungen.
- 40 WO 03/051508 A1 (Huntsman Petrochemical Corp.) betrifft Verfahren zur Aminierung von Alkoholen unter Verwendung von spezifischen Cu/Ni/Zr/Sn – haltigen Katalysatoren, die in einer weiteren Ausgestaltung Cr statt Zr enthalten (siehe Seite 4, Zeilen 10-16). Die in dieser WO-Anmeldung beschriebenen Katalysatoren enthalten kein Kobalt.

WO 2007/036496 A (BASF AG) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Amino-
diglykol (ADG) und Morpholin durch Umsetzung von Diethylenglykol (DEG) mit Ammo-
niak in Gegenwart eines Übergangsmetall-Heterogenkatalysators, wobei die katalytisch
5 aktive Masse des Katalysators vor der Behandlung mit Wasserstoff sauerstoffhaltige
Verbindungen des Aluminiums und/oder Zirkoniums, Kupfers, Nickels und Kobalts ent-
hält und der Katalysatorformkörper spezifische Dimensionen aufweist.

Fünf Patentanmeldungen mit Anmeldetag 14.07.06 (alle BASF AG), Aktenzeichen EP
10 06117249.0, 06117251.6, 06117253.2, 06117259.9 und 06117243.3, (WO
2008/006750 A, WO 2008/006748 A, WO 2008/006752 A, WO 2008/006749 A, WO
2008/006754 A) betreffen bestimmte dotierte, zirkoniumdioxid-, kupfer- und nickelhalti-
ge Katalysatoren und ihre Verwendung in Verfahren zur Herstellung eines Amins durch
15 Umsetzung eines primären oder sekundären Alkohols, Aldehyds und/oder Ketons mit
Wasserstoff und Ammoniak, einem primären oder sekundären Amin.
Die in den Anmeldungen mit den Aktenzeichen 06117249.0, 06117251.6, 06117253.2
beschriebenen Katalysatoren enthalten 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 16 bis 35 Gew.-%
Co.

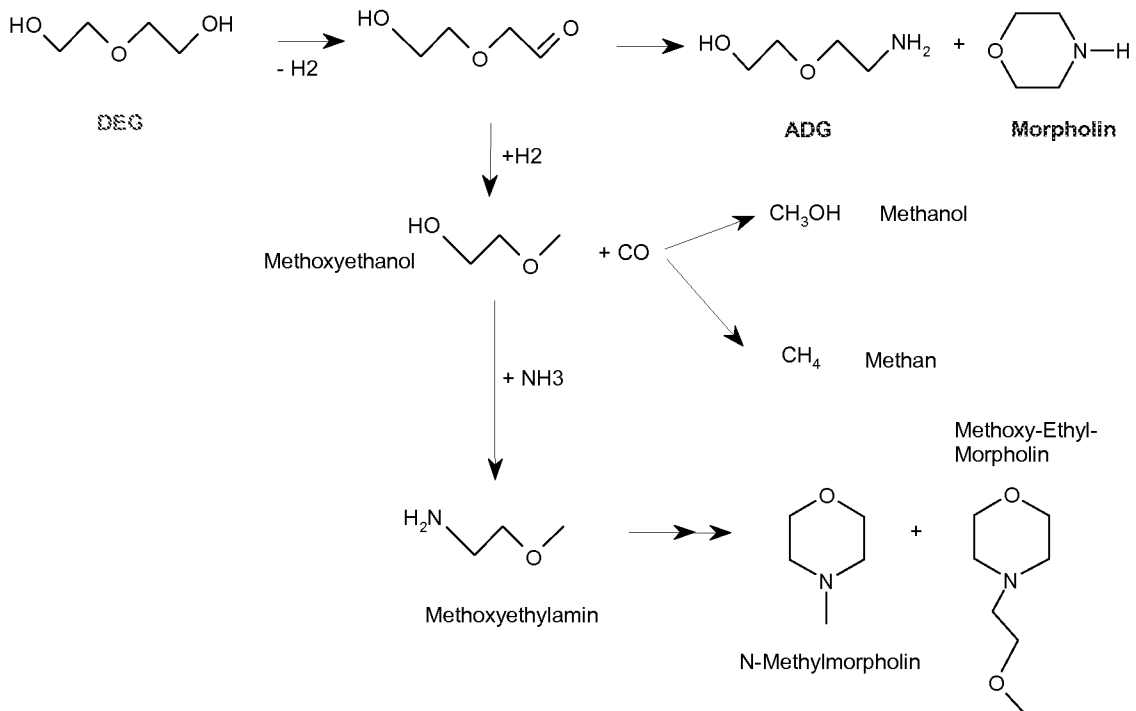
20 Sechs parallele europäische Patentanmeldungen mit gleichem Anmeldetag (alle BASF
AG) betreffen bestimmte zirkoniumdioxid- und nickelhaltige Katalysatoren und ihre
Verwendung in Verfahren zur Herstellung eines Amins durch Umsetzung eines primä-
ren oder sekundären Alkohols, Aldehyds und/oder Ketons mit Wasserstoff und Ammo-
niak, einem primären oder sekundären Amin.

25 Beim Einsatz der sehr aktiven Katalysatoren des Stands der Technik, insbesondere
auch der Katalysatoren gemäß EP 963 975 A1 und EP 1 106 600 A2 (s.o.), kann es
bei den Edukten (Alkohole, Aldehyde, Ketone) bei erhöhter Temperatur verstärkt zur
Decarbonylierung der (gegebenenfalls intermediär entstandenen) Carbonylfunktion
30 kommen. Die Bildung von Methan durch Hydrierung von Kohlenmonoxid (CO) führt
aufgrund der großen freiwerdenden Hydrierwärme zu einer ‚Durchgehefahr‘, d.h. ei-
nem unkontrollierten Temperaturanstieg im Reaktor. Wird CO durch Amine abgefan-
gen, kommt es zur Bildung von Methylgruppen-haltigen Nebenkomponenten.

35 Bei der Aminierung von Diethylenglykol (DEG) kommt es beispielsweise verstärkt zur
Bildung von unerwünschtem Methoxyethanol bzw. Methoxyethylamin. Das Methoxye-
thanol ist giftig, kann aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften aus Morpholin nur
schlecht abgetrennt werden und kann damit zu Problemen hinsichtlich Spezifikation
und Produktqualität führen.

40 Beim Beispiel der Aminierung von Diethylenglykol (DEG) wird die „Decarbonylierung“
insbesondere als die Summe von unerwünschten Komponenten (Methanol, Methoxye-

thanol, Methoxyethylamin, N-Methylmorpholin und Methoxy-Ethyl-Morpholin) betrachten, die gemäß dem Reaktionsnetzwerk aus DEG über Methoxyethanol entstehen:



5

Als Reaktionsmechanismus der Aminierung von primären oder sekundären Alkoholen wird angenommen, dass der Alkohol zunächst an einem Metallzentrum zum entsprechenden Aldehyd dehydriert wird. Hierbei kommt dem Kupfer oder auch Nickel als Dehydrierkomponente vermutlich besondere Bedeutung zu. Werden Aldehyde zur Aminierung eingesetzt, entfällt dieser Schritt.

10

Der gebildete bzw. eingesetzte Aldehyd kann durch Reaktion mit Ammoniak oder primärem oder sekundärem Amin unter Wasserabspaltung und anschließender Hydrierung aminiert werden. Diese Kondensation des Aldehyds mit der o.g. Stickstoffverbindung wird vermutlich durch saure Zentren des Katalysators katalysiert. In einer unerwünschten Nebenreaktion kann der Aldehyd aber auch decarbonyliert werden, d.h. dass die Aldehydfunktion als CO abgespalten wird. Die Decarbonylierung bzw. Methanisierung findet vermutlich an einem metallischen Zentrum statt. Das CO wird an dem Hydrierkatalysator zu Methan hydriert, so dass die Methanbildung das Ausmaß der Decarbonylierung anzeigt. Durch die Decarbonylierung entstehen die oben erwähnten unerwünschten Nebenprodukte wie z.B. im o.g. Fall Methoxyethanol und/oder Methoxyethylamin.

15

Es handelt sich bei der erwünschten Kondensation des Aldehyds mit Ammoniak oder primärem oder sekundärem Amin und bei der unerwünschten Decarbonylierung des Aldehyds um Parallelreaktionen, von denen die erwünschte Kondensation vermutlich

20

25

säurekatalysiert ist, während die unerwünschte Decarbonylierung durch metallische Zentren katalysiert ist.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, die Wirtschaftlichkeit bisheriger
5 Verfahren zur hydrierenden Aminierung von Aldehyden oder Ketonen und der Aminie-
rung von Alkoholen zu verbessern und einem Nachteil oder mehreren Nachteilen des
Stands der Technik, insbesondere den o.g. Nachteilen, abzuhelpen. Es sollten Kataly-
satoren gefunden werden, die technisch in einfacher Weise herzustellen sind und die
es erlauben, die o.g. Aminierungen mit hohem Umsatz, hoher Ausbeute, Raum-Zeit-
10 Ausbeuten (RZA), Selektivität, Katalysatorstandzeit bei gleichzeitig hoher mechani-
scher Stabilität des Katalysatorformkörpers und geringer ‚Durchgehgefahr‘, durchzu-
führen. Die Katalysatoren sollen demnach eine hohe Aktivität und unter den Reak-
tionsbedingungen eine hohe chemische und mechanische Stabilität aufweisen. Dar-
über hinaus sollte der Einsatz der Katalysatoren in entsprechenden Aminierungsver-
15 fahren, in denen aufgrund der chemischen Struktur der Edukte lineare und zyklische
Verfahrensprodukte resultieren können, mit verbesserter Selektivität zu dem/den linea-
ren Verfahrensprodukt/en führen.

[Raum-Zeit-Ausbeuten werden angegeben in ‚Produktmenge / (Katalysatorvolumen •
20 Zeit)‘ (kg/(l_{kat} • h)) und/oder ‚Produktmenge / (Reaktorvolumen • Zeit)‘ (kg/(l_{Reaktor} • h)].

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung eines Amins durch Umsetzung eines
primären oder sekundären Alkohols, Aldehyds und/oder Ketons mit Wasserstoff und
einer Stickstoffverbindung, ausgewählt aus der Gruppe Ammoniak, primäre und se-
25 kundäre Amine, in Gegenwart eines zirkoniumdioxid-, kupfer- und nickelhaltigen Kata-
lysatoren gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass die katalytisch aktive
Masse des Katalysators vor dessen Reduktion mit Wasserstoff sauerstoffhaltige Ver-
bindungen des Zirkoniums, Kupfers, Nickels und Zinns und im Bereich von 0,5 bis 8,0
Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 0,6 bis 7,5 Gew.-%, besonders bevorzugt im Be-
30 reich von 0,7 bis 4,5 Gew.-%, weiter besonders bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 4,5
Gew.-%, weiter besonders bevorzugt im Bereich von 1,7 bis 4,3 Gew.-%, weiter be-
sonders bevorzugt im Bereich von 2,0 bis 4,0 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen
des Kobalts, berechnet als CoO, enthält.

Darüber hinaus wurden Katalysatoren gefunden, deren katalytisch aktive Masse vor
deren Reduktion mit Wasserstoff sauerstoffhaltige Verbindungen des Zirkoniums, Kup-
fers, Nickels und Zinns und im Bereich von 0,5 bis 8,0 Gew.-%, bevorzugt im Bereich
von 0,6 bis 7,5 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,7 bis 4,5 Gew.-%, wei-
35 ter besonders bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 4,5 Gew.-%, weiter besonders bevor-
zugt im Bereich von 1,7 bis 4,3 Gew.-%, weiter besonders bevorzugt im Bereich von
40 2,0 bis 4,0 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als CoO,
enthalten.

Insbesondere wurden Katalysatoren, deren katalytisch aktive Masse vor deren Reduktion mit Wasserstoff im Bereich von
15 bis 80 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Zirkoniums, berechnet als ZrO_2 ,
5 1 bis 20 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO ,
15 bis 55 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO , und
0,5 bis 8,0 Gew.-%, bevorzugt 0,6 bis 7,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,7 bis 4,5
Gew.-%, weiter besonders bevorzugt 1,5 bis 4,5 Gew.-%, weiter besonders bevorzugt
1,7 bis 4,3 Gew.-%, weiter besonders bevorzugt 2,0 bis 4,0 Gew.-%, sauerstoffhaltige
10 Verbindungen des Kobalts, berechnet als CoO , und
0,2 bis 10 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Zinns, berechnet als SnO , ent-
hält,
und ihre Verwendung im o.g. Aminierungsverfahren, insbesondere im Verfahren zur
Umsetzung von DEG mit Ammoniak, gefunden.

15

Alle Angaben zur Zusammensetzung der katalytisch aktiven Masse der erfindungsgemäßen und im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatoren beziehen sich auf die katalytisch aktive Masse vor deren Reduktion mit Wasserstoff.

20 Erfindungsgemäß wurde erkannt, dass die Aktivität des Katalysators zur Aminierung
von primären oder sekundären Alkoholen, Aldehyden und/oder Ketonen in Gegenwart
von H_2 , z.B. die Aminierung von Diethylenglykol (DEG) mit Ammoniak zu Aminodiglykol
und Morpholin, durch den spezifischen Gehalt der Zirkonium-Kupfer-Nickel-
Katalysatoren an Kobalt und den zusätzlichen Gehalt an Sn, im wesentlichen zumin-
25 dest gleich bleibt, gleichzeitig aber das Ausmaß der unerwünschten Decarbonylie-
rungsreaktion abnimmt und damit die Selektivität der Aminierungsreaktion zunimmt.

Das Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Bevorzugt
ist eine kontinuierliche Fahrweise.

30

Für die Synthese in der Gasphase werden die Edukte gezielt, bevorzugt in einem
Kreisgasstrom, verdampft und gasförmig dem Reaktor zugeführt. Geeignete Amine für
eine Gasphasensynthese sind Amine, die aufgrund ihrer Siedepunkte und der Siede-
punkte ihrer Edukte verfahrenstechnisch im Rahmen der Prozessparameter in der
35 Gasphase gehalten werden können. Das Kreisgas dient zum einen der Verdampfung
der Edukte und zum anderen als Reaktionspartner für die Aminierung.

In der Kreisgasfahrweise werden die Ausgangsstoffe (Alkohol, Aldehyd und/oder Ke-
ton, Wasserstoff und die Stickstoffverbindung) in einem Kreisgasstrom verdampft und
40 gasförmig dem Reaktor zugeführt.

Die Edukte (Alkohol, Aldehyd und/oder Keton, die Stickstoffverbindung) können auch als wässrige Lösungen verdampft und mit dem Kreisgasstrom auf das Katalysatorbett geleitet werden.

- 5 Bevorzugte Reaktoren sind Rohrreaktoren. Beispiele für geeignete Reaktoren mit Kreisgasstrom finden sich in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Ed., Vol. B 4, Seiten 199-238, „Fixed-Bed Reactors“.

- 10 Alternativ erfolgt die Umsetzung vorteilhaft in einem Rohrbündelreaktor oder in einer Monostranganlage.

- 15 Bei einer Monostranganlage kann der Rohrreaktor, in dem die Umsetzung erfolgt, aus einer Hintereinanderschaltung mehrerer (z.B. zweier oder dreier) einzelner Rohrreaktoren bestehen. Optional ist hier vorteilhaft eine Zwischeneinspeisung von Feed (enthaltend das Edukt und/oder Ammoniak und/oder H₂) und/oder Kreisgas und/oder Reaktorausstrag aus einem nachgeschalteten Reaktor möglich.

- 20 Die Kreisgasmenge liegt bevorzugt im Bereich von 40 bis 1500 m³ (bei Betriebsdruck) / [m³ Katalysator (Schüttvolumen) • h], insbesondere im Bereich von 100 bis 700 m³ (bei Betriebsdruck) / [m³ Katalysator (Schüttvolumen) • h].

Das Kreisgas enthält bevorzugt mindestens 10, besonders 50 bis 100, ganz besonders 80 bis 100, Vol.% H₂.

- 25 Für die Synthese in der Flüssigphase sind alle Edukte und Produkte geeignet, welche schwer verdampfbar oder thermisch labil sind. In diesen Fällen kommt als weiterer Vorteil hinzu, dass das auf eine Verdampfung und Rekondensation des Amins im Prozess verzichtet werden kann.

- 30 Im erfindungsgemäßen Verfahren werden die Katalysatoren bevorzugt in Form von Katalysatoren eingesetzt, die nur aus katalytisch aktiver Masse und gegebenenfalls einem Verformungshilfsmittel (wie z. B. Graphit oder Stearinsäure), falls der Katalysator als Formkörper eingesetzt wird, bestehen, also keine weiteren katalytisch aktiven Begleitstoffe enthalten.

- 35 In diesem Zusammenhang wird das oxidische Trägermaterial Zirkoniumdioxid (ZrO₂) als zur katalytisch aktiven Masse gehörig gewertet.

- 40 Die Katalysatoren werden dergestalt eingesetzt, dass man die katalytisch aktive, zu Pulver vermahlene Masse in das Reaktionsgefäß einbringt oder, dass man die katalytisch aktive Masse nach Mahlung, Vermischung mit Formhilfsmitteln, Formung und Temperung als Katalysatorformkörper — beispielsweise als Tabletten, Kugeln, Ringe, Extrudate (z. B. Stränge) — im Reaktor anordnet.

Die Konzentrationsangaben (in Gew.-%) der Komponenten des Katalysators beziehen sich jeweils — falls nicht anders angegeben — auf die katalytisch aktive Masse des fertigen Katalysators nach dessen letzter Wärmebehandlung und vor dessen Reduktion mit Wasserstoff.

Die katalytisch aktive Masse des Katalysators, nach dessen letzter Wärmebehandlung und vor dessen Reduktion mit Wasserstoff, ist als die Summe der Massen der katalytisch aktiven Bestandteile und der o. g. Katalysatorträgermaterialien definiert und enthält im wesentlichen die folgenden Bestandteile:

Zirkoniumdioxid (ZrO_2), sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, Nickels und Kobalts und sauerstoffhaltige Verbindungen des Zinns.

Die Summe der o. g. Bestandteile der katalytisch aktiven Masse beträgt üblicherweise 70 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 80 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 90 bis 100 Gew.-%, besonders > 95 Gew.-%, ganz besonders > 98 Gew.-%, insbesondere > 99 Gew.-%, z.B. besonders bevorzugt 100 Gew.-%.

Die katalytisch aktive Masse der erfindungsgemäßen und im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren kann weiterhin ein oder mehrere Elemente (Oxidationsstufe 0) oder deren anorganische oder organische Verbindungen, ausgewählt aus den Gruppen I A bis VI A und I B bis VII B und VIII des Periodensystems, enthalten.

Beispiele für solche Elemente bzw. deren Verbindungen sind:

Übergangsmetalle, wie Mn bzw. MnO_2 , W bzw. Wolframoxide, Ta bzw. Tantaloxide, Nb bzw. Nioboxide oder Nioboxalat, V bzw. Vanadiumoxide bzw. Vanadylpyrophosphat; Lanthanide, wie Ce bzw. CeO_2 oder Pr bzw. Pr_2O_3 ; Alkalimetalloxide, wie Na_2O ; Alkalimetallcarbonate, wie Na_2CO_3 ; Erdalkalimetalloxide, wie SrO; Erdalkalimetallcarbonate, wie $MgCO_3$, $CaCO_3$ und $BaCO_3$; Boroxid (B_2O_3).

Bevorzugt enthält die katalytisch aktive Masse der erfindungsgemäßen und im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren kein Rhenium, kein Ruthenium, kein Eisen und/oder kein Zink, jeweils weder in metallischer (Oxidationsstufe 0) noch in einer ionischen, insb. oxidierten, Form.

Bevorzugt enthält die katalytisch aktive Masse der erfindungsgemäßen und im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysatoren kein Silber und/oder Molybdän, jeweils weder in metallischer (Oxidationsstufe 0) noch in einer ionischen, insb. oxidierten, Form.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die katalytisch aktive Masse der erfindungsgemäßen und im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Katalysa-

toren keine weitere katalytisch aktive Komponente, weder in elementarer noch in ionischer Form.

In der besonders bevorzugten Ausführungsform ist die katalytisch aktive Masse nicht mit weiteren Metallen oder Metallverbindungen dotiert.

- 5 Bevorzugt sind jedoch aus der Metallgewinnung von Cu, Co, Ni, Sn herrührende übliche Begleit-Spurenelemente hiervon ausgenommen.

Die katalytisch aktive Masse des Katalysators enthält vor dessen Reduktion mit Wasserstoff im Bereich von 0,5 bis 8,0 Gew.-%, besonders im Bereich von 0,6 bis 7,5
10 Gew.-%, weiter besonders im Bereich von 0,7 bis 4,5 Gew.-%, weiter besonders bevorzugt im Bereich von 1,5 bis 4,5 Gew.-%, weiter besonders bevorzugt im Bereich von 1,7 bis 4,3 Gew.-%, weiter besonders bevorzugt im Bereich von 2,0 bis 4,0 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als CoO.

15 Die katalytisch aktive Masse des Katalysators enthält vor dessen Reduktion mit Wasserstoff weiterhin bevorzugt im Bereich von
15 bis 80 Gew.-%, besonders 30 bis 70 Gew.-%, weiter besonders 35 bis 65 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Zirkoniums, berechnet als ZrO₂,
1 bis 20 Gew.-%, besonders 2 bis 15 Gew.-%, weiter besonders 4 bis 10 Gew.-%,
20 sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO,
15 bis 55 Gew.-%, besonders 20 bis 50 Gew.-%, weiter besonders 25 bis 45 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, und
0,2 bis 10 Gew.-%, besonders 0,5 bis 7 Gew.-%, weiter besonders 1,0 bis 4,5 Gew.-%, sauerstoffhaltige Verbindungen des Zinns, berechnet als SnO.

25 Das Molverhältnis von Nickel zu Kupfer beträgt bevorzugt größer 1, besonders bevorzugt größer 1,2, weiter besonders bevorzugt im Bereich von 1,8 bis 8,5.

Zur Herstellung der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatoren sind
30 verschiedene Verfahren möglich. Sie sind beispielsweise durch Peptisieren pulvriger Mischungen der Hydroxide, Carbonate, Oxide und/oder anderer Salze der Komponenten mit Wasser und nachfolgendes Extrudieren und Tempern (Wärmebehandlung) der so erhaltenen Masse erhältlich.

35 Bevorzugt werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren Fällungsmethoden angewandt. So können sie beispielsweise durch eine gemeinsame Fällung der Nickel-, Kobalt- und Kupfer- und Sn-Komponenten aus einer diese Elemente enthaltenden, wässrigen Salzlösung mittels Basen in Gegenwart einer Aufschlämmung einer schwerlöslichen, sauerstoffhaltigen Zirkoniumverbindung und anschließendes Waschen, Trocknen und Calcinieren des erhaltenen Präzipitats erhalten werden. Als
40 schwerlösliche, sauerstoffhaltige Zirkoniumverbindungen können beispielsweise Zirkoniumdioxid, Zirkoniumoxidhydrat, Zirkoniumphosphate, -borate und -silikate Verwen-

5 dung finden. Die Aufschlämmungen der schwerlöslichen Zirkoniumverbindungen können durch Suspendieren feinkörniger Pulver dieser Verbindungen in Wasser unter kräftigem Rühren hergestellt werden. Vorteilhaft werden diese Aufschlämmungen durch Ausfällen der schwerlöslichen Zirkoniumverbindungen aus wässrigen Zirkoniumsalzlösungen mittels Basen erhalten.

10 Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Katalysatoren über eine gemeinsame Fällung (Mischfällung) aller ihrer Komponenten hergestellt. Dazu wird zweckmäßigerweise eine die Katalysatorkomponenten enthaltende, wässrige Salzlösung in der Wärme und unter Rühren so lange mit einer wässrigen Base, - beispielsweise Natriumcarbonat, Natriumhydroxid, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydroxid - versetzt, bis die Fällung vollständig ist. Es kann auch mit Alkalimetall-freien Basen wie Ammoniak, Ammoniumcarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumcarbammat, Ammoniumoxalat, Ammoniummalonat, Urotropin, Harnstoff, etc. gearbeitet werden. Die Art der verwendeten
15 Salze ist im allgemeinen nicht kritisch: Da es bei dieser Vorgehensweise vornehmlich auf die Wasserlöslichkeit der Salze ankommt, ist ein Kriterium ihre zur Herstellung dieser verhältnismäßig stark konzentrierten Salzlösungen erforderliche, gute Wasserlöslichkeit. Es wird als selbstverständlich erachtet, dass bei der Auswahl der Salze der einzelnen Komponenten natürlich nur Salze mit solchen Anionen gewählt werden, die
20 nicht zu Störungen führen, sei es, indem sie unerwünschte Fällungen verursachen oder indem sie durch Komplexbildung die Fällung erschweren oder verhindern.

25 Die bei diesen Fällungsreaktionen erhaltenen Niederschläge sind im allgemeinen chemisch uneinheitlich und bestehen u.a. aus Mischungen der Oxide, Oxidhydrate, Hydroxide, Carbonate und unlöslichen und basischen Salze der eingesetzten Metalle. Es kann sich für die Filtrierbarkeit der Niederschläge als günstig erweisen, wenn sie gealtert werden, d.h. wenn man sie noch einige Zeit nach der Fällung, gegebenenfalls in Wärme oder unter Durchleiten von Luft, sich selbst überlässt.

30 Die nach diesen Fällungsverfahren erhaltenen Niederschläge werden zu den erfindungsgemäßen Katalysatoren wie üblich weiterverarbeitet. Zunächst werden die Niederschläge gewaschen. Über die Dauer des Waschvorgangs und über die Temperatur und Menge des Waschwassers kann der Gehalt an Alkalimetall, das durch die als Fällungsmittel eventuell verwendete (Mineral)base zugeführt wurde, beeinflusst werden.
35 Im Allgemeinen wird durch Verlängerung der Waschzeit oder Erhöhung der Temperatur des Waschwassers der Gehalt an Alkalimetall abnehmen. Nach dem Waschen wird das Fällgut im allgemeinen bei 80 bis 200 °C, vorzugsweise bei 100 bis 150 °C, getrocknet und danach calciniert. Die Calcinierung wird im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 300 und 800 °C, vorzugsweise bei 400 bis 600 °C, insbesondere bei 450 bis
40 550 °C ausgeführt.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können auch durch Tränkung von Zirkoniumdioxid (ZrO_2) das beispielsweise in Form von Pulver oder Formkörpern, wie Strängen, Tabletten, Kugeln oder Ringen, vorliegt, hergestellt werden.

- 5 Das Zirkoniumdioxid wird beispielsweise in der amorphen, monoklinen oder tetragonalen Form, bevorzugt in der monoklinen Form eingesetzt.

Die Herstellung von Formkörpern kann nach den üblichen Verfahren erfolgen.

- 10 Die Tränkung erfolgt ebenfalls nach den üblichen Verfahren, wie z. B. in A. B. Stiles, Catalyst Manufacture - Laboratory and Commercial Preparations, Marcel Dekker, New York (1983) beschrieben, durch Aufbringung einer jeweils entsprechenden Metallsalzlösung in einer oder mehreren Tränkstufen, wobei als Metallsalze z. B. entsprechende Nitrate, Acetate oder Chloride verwendet werden. Die Masse wird im Anschluss an die
- 15 Tränkung getrocknet und optional kalziniert.

- Die Tränkung kann nach der sogenannten "incipient wetness"-Methode erfolgen, bei der das Zirkoniumdioxid entsprechend seiner Wasseraufnahmekapazität maximal bis zur Sättigung mit der Tränklösung befeuchtet wird. Die Tränkung kann aber auch in
- 20 überstehender Lösung erfolgen.

- Bei mehrstufigen Tränkverfahren ist es zweckmäßig, zwischen einzelnen Tränkschritten zu trocknen und optional zu kalzinieren. Die mehrstufige Tränkung ist vorteilhaft besonders dann anzuwenden, wenn das Zirkoniumdioxid mit einer größeren Metall-
- 25 menge beaufschlagt werden soll.

- Zur Aufbringung der Metallkomponenten auf das Zirkoniumdioxid kann die Tränkung gleichzeitig mit allen Metallsalzen oder in beliebiger Reihenfolge der einzelnen Metallsalze nacheinander erfolgen.

- 30 Anschließend werden die durch Tränkung hergestellten Katalysatoren getrocknet und bevorzugt auch calciniert, z.B. bei den bereits oben angegebenen Calciniertemperaturbereichen.

- 35 Nach der Calcinierung wird der Katalysator zweckmäßigerweise konditioniert, sei es, dass man ihn durch Vermahlen auf eine bestimmte Korngröße einstellt oder dass man ihn nach seiner Vermahlung mit Formhilfsmitteln wie Graphit oder Stearinsäure vermischt, mittels einer Presse zu Formlingen, z. B. Tabletten, verpresst und tempert. Die Tempertemperaturen entsprechen dabei bevorzugt den Temperaturen bei der Calcinierung.
- 40

Die auf diese Weise hergestellten Katalysatoren enthalten die katalytisch aktiven Metalle in Form eines Gemisches ihrer sauerstoffhaltigen Verbindungen, d.h. insbesondere als Oxide und Mischoxide.

- 5 Die z.B. wie oben beschreiben hergestellten Katalysatoren werden als solche gelagert und ggf. gehandelt. Vor ihrem Einsatz als Katalysatoren werden sie üblicherweise vorreduziert. Sie können jedoch auch ohne Vorreduktion eingesetzt werden, wobei sie dann unter den Bedingungen der hydrierenden Aminierung durch den im Reaktor vorhandenen Wasserstoff reduziert werden.

10

Zur Vorreduktion werden die Katalysatoren zunächst bei bevorzugt 150 bis 200 °C über einen Zeitraum von z.B. 12 bis 20 Stunden einer Stickstoff-Wasserstoff-Atmosphäre ausgesetzt und anschließend noch bis zu ca. 24 Stunden bei bevorzugt 200 bis 400 °C in einer Wasserstoffatmosphäre behandelt. Bei dieser Vorreduktion wird ein

- 15 Teil der in den Katalysatoren vorliegenden sauerstoffhaltigen Metallverbindungen zu den entsprechenden Metallen reduziert, so dass diese gemeinsam mit den verschiedenartigen Sauerstoffverbindungen in der aktiven Form des Katalysators vorliegen.

- 20 Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Katalysatoren ist deren mechanische Stabilität, d.h. deren Härte. Die mechanische Stabilität kann durch die Messung der sogenannten Seitendruckfestigkeit bestimmt werden. Hierzu wird der Katalysatorformkörper, z. B. die Katalysatortablette, zwischen zwei parallelen Platten mit zunehmender Kraft belastet, wobei diese Belastung z. B. auf der Mantelseite von Katalysatortabletten erfolgen kann, bis ein Bruch des Katalysatorformkörpers eintritt. Die beim Bruch des Katalysatorformkörpers registrierte Kraft ist die Seitendruckfestigkeit.

- 25 Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt kontinuierlich durchgeführt, wobei der Katalysator bevorzugt als Festbett im Reaktor angeordnet ist. Dabei ist sowohl eine Anströmung des Katalysatorfestbetts von oben als auch von unten möglich. Der Gasstrom wird dabei durch Temperatur, Druck und Menge so eingestellt, dass auch schwerer siedende (hoch siedende) Reaktionsprodukte in der Gasphase verbleiben.

- 30 Das Aminierungsmittel kann bezüglich der zu aminierenden alkoholischen Hydroxylgruppe bzw. Aldehydgruppe bzw. Ketogruppe in stöchiometrischen, unter- oder überstöchiometrischen Mengen eingesetzt werden.

- 35 Bevorzugt wird im Falle der Aminierung von Alkoholen, Aldehyden oder Ketonen mit primären oder sekundären Aminen das Amin in ca. stöchiometrischer Menge oder geringfügig überstöchiometrischer Menge pro Mol zu aminierender alkoholischer Hydroxylgruppe, Aldehydgruppe oder Ketogruppe eingesetzt.

40

Die Aminkomponente (Stickstoffverbindung) wird bevorzugt in der 0,90- bis 100-fachen molaren Menge, insbesondere in der 1,0- bis 10-fachen molaren Menge, jeweils bezogen auf den/das eingesetzte/n Alkohol, Aldehyd und/oder Keton eingesetzt.

- 5 Speziell Ammoniak wird im allgemeinen mit einem 1,5 bis 250-fachen, bevorzugt 2 bis 100-fachen, insbesondere 2 bis 10-fachen molaren Überschuss pro Mol umzusetzender alkoholischer Hydroxylgruppe, Aldehydgruppe oder Ketogruppe eingesetzt. Höhere Überschüsse sowohl an Ammoniak als auch an primären oder sekundären Aminen sind möglich.

10

Bevorzugt wird eine Abgasmenge von 5 bis 800 Normkubikmeter/h, insbesondere 20 bis 300 Normkubikmeter/h, gefahren.

15

Die Aminierung der primären oder sekundären Alkoholgruppen, Aldehydgruppen oder Ketogruppen des Edukts kann in der Flüssigphase oder in der Gasphase durchgeführt werden. Bevorzugt ist das Festbettverfahren in der Gasphase.

20

Beim Arbeiten in der Flüssigphase leitet man die Edukte (Alkohol, Aldehyd oder Keton plus Ammoniak oder Amin) simultan in flüssiger Phase bei Drücken von im allgemeinen 5 bis 30 MPa (50-300 bar), bevorzugt 5 bis 25 MPa, besonders bevorzugt 15 bis 25 MPa, und Temperaturen von im allgemeinen 80 bis 350 °C, besonders 100 bis 300 °C, bevorzugt 120 bis 270 °C, besonders bevorzugt 130 bis 250 °C, insbesondere 170 bis 230 °C, inklusive Wasserstoff über den Katalysator, der sich üblicherweise in einem bevorzugt von außen beheizten Festbettreaktor befindet. Es ist dabei sowohl eine Rieselfahrweise als auch eine Sumpffahrweise möglich. Die Katalysatorbelastung liegt im allgemeinen im Bereich von 0,05 bis 5, bevorzugt 0,1 bis 2, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,6, kg Alkohol, Aldehyd oder Keton pro Liter Katalysator (Schüttvolumen) und Stunde. Gegebenenfalls kann eine Verdünnung der Edukte mit einem geeigneten Lösungsmittel, wie Tetrahydrofuran, Dioxan, N-Methylpyrrolidon oder Ethylenglykoldimethylether, erfolgen.

25

30 Es ist zweckmäßig, die Reaktanden bereits vor der Zuführung in das Reaktionsgefäß zu erwärmen, und zwar bevorzugt auf die Reaktionstemperatur.

30

35

Beim Arbeiten in der Gasphase werden die gasförmigen Edukte (Alkohol, Aldehyd oder Keton plus Ammoniak oder Amin) in einem zur Verdampfung ausreichend groß gewählten Gasstrom, bevorzugt Wasserstoff, bei Drücken von im allgemeinen 0,1 bis 40 MPa (1 bis 400 bar), bevorzugt 0,1 bis 10 MPa, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 MPa, in Gegenwart von Wasserstoff über den Katalysator geleitet. Die Temperaturen für die Aminierung von Alkoholen betragen im allgemeinen 80 bis 350 °C, besonders 100 bis 300 °C, bevorzugt 120 bis 270 °C, besonders bevorzugt 160 bis 250 °C. Die Reaktionstemperaturen bei der hydrierenden Aminierung von Aldehyden und Ketonen betragen im allgemeinen 80 bis 350 °C, besonders 90 bis 300 °C, bevorzugt 100 bis 250 °C. Es ist dabei sowohl

40

eine Anströmung des Katalysatorfestbetts von oben als auch von unten möglich. Den erforderlichen Gasstrom erhält man bevorzugt durch eine Kreisgasfahrweise.

Die Katalysatorbelastung liegt im allgemeinen im Bereich von 0,01 bis 2, bevorzugt 0,05 bis 0,5, kg Alkohol, Aldehyd oder Keton pro Liter Katalysator (Schüttvolumen) und Stunde.

Der Wasserstoff wird der Reaktion im allgemeinen in einer Menge von 5 bis 400 l, bevorzugt in einer Menge von 50 bis 200 l pro Mol Alkohol-, Aldehyd- oder Ketonkomponente zugeführt, wobei die Literangaben jeweils auf Normalbedingungen umgerechnet wurden (S.T.P.).

Die Aminierung von Aldehyden bzw. Ketonen unterscheidet sich in der Durchführung von der Aminierung von Alkoholen dadurch, dass bei der Aminierung von Aldehyden und Ketonen mindestens stöchiometrische Mengen an Wasserstoff vorhanden sein müssen.

Sowohl beim Arbeiten in der Flüssigphase als auch beim Arbeiten in der Gasphase ist die Anwendung höherer Temperaturen und höherer Gesamtdrücke und Katalysatorbelastungen möglich. Der Druck im Reaktionsgefäß, welcher sich aus der Summe der Partialdrücke des Aminierungsmittels, des Alkohols, Aldehyds bzw. Ketons und der gebildeten Reaktionsprodukte sowie ggf. des mitverwendeten Lösungsmittels bei den angegebenen Temperaturen ergibt, wird zweckmäßigerweise durch Aufpressen von Wasserstoff auf den gewünschten Reaktionsdruck erhöht.

Sowohl beim kontinuierlichen Arbeiten in der Flüssigphase als auch beim kontinuierlichen Arbeiten in der Gasphase kann das überschüssige Aminierungsmittel zusammen mit dem Wasserstoff im Kreis geführt werden.

Ist der Katalysator als Festbett angeordnet, kann es für die Selektivität der Reaktion vorteilhaft sein, die Katalysatorformkörper im Reaktor mit inerten Füllkörpern zu vermischen, sie sozusagen zu "verdünnen". Der Anteil der Füllkörper in solchen Katalysatorzubereitungen kann 20 bis 80, besonders 30 bis 60 und insbesondere 40 bis 50 Volumenteile betragen.

Das im Zuge der Umsetzung gebildete Reaktionswasser (jeweils ein Mol pro Mol umgesetzte Alkoholgruppe, Aldehydgruppe bzw. Ketogruppe) wirkt sich im allgemeinen auf den Umsetzungsgrad, die Reaktionsgeschwindigkeit, die Selektivität und die Katalysatorstandzeit nicht störend aus und wird deshalb zweckmäßigerweise erst bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes aus diesem entfernt, z. B. destillativ.

Aus dem Reaktionsaustrag werden, nachdem dieser zweckmäßigerweise entspannt worden ist, der überschüssige Wasserstoff und das gegebenenfalls vorhandene überschüssige Aminierungsmittel entfernt und das erhaltene Reaktionsrohprodukt gereinigt, z.B. durch eine fraktionierende Rektifikation. Geeignete Aufbereitungsverfahren sind

z.B. in EP 1 312 600 A und EP 1 312 599 A (beide BASF AG) beschrieben. Das überschüssige Aminierungsmittel und der Wasserstoff werden vorteilhaft wieder in die Reaktionszone zurückgeführt. Das gleiche gilt für die eventuell nicht vollständig umgesetzte Alkohol-, Aldehyd- bzw. Ketonkomponente.

5

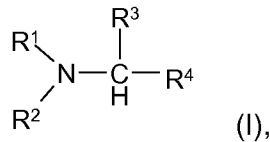
Unumgesetzte Edukte und gegebenenfalls anfallende geeignete Nebenprodukte können wieder in die Synthese zurückgeführt werden. Nicht umgesetzte Edukte können in diskontinuierlicher oder kontinuierlicher Fahrweise nach Kondensation der Produkte im Abscheider in dem Kreisgasstrom erneut über das Katalysatorbett geströmt werden.

10

Aminierungsmittel im erfindungsgemäßen Verfahren sind neben Ammoniak primäre und sekundäre Amine.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar sind z.B. Amine der Formel I

15



in der

20	R ¹ , R ²	Wasserstoff (H), Alkyl, wie C ₁₋₂₀ -Alkyl, Cycloalkyl, wie C ₃₋₁₂ -Cycloalkyl, Alkoxyalkyl, wie C ₂₋₃₀ -Alkoxyalkyl, Dialkylaminoalkyl, wie C ₃₋₃₀ -Dialkylaminoalkyl, Aryl, Aralkyl, wie C ₇₋₂₀ -Aralkyl, und Alkylaryl, wie C ₇₋₂₀ -Alkylaryl, oder gemeinsam -(CH ₂) _r -X-(CH ₂) _k -,
25	R ³ , R ⁴	Wasserstoff (H), Alkyl, wie C ₁₋₂₀ -Alkyl, Cycloalkyl, wie C ₃₋₁₂ -Cycloalkyl, Hydroxyalkyl, wie C ₁₋₂₀ -Hydroxyalkyl, Aminoalkyl, wie C ₁₋₂₀ -Aminoalkyl, Hydroxyalkylaminoalkyl, wie C ₂₋₂₀ -Hydroxyalkylaminoalkyl, Alkoxyalkyl, wie C ₂₋₃₀ -Alkoxyalkyl, Dialkylaminoalkyl, wie C ₃₋₃₀ -Dialkylaminoalkyl, Alkylaminoalkyl, wie C ₂₋₃₀ -Alkylaminoalkyl, R ⁵ -(OCR ⁶ R ⁷ CR ⁸ R ⁹) _n -(OCR ⁶ R ⁷), Aryl, Heteroaryl, Aralkyl, wie C ₇₋₂₀ -Aralkyl, Heteroarylalkyl, wie C ₄₋₂₀ -Heteroarylalkyl, Alkylaryl, wie C ₇₋₂₀ -Alkylaryl, Alkylheteroaryl, wie C ₄₋₂₀ -Alkylheteroaryl, und Y-(CH ₂) _m -NR ⁵ -(CH ₂) _q oder gemeinsam -(CH ₂) _r -X-(CH ₂) _m - oder
30		
35	R ² und R ⁴	gemeinsam -(CH ₂) _r -X-(CH ₂) _m -,

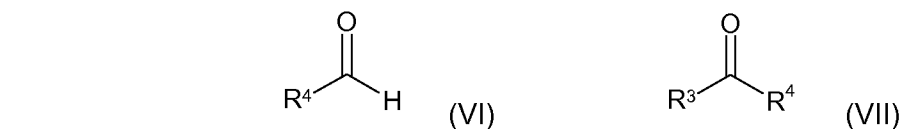
	R ⁵ , R ¹⁰	Wasserstoff (H), Alkyl, wie C ₁₋₄ -Alkyl, Alkylphenyl, wie C ₇₋₄₀ -Alkylphenyl,
5	R ⁶ , R ⁷ , R ⁸ , R ⁹	Wasserstoff (H), Methyl oder Ethyl,
	X	CH ₂ , CHR ⁵ , Sauerstoff (O), Schwefel (S) oder NR ⁵ ,
	Y	N(R ¹⁰) ₂ , Hydroxy, C ₂₋₂₀ -Alkylaminoalkyl oder C ₃₋₂₀ -Dialkylaminoalkyl,
10	n	eine ganze Zahl von 1 bis 30 und
	j, k, l, m, q	eine ganze Zahl von 1 bis 4,

15 bedeuten.

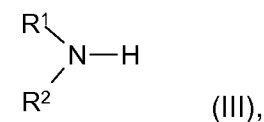
Das erfindungsgemäße Verfahren findet daher bevorzugt zur Herstellung einesamins I Anwendung, indem man einen primären oder sekundären Alkohol der Formel II



und/oder Aldehyd und/oder Keton der Formel VI bzw. VII



mit einer Stickstoffverbindung der Formel III



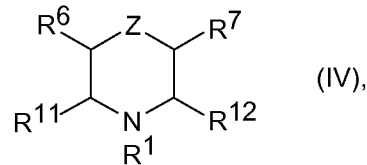
30 wobei R¹, R², R³ und R⁴ die oben genannten Bedeutungen haben, umsetzt.

Bei dem Eduktalkohol kann es sich auch um einen Aminoalkohol handeln, z.B. einem Aminoalkohol gemäß der Formel II.

35 Wie aus den Definitionen für die Reste R² und R⁴ hervorgeht, kann die Umsetzung auch intramolekular in einem entsprechenden Aminoalkohol, Aminoketon oder Aminoaldehyd erfolgen.

Zur Herstellung desamins I wird demnach rein formal ein Wasserstoffatom der Stickstoffverbindung III durch den Rest $R^4(R^3)CH-$ unter Freisetzung von einem Moläquivalent Wasser ersetzt.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren findet auch bevorzugt Anwendung bei der Herstellung eines zyklischen Amins der Formel IV



in der

10

R^{11} und R^{12} Wasserstoff (H), Alkyl, wie C_1- bis C_{20} -Alkyl, Cycloalkyl, wie C_3- bis C_{12} -Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, Aralkyl, wie C_7- bis C_{20} -Aralkyl, und Alkylaryl, wie C_7- bis C_{20} -Alkylaryl,

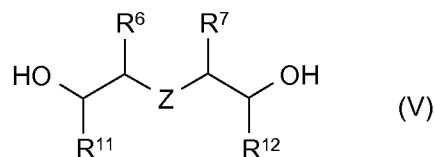
15

Z CH_2 , CHR^5 , Sauerstoff (O), NR^5 oder NCH_2CH_2OH bedeuten und

R^1 , R^6 , R^7 die oben genannten Bedeutungen haben,

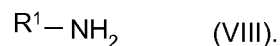
durch Umsetzung eines Alkohols der Formel V

20



mit Ammoniak oder einem primären Amin der Formel VIII

25



Die Substituenten R^1 bis R^{12} , die Variablen X, Y, Z und die Indizes j, k, l, m, n und q in den Verbindungen I, II, III, IV, V, VI und VII haben unabhängig voneinander folgende Bedeutungen:

30

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} :

- Wasserstoff (H),

R^3 , R^4 :

35

- Alkyl, wie C_{1-20} -Alkyl, bevorzugt C_{1-14} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl,

Cyclopentylmethyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, Cyclohexylmethyl, n-Octyl, iso-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Decyl, 2-n-Propyl-n-heptyl, n-Tridecyl, 2-n-Butyl-n-nonyl und 3-n-Butyl-n-nonyl,

- 5 - Hydroxyalkyl, wie C₁₋₂₀-Hydroxyalkyl, bevorzugt C₁₋₈-Hydroxyalkyl, besonders bevorzugt C₁₋₄-Hydroxyalkyl, wie Hydroxymethyl, 1-Hydroxyethyl, 2-Hydroxyethyl, 1-Hydroxy-n-propyl, 2-Hydroxy-n-propyl, 3-Hydroxy-n-propyl und 1-(Hydroxymethyl)ethyl,
- 10 - Aminoalkyl, wie C₁₋₂₀-Aminoalkyl, bevorzugt C₁₋₈-Aminoalkyl, wie Aminomethyl, 2-Aminoethyl, 2-Amino-1,1-dimethylethyl, 2-Amino-n-propyl, 3-Amino-n-propyl, 4-Amino-n-butyl, 5-Amino-n-pentyl, N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethyl und N-(2-Aminoethyl)aminomethyl,
- 15 - Hydroxyalkylaminoalkyl, wie C₂₋₂₀-Hydroxyalkylaminoalkyl, bevorzugt C₃₋₈-Hydroxyalkylaminoalkyl, wie (2-Hydroxyethylamino)methyl, 2-(2-Hydroxyethylamino)ethyl und 3-(2-Hydroxyethylamino)propyl,
- 20 - R⁵-(OCR⁶R⁷CR⁸R⁹)_n-(OCR⁶R⁷), bevorzugt R⁵-(OCHR⁷CHR⁹)_n-(OCR⁶R⁷), besonders bevorzugt R⁵-(OCH₂CHR⁹)_n-(OCR⁶R⁷),
- Alkylaminoalkyl, wie C₂₋₃₀-Alkylaminoalkyl, bevorzugt C₂₋₂₀-Alkylaminoalkyl, besonders bevorzugt C₂₋₈-Alkylaminoalkyl, wie Methylaminomethyl, 2-Methylaminoethyl, Ethylaminomethyl, 2-Ethylaminoethyl und 2-(iso-Propylamino)ethyl, (R⁵)HN-(CH₂)_q,
- 25 - Y-(CH₂)_m-NR⁵-(CH₂)_q,
- Heteroarylalkyl, wie C₄₋₂₀-Heteroarylalkyl, wie Pyrid-2-yl-methyl, Furan-2-yl-methyl, Pyrrol-3-yl-methyl und Imidazol-2-yl-methyl,
- 30 - Alkylheteroaryl, wie C₄₋₂₀-Alkylheteroaryl, wie 2-Methyl-3-pyridinyl, 4,5-Dimethyl-imidazol-2-yl, 3-Methyl-2-furanyl und 5-Methyl-2-pyrazinyl,
- 35 - Heteroaryl, wie 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, Pyrazinyl, Pyrrol-3-yl, Imidazol-2-yl, 2-Furanyl und 3-Furanyl,

R¹, R², R³, R⁴:

- 40 - Cycloalkyl, wie C₃₋₁₂-Cycloalkyl, bevorzugt C₃₋₈-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl, besonders bevorzugt Cyclopentyl und Cyclohexyl,

- 5 - Alkoxyalkyl, wie C₂₋₃₀-Alkoxyalkyl, bevorzugt C₂₋₂₀-Alkoxyalkyl, besonders bevorzugt C₂₋₈-Alkoxyalkyl, wie Methoxymethyl, Ethoxymethyl, n-Propoxymethyl, iso-Propoxymethyl, n-Butoxymethyl, iso-Butoxymethyl, sec.-Butoxymethyl, tert.-Butoxymethyl, 1-Methoxy-ethyl und 2-Methoxyethyl, besonders bevorzugt C₂₋₄-Alkoxyalkyl,
- 10 - Dialkylaminoalkyl, wie C₃₋₃₀-Dialkylaminoalkyl, bevorzugt C₃₋₂₀-Dialkylaminoalkyl, besonders bevorzugt C₃₋₁₀-Dialkylaminoalkyl, wie N,N-Dimethylaminomethyl, (N,N-Dibutylamino)methyl, 2-(N,N-Dimethylamino)ethyl, 2-(N,N-Diethylamino)ethyl, 2-(N,N-Dibutylamino)ethyl, 2-(N,N-Di-n-propylamino)ethyl und 2-(N,N-Di-iso-propylamino)ethyl, 3-(N,N-Dimethylamino)propyl, (R⁵)₂N-(CH₂)_q,
- 15 - Aryl, wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl und 9-Anthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl,
- 20 - Alkylaryl, wie C₇₋₂₀-Alkylaryl, bevorzugt C₇₋₁₂-Alkylphenyl, wie 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 2,3,4-Trimethylphenyl, 2,3,5-Trimethylphenyl, 2,3,6-Trimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-n-Propylphenyl, 3-n-Propylphenyl und 4-n-Propylphenyl,
- 25 - Aralkyl, wie C₇₋₂₀-Aralkyl, bevorzugt C₇₋₁₂-Phenylalkyl, wie Benzyl, p-Methoxybenzyl, 3,4-Dimethoxybenzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenylpropyl, 2-Phenylpropyl, 3-Phenylpropyl, 1-Phenylbutyl, 2-Phenylbutyl, 3-Phenylbutyl und 4-Phenylbutyl, besonders bevorzugt Benzyl, 1-Phenethyl und 2-Phenethyl,
- 30 - R³ und R⁴ oder R² und R⁴ gemeinsam eine -(CH₂)_r-X-(CH₂)_m- Gruppe, wie -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)-O-(CH₂)₂-, -(CH₂)-NR⁵-(CH₂)₂-, -(CH₂)-CHR⁵-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-NR⁵-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-CHR⁵-(CH₂)₂-, -CH₂-O-(CH₂)₃-, -CH₂-NR⁵-(CH₂)₃-, -CH₂-CHR⁵-(CH₂)₃-,
- 35 R¹, R²:
 - Alkyl, wie C₁₋₂₀-Alkyl, bevorzugt C₁₋₈-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, iso-Octyl, 2-Ethylhexyl, besonders bevorzugt C₁₋₄-Alkyl, oder
 - 40 - R¹ und R² gemeinsam eine -(CH₂)_j-X-(CH₂)_k- Gruppe, wie -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)-O-(CH₂)₂-, -(CH₂)-NR⁵-(CH₂)₂-, -(CH₂)-CHR⁵-

$(\text{CH}_2)_2^-$, $-(\text{CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2^-$, $-(\text{CH}_2)_2\text{-NR}^5\text{-(CH}_2)_2^-$, $-(\text{CH}_2)_2\text{-CHR}^5\text{-(CH}_2)_2^-$, $-\text{CH}_2\text{-O-(CH}_2)_3^-$, $-\text{CH}_2\text{-NR}^5\text{-(CH}_2)_3^-$, $-\text{CH}_2\text{-CHR}^5\text{-(CH}_2)_3^-$,

R^5 , R^{10} :

- 5 - Alkyl, bevorzugt C_{1-4} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl, bevorzugt Methyl und Ethyl, besonders bevorzugt Methyl,
- 10 - Alkylphenyl, bevorzugt C_{7-40} -Alkylphenyl, wie 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 2-, 3-, 4-Nonylphenyl, 2-, 3-, 4-Decylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4-, 3,5-Dinonylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4- und 3,5-Didecylphenyl, insbesondere C_{7-20} -Alkylphenyl,

15 R^6 , R^7 , R^8 , R^9 :

- Methyl oder Ethyl, bevorzugt Methyl,

R^{11} , R^{12} :

- 20 - Alkyl, wie C_1 - bis C_{20} -Alkyl, Cycloalkyl, wie C_3 - bis C_{12} -Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, Aralkyl, wie C_7 - bis C_{20} -Aralkyl, und Alkylaryl, wie C_7 - bis C_{20} -Alkylaryl, jeweils wie oben definiert,

X:

- 25 - CH_2 , CHR^5 , Sauerstoff (O), Schwefel (S) oder NR^5 , bevorzugt CH_2 und O,

Y:

- $\text{N(R}^{10})_2$, bevorzugt NH_2 und $\text{N(CH}_3)_2$,
- 30 - Hydroxy (OH),
- C_{2-20} -Alkylaminoalkyl, bevorzugt C_{2-16} -Alkylaminoalkyl, wie Methylaminomethyl, 2-Methylaminoethyl, Ethylaminomethyl, 2-Ethylaminoethyl und 2-(iso-Propylamino)ethyl,
- 35 - C_{3-20} -Dialkylaminoalkyl, bevorzugt C_{3-16} -Dialkylaminoalkyl, wie Dimethylaminomethyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2-Diethylaminoethyl, 2-(Di-n-propylamino)ethyl und 2-(Di-iso-propylamino)ethyl,

Z:

- 40 - CH_2 , CHR^5 , O, NR^5 oder $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,

j, l:

- eine ganze Zahl von 1 bis 4 (1, 2, 3 oder 4), bevorzugt 2 und 3, besonders bevorzugt 2,

5 k, m, q:

- eine ganze Zahl von 1 bis 4 (1, 2, 3 oder 4), bevorzugt 2, 3 und 4, besonders bevorzugt 2 und 3,

n:

- 10 - eine ganze Zahl von 1 bis 30, bevorzugt eine ganze Zahl von 1 bis 8 (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8), besonders bevorzugt eine ganze Zahl von 1 bis 6.

Als Alkohole eignen sich unter den o.g. Voraussetzungen praktisch alle primären und sekundären Alkohole mit aliphatischer OH-Funktion. Die Alkohole können geradkettig, 15 verzweigt oder zyklisch sein. Sekundäre Alkohole werden ebenso aminiert wie primäre Alkohole. Die Alkohole können ferner Substituenten tragen oder funktionelle Gruppen enthalten, welche sich unter den Bedingungen der hydrierenden Aminierung inert verhalten, beispielsweise Alkoxy-, Alkenyloxy-, Alkylamino- oder Dialkylaminogruppen, oder auch gegebenenfalls unter den Bedingungen der hydrierenden Aminierung hydriert werden, beispielsweise CC-Doppel- oder Dreifachbindungen. Sollen mehrwertige 20 Alkohole, wie z. B. Diole oder Triole, besonders Glykole, aminiert werden, so hat man es über die Steuerung der Reaktionsbedingungen in der Hand, bevorzugt Aminoalkohole, zyklische Amine oder mehrfach aminierte Produkte zu erhalten.

25 Die Aminierung von 1,2-Diolen führt je nach Wahl der Reaktionsbedingungen besonders zu 1-Amino-2-hydroxy- oder 1,2-Diamino-Verbindungen.

Die Aminierung von 1,4-Diolen führt je nach Wahl der Reaktionsbedingungen zu 1-Amino-4-hydroxy-, 1,4-Diamino-Verbindungen oder zu fünfgliedrigen Ringen mit einem 30 Stickstoffatom (Pyrrolidine).

Die Aminierung von 1,6-Diolen führt je nach Wahl der Reaktionsbedingungen zu 1-Amino-6-hydroxy-, 1,6-Diamino-Verbindungen oder zu siebengliedrigen Ringen mit einem Stickstoffatom (Hexamethylenimine).

35

Die Aminierung von 1,5-Diolen führt je nach Wahl der Reaktionsbedingungen zu 1-Amino-5-hydroxy-, 1,5-Diamino-Verbindungen oder zu sechsgliedrigen Ringen mit einem Stickstoffatom (Piperidine, 1,5-Di-piperidiny-pentane).

40 Aus Diglykol (DEG) kann demnach durch Aminierung mit NH_3 Monoaminodiglykol (= ADG = $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$), Diaminodiglykol ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$) oder Morpholin erhalten werden. Besonders bevorzugt ist hier das ADG als Verfahrensprodukt.

Aus Diethanolamin wird entsprechend besonders bevorzugt Piperazin erhalten. Aus Triethanolamin kann N-(2-Hydroxyethyl)-piperazin erhalten werden.

Bevorzugt werden beispielsweise die folgenden Alkohole aminiert:

- 5
- Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, iso-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol, 2-Ethylhexanol, Tridecanol, Stearylalkohol, Palmitylalkohol, Cyclobutanol, Cyclopentanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol, 2-Phenyl-ethanol, 2-(p-Methoxyphenyl)-ethanol, 2-(3,4-Dimethoxyphenyl)ethanol, 1-Phenyl-3-butanol, Ethanolamin, n-
- 10 Propanolamin, Isopropanolamin, 2-Amino-1-propanol, 1-Methoxy-2-propanol, 3-Amino-2,2-dimethyl-1-propanol, n-Pentanolamin (1-Amino-5-pentanol), n-Hexanolamin (1-Amino-6-hexanol), Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N-Alkyldiethanolamine, Diisopropanolamin, 3-(2-Hydroxyethylamino)propan-1-ol, 2-(N,N-Dimethylamino)ethanol, 2-(N,N-Diethylamino)ethanol, 2-(N,N-Di-n-propylamino)-
- 15 ethanol, 2-(N,N-Di-iso-propylamino)ethanol, 2-(N,N-Di-n-butylamino)ethanol, 2-(N,N-Di-iso-butylamino)ethanol, 2-(N,N-Di-sec.-butylamino)ethanol, 2-(N,N-Di-tert.-butylamino)ethanol, 3-(N,N-Dimethylamino)propanol, 3-(N,N-Diethylamino)propanol, 3-(N,N-Di-n-propylamino)propanol, 3-(N,N-Di-iso-propylamino)propanol, 3-(N,N-Di-n-butylamino)propanol, 3-(N,N-Di-iso-butylamino)propanol, 3-(N,N-Di-sec.-butylamino)-
- 20 propanol, 3-(N,N-Di-tert.-butylamino)propanol, 1-Dimethylamino-pentanol-4, 1-Diethylamino-pentanol-4, Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, Diglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2-Bis[4-hydroxycyclohexyl]propan, Methoxyethanol, Propoxyethanol, Butoxyethanol, Polypropylalkohole, Polyethylenglykolether, Polypropylenglykolether und Polybutylenglykolether. Die letztgenannten Poly-
- 25 alkylenglykolether werden bei der erfindungsgemäßen Umsetzung durch Umwandlung ihrer freien Hydroxylgruppen zu den entsprechenden Aminen umgewandelt.

- Besonders bevorzugte Alkohole sind Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, sek.-Butanol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2-Ethylhexanol,
- 30 Cyclohexanol, Fettalkohole, Ethylenglykol, Diethylenglykol (DEG), Triethylenglykol (TEG), 2-(2-Dimethylamino-ethoxy)ethanol, N-Methyldiethanolamin und 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol.

- Als im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Ketone eignen sich unter den o.g.
- 35 Voraussetzungen praktisch alle aliphatischen und aromatischen Ketone. Die aliphatischen Ketone können geradkettig, verzweigt oder zyklisch sein, die Ketone können Heteroatome enthalten. Die Ketone können ferner Substituenten tragen oder funktionelle Gruppen enthalten, welche sich unter den Bedingungen der hydrierenden Aminierung inert verhalten, beispielsweise Alkoxy-, Alkenyloxy-, Alkylamino- oder Dialkylaminogruppen, oder auch gegebenenfalls unter den Bedingungen der hydrierenden Am-
- 40 inierung hydriert werden, beispielsweise CC-Doppel- oder Dreifachbindungen. Sollen mehrwertige Ketone aminiert werden, so hat man es über die Steuerung der Reakti-

onsbedingungen in der Hand, Aminoketone, Aminoalkohole, cyclische Amine oder mehrfach aminierte Produkte zu erhalten.

Bevorzugt werden beispielsweise die folgenden Ketone aminierend hydriert:

5

Aceton, Ethylmethylketon, Methylvinylketon, Isobutylmethylketon, Butanon, 3-Methylbutan-2-on, Diethylketon, Tetralon, Acetophenon, p-Methyl-acetophenon, p-Methoxy-acetophenon, m-Methoxy-acetophenon, 1-Acetyl-naphthalin, 2-Acetyl-naphthalin, 1-Phenyl-3-butanon, Cyclobutanon, Cyclopentanon, Cyclopentenon, Cyclohexanon, Cyclohexanon, 2,6-Dimethylcyclohexanon, Cycloheptanon, Cyclododecanon, Acetylaceton, Methylglyoxal und Benzophenon.

10

Als im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Aldehyde eignen sich unter den o.g. Voraussetzungen praktisch alle aliphatischen und aromatischen Aldehyde. Die aliphatischen Aldehyde können geradkettig, verzweigt oder zyklisch sein, die Aldehyde können Heteroatome enthalten. Die Aldehyde können ferner Substituenten tragen oder funktionelle Gruppen enthalten, welche sich unter den Bedingungen der hydrierenden Aminierung inert verhalten, beispielsweise Alkoxy-, Alkenyloxy-, Alkylamino- oder Dialkylaminogruppen, oder auch gegebenenfalls unter den Bedingungen der hydrierenden Aminierung hydriert werden, beispielsweise CC-Doppel- oder Dreifachbindungen. Sollen mehrwertige Aldehyde oder Ketoaldehyde aminierte werden, so hat man es über die Steuerung der Reaktionsbedingungen in der Hand, Aminoalkohole, cyclische Amine oder mehrfach aminierte Produkte zu erhalten.

15

20

25

Bevorzugt werden beispielsweise die folgenden Aldehyde aminierend hydriert:

Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, Isobutyraldehyd, Pivalinaldehyd, n-Pentanal, n-Hexanal, 2-Ethylhexanal, 2-Methylpentanal, 3-Methylpentanal, 4-Methylpentanal, Glyoxal, Benzaldehyd, p-Methoxybenzaldehyd, p-Methylbenzaldehyd, Phenylacetaldehyd, (p-Methoxy-phenyl)acetaldehyd, (3,4-Dimethoxyphenyl)acetaldehyd, 4-Formyltetrahydropyran, 3-Formyltetrahydrofuran, 5-Formylvaleronitril, Citronellal, Lysmeral, Acrolein, Methacrolein, Ethylacrolein, Citral, Crotonaldehyd, 3-Methoxypropionaldehyd, 3-Aminopropionaldehyd, Hydroxypivalinaldehyd, Dimethylolpropionaldehyd, Dimethylolbutyraldehyd, Furfural, Glyoxal, Glutaraldehyd sowie hydroformylierte Oligomere und Polymere, wie z. B. hydroformyliertes Polyisobuten (Polyisobutenaldehyd) oder durch Metathese von 1-Penten und Cyclopenten erhaltenes und hydroformyliertes Oligomer.

30

35

Als Aminierungsmittel bei der hydrierenden Aminierung von Alkoholen, Aldehyden oder Ketonen in Gegenwart von Wasserstoff können sowohl Ammoniak als auch primäre oder sekundäre, aliphatische oder cycloaliphatische oder aromatische Amine eingesetzt werden.

40

Bei Verwendung von Ammoniak als Aminierungsmittel wird die alkoholische Hydroxylgruppe bzw. die Aldehydgruppe bzw. die Ketogruppe zunächst in die primäre Aminogruppen ($-NH_2$) umgewandelt. Das so gebildete primäre Amin können mit weiterem Alkohol bzw. Aldehyd bzw. Keton zu dem entsprechenden sekundären Amin und diese wiederum mit weiterem Alkohol bzw. Aldehyd bzw. Keton zu dem entsprechenden, vorzugsweise symmetrischen, tertiären Amin reagieren. Je nach Zusammensetzung des Reaktionsansatzes oder des Eduktstroms (bei kontinuierlicher Fahrweise) und je nach den angewandten Reaktionsbedingungen - Druck, Temperatur, Reaktionszeit (Katalysatorbelastung) - lassen sich auf diese Weise je nach Wunsch bevorzugt primäre, sekundäre oder tertiäre Amine darstellen.

Aus mehrwertigen Alkoholen bzw. Di- oder Oligoaldehyden bzw. Di- oder Oligoketonen bzw. Ketoaldehyden lassen sich auf diese Weise durch intramolekulare hydrierende Aminierung zyklische Amine wie z.B. Pyrrolidine, Piperidine, Hexamethylenimine, Piperazine und Morpholine herstellen.

Ebenso wie Ammoniak lassen sich primäre oder sekundäre Amine als Aminierungsmittel verwenden.

Bevorzugt werden diese Aminierungsmittel zur Herstellung unsymmetrisch substituierter Di- oder Trialkylamine, wie Ethyldiisopropylamin und Ethyldicyclohexylamin verwendet. Beispielsweise werden die folgenden Mono- und Dialkylamine als Aminierungsmittel verwendet: Monomethylamin, Dimethylamin, Monoethylamin, Diethylamin, n-Propylamin, Di-n-propylamin, iso-Propylamin, Di-isopropylamin, Isopropylethylamin, n-Butylamin, Di-n-Butylamin, s-Butylamin, Di-s-Butylamin, iso-Butylamin, n-Pentylamin, s-Pentylamin, iso-Pentylamin, n-Hexylamin, s-Hexylamin, iso-Hexylamin, Cyclohexylamin, Anilin, Toluidin, Piperidin, Morpholin und Pyrrolidin.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren besonders bevorzugt hergestellte Amine sind zum Beispiel Morpholin (aus Monoaminodiglykol), Monoaminodiglykol, Morpholin und/oder 2,2'-Dimorpholinodiethylether (DMDEE) (aus DEG und Ammoniak), 6-Dimethylaminohexanol-1 (aus Hexandiol und Dimethylamin (DMA)), Triethylamin (aus Ethanol und Diethylamin (DEA)), Dimethylethylamin (aus Ethanol und DMA), N-(C₁₋₄-alkyl)morpholin (aus DEG und Mono(C₁₋₄-alkyl)amin), N-(C₁₋₄-alkyl)piperidin (aus 1,5-Pentandiol und Mono(C₁₋₄-alkyl)amin), Piperazin und/oder Diethylentriamin (DETA) (aus N-(2-Aminoethyl)-ethanolamin (AEEA) und Ammoniak), N-Methylpiperazin (aus Diethanolamin und MMA), N,N'-Dimethylpiperazin (aus N-Methyldiethanolamin und MMA), 1,2-Ethylendiamin (EDA) und/oder Diethylentriamin (DETA) und/oder PIP (aus Monoethanolamin (MEOA) und Ammoniak), 2-Ethylhexylamin und Bis(2-Ethylhexyl)amin (aus 2-Ethylhexanol und NH_3), Tridecylamin und Bis(Tridecyl)amin (aus Tridecanol und NH_3), n-Octylamin (aus n-Octanol und NH_3), 1,2-Propylendiamin (aus 2-Hydroxy-propylamin und NH_3), 1-Diethylamino-4-aminopentan (aus 1-

Diethylamino-4-hydroxypentan und NH_3), N,N-Di(C_{1-4} -alkyl)cyclohexylamin (aus Cyclohexanon und/oder Cyclohexanol und Di(C_{1-4} -alkyl)amin), z.B. N,N-Dimethyl-N-cyclohexylamin (DMCHA), Polyisobutenamin (PIBA; mit z.B. $n \sim 1000$) (aus Polyisobutenaldehyd und NH_3), N,N-Diisopropyl-N-ethylamin (Hünigbase) (aus N,N-
5 Diisopropylamin und Acetaldehyd), N-Methyl-N-isopropylamin (MMIPA) (aus Monomethylamin und Aceton), n-Propylamine (wie Mono-/Di-n-propylamin, N,N-Dimethyl-N-n-propylamin (DMPA)) (aus Propionaldehyd und/oder n-Propanol und NH_3 bzw. DMA), N,N-Dimethyl-N-isopropylamin (DMIPA) (aus i-Propanol und/oder Aceton und DMA), N,N-Dimethyl-N-butylamine (1-, 2- oder iso-Butanol und/oder Butanal, i-Butanal oder
10 Butanon und DMA), 2-(2-Di(C_{1-4} -alkyl)aminoethoxy)ethanol und/oder Bis(2-di(C_{1-4} -alkyl)aminoethyl)ether (aus DEG und Di(C_{1-4} -alkyl)amin), 1,2-Ethylendiamin (EDA), Monoethanolamin (MEOA), Diethylentriamin (DETA) und/oder Piperazin (PIP) (aus Monoethylenglykol (MEG) und Ammoniak), 1,8-Diamino-3,6-dioxa-octan und/oder 1-Amino-8-hydroxy-3,6-dioxa-octan (aus Triethylenglykol (TEG) und Ammoniak), 1-
15 Methoxy-2-propylamin (1-Methoxy-isopropylamin, MOIPA) (aus 1-Methoxy-2-propanol und Ammoniak), N-Cyclododecyl-2,6-dimethylmorpholin (Dodemorph) (aus Cyclododecanon und/oder Cyclododecanol und 2,6-Dimethylmorpholin), Polyetheramin (aus entsprechendem Polyetheralkohol und Ammoniak). Die Polyetheralkohole sind z.B. Polyethylenglykole oder Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht im Bereich von
20 200 bis 5000 g/mol, die entsprechende Polyetheramine sind z.B. unter dem Handelsname PEA D230, D400, D2000, T403 oder T5000 von BASF erhältlich.

Beispiele

25

Beispiel 1: Herstellung von Aminierungskatalysator 1 (auf Basis von Ni-Co-Cu/ ZrO_2 = Vergleichsversuch nach EP 963 975 A)

Eine wässrige Lösung aus Nickelnitrat, Kobaltnitrat, Kupfernitrat und Zirkoniumacetat, die 2,39 Gew.-% NiO, 2,39 Gew.-% CoO, 0,94 Gew.-% CuO und 2,82 Gew.-% ZrO_2
30 enthielt, wurde gleichzeitig in einem Rührgefäß in einem konstanten Strom mit einer 20 %igen wässrigen Natriumcarbonatlösung bei einer Temperatur von 70°C so gefällt, dass der mit einer Glaselektrode gemessene pH-Wert von 7,0 aufrechterhalten wurde. Die erhaltene Suspension wurde filtriert und der Filterkuchen mit voll entsalztem Wasser gewaschen bis die elektrische Leitfähigkeit des Filtrats ca. $20 \mu\text{S}$ betrug. Danach
35 wurde der Filterkuchen bei einer Temperatur von 150°C in einem Trockenschrank oder einem Sprühtrockner getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene Hydroxid-Carbonat-Gemisch wurde nun bei einer Temperatur von 450 bis 500°C über einen Zeitraum von 4 Stunden getempert. Der so hergestellte Katalysator hatte die Zusammensetzung: 28 Gew.-% NiO, 28 Gew.-% CoO, 11 Gew.-% CuO und 33 Gew.-% ZrO_2 . Der Katalysator wurde mit 3 Gew.-% Graphit vermischt und zu Tabletten verformt. Die oxidische
40 Tabletten wurden reduziert. Die Reduktion wurde bei 280°C durchgeführt, wobei die Aufheizungsrate $3^\circ\text{C}/\text{Minute}$ betrug. Zuerst wurde 50 Minuten mit 10 % H_2 in N_2 redu-

ziert, anschließend 20 Minuten mit 25 % H₂ in N₂, dann 10 Minuten mit 50 % H₂ in N₂, dann 10 Minuten mit 75 % H₂ in N₂ und schließlich 3 Stunden mit 100 % H₂. Bei den %-Angaben handelt es sich jeweils um Volumen-%. Die Passivierung der reduzierten Katalysator wurde bei Raumtemperatur in verdünnter Luft (Luft in N₂ mit einem O₂-Gehalt von maximal 5 Vol.-%) durchgeführt.

Beispiele 2 bis 5

Die Katalysatoren wurden analog Katalysator 1 hergestellt. Allerdings wurde die Menge des Nickel-Nitrats und Kobalt-Nitrats entsprechend verändert und der Nitrat-Lösung noch zusätzlich Zinndichlorid zugefügt. Die so erhaltenen Katalysatoren 2 bis 5 hatten die Zusammensetzung wie in der Tabelle I dargestellt.

Beispiel 6

Aminierung von Diethylenglykol (DEG)

10 g des reduzierten Aminierungskatalysators in Form vom ca. 0,2 bis 1 mm Splitt wurde in einem 300 ml Autoklav zusammen mit 70 g Diethylenglykol (0,65 mol) vorgelegt. Dem Reaktionsgemisch wurde 34 g flüssiger Ammoniak (2 mol) zugeführt, der Autoklav wurde auf 50 bar mit Wasserstoff aufgepresst und auf 200°C aufgeheizt. Bei 200°C wurde noch mal mit Wasserstoff aufgepresst, wobei der Gesamtdruck auf 180 – 200 bar stieg. Der Autoklav wurde bei 200°C 12 Stunden unter Rühren gefahren. Zu verschiedenen Zeitpunkten wurden Proben vom Reaktionsgemisch gezogen und mittels GC-Chromatographie analysiert. Hierfür wurde eine 30 m lange GC Säule „RTX-5 Amine“ verwendet, mit einem Temperaturprogramm: 80°C/15 Minuten, aufheizen auf 290°C in 30 Minuten, bei 290°C/15 Minuten.

Die Zusammensetzung der resultierenden Reaktionsgemische für die Katalysatoren der Beispiele 1 bis 5 ist der Tabelle I zu entnehmen.

Tabelle I:

		Katalysator*											Performance								
		Ni		Co		Cu		Sn		DEG Umsatz		Aminierungsaktivität** mmol DEG/gKat•h		Morpholin (MOR)		ADG		Gesamtselektivität ADG+MOR		MeOEt normiert	
#		%	%	%	%	%	%	%	%	Stunden	GC %	DEG/gKat•h	GC %	GC %	GC %	GC %	GC %	GC %	GC %	GC %	Σ GC %
1		21,9	21,9	10,5	--					2	56,2	1,83	18,2	26,3	79,2	0,20	0,35				
2		36,5	0,8	7,1	3,9					2	43,7	1,42	8,0	29,7	86,3	0,05	0,12				
3		39,0	2,3	6,8	3,8					2	55,7	1,81	13,6	31,6	81,1	0,06	0,10				
4		29,1	3,4	9,2	2,8					4	54,7	1,08	12,9	33,0	83,9	0,04	0,07				
5		38,5	7,2	7,1	4,1					4	50,6	1,39	6,4	27,0	80,9	0,10	0,20				

* Katalysatorzusammensetzung in Gew.-%; Rest bis zu 100 Gew.-% ist ZrO2

** Aminierungsaktivität: DEG umgesetzt / gKat•h in 2-Std Probe

- DEG Diethylenglykol
- MOR Morpholin
- ADG Aminodiglykol
- MeOEt Methoxyethanol

Aufarbeitung:

- Die jeweiligen Reinprodukte können aus den wasserhaltigen Rohwaren durch Rektifikation bei Vakuum, Normaldruck oder erhöhtem Druck nach den bekannten Methoden erhalten werden. Die Reinprodukte fallen dabei entweder direkt in reiner Form an oder als Azeotrope mit Wasser. Wasserhaltige Azeotrope können durch eine Flüssig-flüssig-Extraktion mit konzentrierter Natronlauge vor oder nach der Reindestillation entwässert werden. Eine destillative Entwässerung in Gegenwart eines Schlepptomittels nach bekannten Methoden ist auch möglich.
- 10 Für den Fall, dass die Rohware oder das aliphatische Amin in der Rohware kaum oder nicht mit Wasser mischbar sind, ist eine Entwässerung durch eine Trennung der organischen und der wässrigen Phase mit bekannten Methoden auch möglich.

Fazit:

- 15 Die Performance von Aminierungskatalysatoren konnte gegenüber dem Stand der Technik, unter Erhalt der guten Katalysatoraktivität, deutlich verbessert werden, indem man die chemische Zusammensetzung der Aktivmasse veränderte. Die Ausbeute an wirtschaftlich interessanten, linearen Aminierungsprodukten wie Aminodiglykol konnte dadurch erhöht werden, dass ein spezifischer geringer Kobalt-Gehalt im Katalysator
- 20 eingestellt wurde. Weiterhin konnte das Ausmaß der unerwünschten Decarbonylierung, das durch den Gehalt an Methoxyethanol bestimmt wird, durch den Zinn-Gehalt verringert werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Amins durch Umsetzung eines primären oder sekundären Alkohols, Aldehyds und/oder Ketons mit Wasserstoff und einer Stickstoffverbindung, ausgewählt aus der Gruppe Ammoniak, primäre und sekundäre Amine, in Gegenwart eines zirkoniumdioxid-, kupfer- und nickelhaltigen Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators vor dessen Reduktion mit Wasserstoff sauerstoffhaltige Verbindungen des Zirkoniums, Kupfers, Nickels und Zinns und im Bereich von 0,5 bis 8,0 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als CoO, enthält.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators vor dessen Reduktion mit Wasserstoff im Bereich von 0,6 bis 7,5 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als CoO, enthält.
15
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators vor dessen Reduktion mit Wasserstoff im Bereich von 0,7 bis 4,5 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als CoO, enthält.
20
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators vor dessen Reduktion mit Wasserstoff im Bereich von
25
15 bis 80 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Zirkoniums, berechnet als ZrO_2 ,
1 bis 20 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO,
15 bis 55 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, und
30
0,2 bis 10 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Zinns, berechnet als SnO, enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators vor dessen Reduktion mit Wasserstoff im Bereich von
35
30 bis 70 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Zirkoniums, berechnet als ZrO_2 ,
2 bis 15 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO,
40
20 bis 50 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, und

0,5 bis 7 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Zinns, berechnet als SnO, enthält.

- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators vor dessen Reduktion mit Wasserstoff im Bereich von
35 bis 65 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Zirkoniums, berechnet als ZrO₂,
10 4 bis 10 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kupfers, berechnet als CuO,
25 bis 45 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Nickels, berechnet als NiO, und
1,0 bis 4,5 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Zinns, berechnet als SnO, enthält.
- 15 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Katalysator das Molverhältnis von Nickel zu Kupfer größer 1 ist.
- 20 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators kein Rhenium und/oder Ruthenium enthält.
- 25 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators kein Eisen und/oder Zink enthält.
- 30 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators keine weitere katalytisch aktive Komponente, weder in elementarer noch in ionischer Form, enthält.
- 35 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 350 °C durchführt.
- 40 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in der Flüssigphase bei einem Absolutdruck im Bereich von 5 bis 30 MPa oder in der Gasphase bei einem Absolutdruck im Bereich von 0,1 bis 40 MPa durchführt.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminkomponente (Stickstoffverbindung) in der 0,90- bis 100-fachen mo-

laren Menge bezogen auf den/das eingesetzte/n Alkohol, Aldehyd und/oder Keton eingesetzt wird.

- 5 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Aminkomponente (Stickstoffverbindung) in der 1,0- bis 10-fachen molaren Menge bezogen auf den/das eingesetzte/n Alkohol, Aldehyd und/oder Keton eingesetzt wird.
- 10 15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator im Reaktor als Festbett angeordnet ist.
16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es kontinuierlich durchgeführt wird.
- 15 17. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in einem Rohrreaktor erfolgt.
18. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einer Kreisgasfahrweise erfolgt.
- 20 19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man den Alkohol, Aldehyd und/oder das Keton als wässrige Lösung einsetzt.
- 25 20. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man den Ammoniak, das primäre oder sekundäre Amin als wässrige Lösung einsetzt.
- 30 21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Monoaminodiglykol (ADG) und Morpholin durch Umsetzung von Diethylenglykol (DEG) mit Ammoniak.
- 35 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20 zur Herstellung von N-(C₁₋₄-alkyl)morpholin durch Umsetzung von Diethylenglykol (DEG) mit Mono(C₁₋₄-alkyl)amin.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20 zur Herstellung von 2-(2-Di(C₁₋₄-alkyl)aminoethoxy)ethanol und/oder Bis(2-di(C₁₋₄-alkyl)aminoethyl)ether durch Umsetzung von Diethylenglykol (DEG) mit Di(C₁₋₄-alkyl)amin.
- 40 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20 zur Herstellung von Monoethanolamin (MEOA) und/oder 1,2-Ethylendiamin (EDA) durch Umsetzung von Monoethylenglykol (MEG) mit Ammoniak.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20 zur Herstellung von 1,2-Ethylendiamin (EDA) durch Umsetzung von Monoethanolamin (MEOA) mit Ammoniak.
- 5 26. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20 zur Herstellung eines Polyetheramins durch Umsetzung eines entsprechenden Polyetheralkohols mit Ammoniak.
- 10 27. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20 zur Herstellung von Piperazin und/oder Diethylentriamin (DETA) durch Umsetzung von N-(2-Aminoethyl)ethanolamin (AEEA) mit Ammoniak.
- 15 28. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20 zur Herstellung von Polyisobutenamin (PIBA) durch Umsetzung von Polyisobutenaldehyd mit Ammoniak und Wasserstoff.
- 20 29. Katalysator, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Masse des Katalysators vor dessen Reduktion mit Wasserstoff sauerstoffhaltige Verbindungen des Zirkoniums, Kupfers, Nickels und Zinns und im Bereich von 0,5 bis 8,0 Gew.-% sauerstoffhaltige Verbindungen des Kobalts, berechnet als CoO, enthält.
30. Katalysator nach dem vorhergehenden Anspruch, gekennzeichnet wie in einem der Ansprüche 2 bis 10 definiert.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/067183

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01J23/835 B01J37/03 B01J37/18 C07C213/02 C07D295/023
C07C209/16

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)

B01J C07C C07D

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, CHEM ABS Data, API Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 839 575 A (BASF AG [DE]) 6 May 1998 (1998-05-06) page 3, lines 11,12; claims 1,2 -----	1-30
Y	EP 1 106 600 A (BASF AG [DE]) 13 June 2001 (2001-06-13) cited in the application claim 1 -----	1-30
Y	EP 1 035 106 A (BASF AG [DE]) 13 September 2000 (2000-09-13) paragraphs [0015] - [0020]; claim 3 -----	1-30
Y	WO 03/051508 A (HUNTSMAN SPEC CHEM CORP [US]) 26 June 2003 (2003-06-26) cited in the application claim 9 -----	1-30
	-/--	

 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

5 März 2009

Date of mailing of the international search report

18/03/2009

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

Veefkind, Victor

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/067183

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 514 692 A (BASF AG [DE]) 25 November 1992 (1992-11-25) the whole document -----	1-30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2008/067183

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0839575	A	06-05-1998	CN 1185995 A	01-07-1998
			DE 19645047 A1	07-05-1998
			JP 10174875 A	30-06-1998
			US 5958825 A	28-09-1999
EP 1106600	A	13-06-2001	AT 272605 T	15-08-2004
			CN 1298865 A	13-06-2001
			JP 2001163838 A	19-06-2001
			US 2001003136 A1	07-06-2001
EP 1035106	A	13-09-2000	CN 1270161 A	18-10-2000
			DE 19910960 A1	14-09-2000
			JP 2000290237 A	17-10-2000
			US 6417353 B1	09-07-2002
WO 03051508	A	26-06-2003	AU 2002353035 A1	30-06-2003
			CN 1604814 A	06-04-2005
			EP 1471998 A1	03-11-2004
			US 2003139289 A1	24-07-2003
			US 2008227632 A1	18-09-2008
EP 0514692	A	25-11-1992	DE 4116367 A1	19-11-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/067183

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. B01J23/835 B01J37/03 B01J37/18 C07C213/02 C07D295/023
C07C209/16

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B01J C07C C07D

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, CHEM ABS Data, API Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 839 575 A (BASF AG [DE]) 6. Mai 1998 (1998-05-06) Seite 3, Zeilen 11,12; Ansprüche 1,2 -----	1-30
Y	EP 1 106 600 A (BASF AG [DE]) 13. Juni 2001 (2001-06-13) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 -----	1-30
Y	EP 1 035 106 A (BASF AG [DE]) 13. September 2000 (2000-09-13) Absätze [0015] - [0020]; Anspruch 3 -----	1-30
Y	WO 03/051508 A (HUNTSMAN SPEC CHEM CORP [US]) 26. Juni 2003 (2003-06-26) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 9 -----	1-30
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegender ist
- *G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. März 2009

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

18/03/2009

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Veefkind, Victor

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/067183

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 514 692 A (BASF AG [DE]) 25. November 1992 (1992-11-25) das ganze Dokument -----	1-30

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/067183

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0839575 A	06-05-1998	CN 1185995 A	01-07-1998
		DE 19645047 A1	07-05-1998
		JP 10174875 A	30-06-1998
		US 5958825 A	28-09-1999
EP 1106600 A	13-06-2001	AT 272605 T	15-08-2004
		CN 1298865 A	13-06-2001
		JP 2001163838 A	19-06-2001
		US 2001003136 A1	07-06-2001
EP 1035106 A	13-09-2000	CN 1270161 A	18-10-2000
		DE 19910960 A1	14-09-2000
		JP 2000290237 A	17-10-2000
		US 6417353 B1	09-07-2002
WO 03051508 A	26-06-2003	AU 2002353035 A1	30-06-2003
		CN 1604814 A	06-04-2005
		EP 1471998 A1	03-11-2004
		US 2003139289 A1	24-07-2003
		US 2008227632 A1	18-09-2008
EP 0514692 A	25-11-1992	DE 4116367 A1	19-11-1992