

(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  
15. März 2018 (15.03.2018)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2018/046323 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

*B01J 33/00* (2006.01)      *B01J 27/185* (2006.01)  
*B01J 23/75* (2006.01)      *B01J 27/187* (2006.01)  
*B01J 23/889* (2006.01)      *C07C 209/50* (2006.01)  
*B01J 23/835* (2006.01)      *B01J 25/00* (2006.01)

DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,  
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,  
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,  
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/071483

(22) Internationales Anmeldedatum:  
28. August 2017 (28.08.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
16187424.3      06. September 2016 (06.09.2016) EP

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38,  
67056 Ludwigshafen am Rhein (DE).

(72) Erfinder: HEIDEMANN, Thomas; Alte Stadtgaertne-  
rei 21, 68519 Viernheim (DE). BEBENSEE, Regine  
Helga; Ludwig-Boerne-Strasse 12, 67061 Ludwigshafen  
(DE). GRUENANGER, Christian; Windeckstr. 18, 68163  
Mannheim (DE).

(74) Anwalt: BASF IP ASSOCIATION; BASF SE, G-FLP -  
C006, 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, BN, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,  
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN,  
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD,  
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO,  
NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,  
SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,  
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,  
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: USE OF POLYALKYLENE GLYCOL DIALKYL ETHERS AS OXIDATION PROTECTION FOR REDUCED, HETEROGENEOUS CATALYSTS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON POLYALKYLENGLYKOLDIALKYLETHERN ALS OXIDATIONSSCHUTZ FÜR REDUZIERTERTE, HETEROGENE KATALYSATOREN

(57) Abstract: The invention relates to the use of at least one polyalkylene glycol dialkyl ether of general formula (I):  $R_1-O-(CH_2-CHR_2O)_n-R_1$ , in which the substituents independently have the following designations:  $R_1$ :  $C_1-C_8$ -alkyl;  $R_2$ : hydrogen or methyl;  $n$ : 2 to 10, as oxidation protection for reduced, heterogeneous catalysts, particularly for reduced, heterogeneous catalysts which contain, as an active constituent, at least one element selected from the group consisting of nickel, cobalt, ruthenium, iron and copper or mixtures thereof.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von mindestens einem Polyalkylenglykoldialkylether der allgemeinen Formel (I):  $R_1-O-(CH_2-CHR_2O)_n-R_1$ , in der die Substituenten unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:  $R_1$ :  $C_1-C_8$ -Alkyl;  $R_2$ : Wasserstoff oder Methyl,  $n$ : 2 bis 10, als Oxidationsschutz für reduzierte, heterogene Katalysatoren, insbesondere für reduzierte, heterogene Katalysatoren, die als Aktivkomponente mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Nickel, Kobalt, Ruthenium, Eisen und Kupfer oder Mischungen davon enthalten.



WO 2018/046323 A1

Verwendung von Polyalkylenglykoldialkylethern als Oxidationsschutz für reduzierte, heterogene Katalysatoren

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Polyalkylenglykoldialkylethern als Oxidationsschutz für reduzierte, heterogene Katalysatoren.

10

Viele Katalysatoren, die man für Reaktionen mit Wasserstoff verwendet, werden typischerweise im Rahmen ihrer Herstellung oder vor ihrem Einsatz in technischen Reaktoren nach für den Fachmann bekannten Methoden reduziert. Um eine sichere Handhabung dieser im reduzierten Zustand meist pyrophoren Katalysatoren zu ermöglichen, ist es häufig erforderlich, diese nach beendeter Reduktion erhaltenen metallischen Katalysatoren zu stabilisieren.

15

In EP 1779928 A2 und DE 19909175 A1 werden Verfahren zur Passivierung pyrophorer Katalysatoren durch eine kontrollierte Nachbehandlung mit Sauerstoff enthaltenden Gasen in Anwesenheit von CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und/oder N<sub>2</sub> beschrieben. Dabei wird an der Oberfläche des Katalysators eine dünne Oxid- und/oder Carbonatschicht erzeugt, die den Katalysator an der Luft handhabbar macht.

20

Diese Verfahren haben jedoch den Nachteil, dass die an der Oberfläche erzeugte oxidische Schicht vor Nutzung des Katalysators durch einen Aktivierungsprozess – typischerweise nach Einbau des Katalysators in einen Reaktor – in einem H<sub>2</sub>-haltigen Gasstrom bei erhöhter Temperatur wieder entfernt werden muss.

25

Außerdem ist bei der Handhabung dieser so präparierten Katalysatoren immer mit einer Staubbildung zu rechnen, die insbesondere im Fall der kanzerogenen Nickel- oder Kobalt-haltigen Materialien zusätzliche Maßnahmen erforderlich macht, um eine Belastung der Umgebung mit Stäuben auszuschließen. Eine Benetzung des einzubauenden Katalysators mit Wasser bzw. eine Flutung des Reaktors mit Wasser ist dabei eine übliche Methode, um eine Staubbildung auszuschließen. Nachteilig bei der Wasserbehandlung ist, dass zum einen die so wasserfeuchten Katalysatoren weiter oxidiert werden können (durch gelösten Sauerstoff bzw. durch die Reaktion  $y\text{H}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{M}(\text{OH})_x + z\text{H}_2$ ) bzw. nach Einfüllung in den Reaktor vor ihrer Aktivierung zunächst aufwendig im Reaktor getrocknet werden müssen.

35

Im Fall von Suspensionskatalysatoren wurde daher z.B. in US 2006/0100452 vorgeschlagen, reduzierte Katalysatorpulver in ein wachsartiges Material einzubetten. Dieses so luftstabile Material wird vor Nutzung in geeignete Reaktoren eingebracht und das wachsartige Schutzmaterial durch Aufschmelzen oder Lösen in geeigneten Lösungsmitteln entfernt. Gleichzeitig ist eine Staubbildung durch die Einbettung in das wachsartige Material praktisch ausgeschlossen.

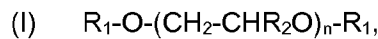
40

Die Einbettung in wachshaltige Materialien ist bei Verwendung von stückigen Festbettkatalysatoren nicht möglich. Zudem ist auch bei der Verwendung von Wachsen im Fall von Suspensionskatalysatoren die Verträglichkeit mit der jeweiligen Reaktion bzw. den jeweiligen Reaktionspartnern zu beachten.

5

Es bestand daher die Aufgabe, neue Methoden zur Stabilisierung von reduzierten, heterogenen Katalysatoren zu finden, die die oben genannten Nachteile nicht aufweisen.

10 Diese Aufgabe wurde gelöst durch die Verwendung von mindestens einem Polyalkylenglykoldialkylether (im Folgenden auch „Polyglykoether“ genannt) der allgemeinen Formel I



in der die Substituenten unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

15

R<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl,  
 R<sub>2</sub> Wasserstoff oder Methyl,  
 n 2 bis 10,

20 als Oxidationsschutz für reduzierte, heterogene Katalysatoren.

Die in der allgemeinen Formel I aufgeführten Variablen sind dabei wie folgt definiert:

25 Als Alkylreste für R<sub>1</sub> seien lineare oder verzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylketten, 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-Dimethyl-propyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, und n-Octyl genannt. Bevorzugte Alkylreste sind C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl und n-Butyl.

30 n bedeutet eine ganze Zahl von nicht weniger als 2, bevorzugt 2 bis 10, besonders bevorzugt 2 bis 4.

35 Als besonders bevorzugte Polyglykoether sind folgende Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Diglyme [CH<sub>3</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>], Proglyme [CH<sub>3</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>O))<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>], Triglyme [CH<sub>3</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>], Tetraglyme [CH<sub>3</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>], Ethyldiglyme [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], Butyldiglyme [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], Polyglyme [CH<sub>3</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-CH<sub>3</sub>] und Higylyme [CAS 366009-01-0] oder Mischungen davon zu nennen. Ganz besonders bevorzugte Polyglykoether sind Proglyme, Butyldiglyme, Polyglyme und Higylyme oder Mischungen davon.

40

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verwendung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Hydroxyl-Zahl (OHZ) des Polyglykoethers kleiner als 100 mg KOH/g,

besonders bevorzugt kleiner als 50 mg KOH/g, ganz besonders bevorzugt kleiner als 10 mg KOH/g ist.

5 Eine ebenfalls bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verwendung ist dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polyglykoether um eine Verbindung handelt, die bei einer Temperatur im Bereich von 10°C bis 100°C (bei Normaldruck) in flüssiger Form vorliegt.

10 Aus praktischen Gründen ist die Schmelztemperatur des Polyglykoethers im allgemeinen geringer als die Temperatur, bei der der Katalysator vor der Verwendung gelagert wird. Bevorzugt liegt die Schmelztemperatur des Polyglykoethers im Bereich von -5°C bis -75°C, besonders bevorzugt im Bereich von -5°C bis -60°C.

15 Die Schmelztemperatur des Polyglykoethers, mit dem der Katalysator versetzt wird, ist vorzugsweise geringer als die Temperatur, bei der die Hydrierung durchgeführt wird, um somit die Abtrennung des Polyglykoethers vom Katalysator am Beginn eines Hydrierverfahrens zu erleichtern.

20 Die Siedetemperatur des erfindungsgemäß verwendeten Polyglykoethers liegt bei >170°C, bevorzugt im Bereich von 170°C bis 280°C, besonders bevorzugt im Bereich von 175°C bis 275°C.

Ferner zeichnen sich die erfindungsgemäß verwendeten Polyglykoether auch dadurch aus, dass sie einen Flammpunkt oberhalb von 100°C aufweisen, bevorzugt im Bereich von 110°C bis 160°C.

25 Die erfindungsgemäße Verwendung von Polyglykoethern als Oxidationsschutz gilt im allgemeinen für solche Katalysatoren, die für chemische Umsetzungen mit Wasserstoff als Reaktant, wie z.B. Hydrierungen oder Aminierungen geeignet sind. Dazu gehören beispielsweise heterogene Katalysatoren, die als Aktivkomponente mindestens ein Element aus der Gruppe, bestehend aus Eisen, Kobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium und Platin oder Mischungen davon enthalten. Für die erfindungsgemäße Verwendung von Polyglykoethern sind bevorzugt heterogene Katalysatoren, die als Aktivkomponente mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Nickel, Kobalt, Ruthenium, Eisen und Kupfer oder Mischungen davon zu nennen, besonders bevorzugt solche Katalysatoren, die Nickel und/oder Kobalt enthalten. Die Katalysatoren können natürlich auch noch weitere Elemente als Promotoren enthalten.

35 Die erfindungsgemäße Verwendung der Polyglykoether ist ferner dadurch gekennzeichnet, dass der zu schützende Katalysator durch thermische Behandlung seiner in oxydischer Form vorliegenden Aktivkomponente mit Wasserstoff reduziert wird.

40 Zur Reduktion werden die Katalysatoren bei Raumtemperatur mit Stickstoff gespült und unter Stickstoffatmosphäre ein Druck von 2 bis 10 bar, bevorzugt 4 bis 8 bar eingestellt. Anschließend werden in der Regel 2 bis 30% des Stickstoffstroms, bevorzugt 5 bis 15%, gegen Wasserstoff

ausgetauscht und die Temperatur in der Regel innerhalb von 2 bis 24 h, bevorzugt 5 bis 15 h, von Raumtemperatur auf 80 bis 200°C, bevorzugt 120 bis 160°C, erhöht Dann wird in der Regel ein weiterer Teil des Stickstoffstroms gegen Wasserstoff ausgetauscht, so dass insgesamt ein Wasserstoffanteil von 30 bis 70%, bevorzugt 40 bis 60% erreicht wird Anschließend wird in der Regel die Temperatur innerhalb von 2 bis 24 h, bevorzugt 5 bis 15h, auf 200 bis 400°C, bevorzugt 250 bis 350° C erhöht Diese Endtemperatur wird in der Regel so lange gehalten, bis in dem den Katalysator verlassenden Gasstrom kein Reduktionswasser mehr nachweisbar ist. Anschließend wird in der Regel der Wasserstoffanteil im Gasstrom wieder gegen Stickstoff ausgetauscht und man lässt den reduzierten Katalysator im Stickstoffstrom auf Raumtemperatur abkühlen.

Es kann sich bei den Katalysatoren dabei u.a. um sogenannte Vollkatalysatoren (Formkörper, die völlig von der Aktivkomponente durchdrungen sind), geträgerte Katalysatoren (Festkörperkatalysatoren, bestehend aus der Aktivkomponente, die für die eigentliche katalytische Reaktion verantwortlich ist, und einem Trägermaterial) oder Raney-Katalysatoren (fein verteilte Hydrierungs- und Dehydrierungskatalysatoren [v. a. Nickel und Kobalt], die durch Legieren der Metalle z. B. mit Aluminium, Magnesium oder Zink und anschließendes Herauslösen der Legierungsmetalle mit Alkalien hergestellt werden) handeln. Je nach gewünschtem Hydrierverfahren (Suspensionshydrierung, Wirbelschichthydrierung, Festbetthydrierung) kann der Katalysator beispielsweise als Pulver, Splitt oder Formkörper vorliegen.

Werden Vollkatalysatoren eingesetzt, so beträgt die Menge an Aktivkomponenten, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators, bevorzugt 30 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 99 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 55 bis 98 Gew.-%. Bei geträgerten Katalysatoren beträgt der Gehalt an den Aktivkomponenten, bezogen auf die Gesamtmasse des Katalysators, bevorzugt 0,01 bis 30 Gew.-%, wobei im Falle der Edelmetalle Ru, Rh, Pd und Pt deren Gehalt eher im Bereich 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.-%, und im Falle der restlichen Metalle deren Gehalt eher im Bereich 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 Gew.-% liegt

Im Falle von Raney-Katalysatoren können diese beispielsweise 0 bis 15 Gew.-% Aluminium und 50 bis 100 Gew.-% Nickel oder Kobalt enthalten.

Die erfindungsgemäße Verwendung erfolgt vorteilhafterweise in Form einer Dispersion, die den reduzierten, heterogenen Katalysator als disperse Phase und mindestens ein Polyalkylenglykoldialkylether der allgemeinen Formel I als Dispersionsmedium enthält.

Die Menge an eingesetztem Polyglykoether als Schutzmaterial in der Dispersion beträgt vorzugsweise mindestens 40 Gew.-%, bevorzugt mindestens 55 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 60 Gew.-%. Sehr gute Ergebnisse wurden mit einer Menge an eingesetztem Polyglykoether von mindestens 65 Gew.-% erreicht. (Alle Gew.-% Angaben bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung aus Katalysator und Schutzmaterial).

Vorzugsweise beträgt die Menge an Polyglykoether höchstens 95 Gew.-%, bevorzugt höchstens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 85 Gew.-%. Sehr gute Ergebnisse wurden mit einem

Gewichtsanteil an eingesetztem Polyglykoether von höchstens 80 Gew.-% erreicht. (Alle Gew.-% Angaben bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung aus Katalysator und Schutzmaterial).

5 Polyglykoether sind als inerte Lösungsmittel zu betrachten. Durch gezielte Einstellung der Kettenlängen und Alkylfragmente sind gemäß GHS (Global harmonisierte System zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien) nicht kennzeichnungspflichtige Polyether herstellbar, die sowohl nicht entzündlich wie auch in einem weiten Temperaturbereich flüssig sind.

10 Nach Einbau des mit Polyglykoether stabilisierten Katalysators können die Polyglykoether entweder bei erhöhter Temperatur mit einem inerten Gasstrom ausgetrieben werden oder mit geeigneten Prozess-konformen Einsatzstoffen herausgelöst werden. Bedingt durch ihre Inertheit liegt der Katalysator nach Entfernen des Ethers in seiner aktiven Form vor und kann direkt für die gewünschte Reaktion eingesetzt werden ohne eine aufwendige Trocknungs- bzw. Aktivierungsprozedur zu durchlaufen.

15 Im Fall von multi purpose Anlagen mit hoher Frequenz an Katalysatorwechseln ist es darüber hinaus möglich, den jeweils aktivierten Katalysator in reduzierter Form aus dem Reaktor auszubauen, in der Schutzflüssigkeit zu lagern und nach erneutem Einbau und Entfernen der Schutzflüssigkeit wieder direkt zu nutzen.

20 Die vorliegende Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele näher erläutert werden.

### 25 1. Katalysatorherstellung

#### a) Herstellung eines NiO/CuO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltigen Katalysators

30 Gemäß WO 2013/072289, Beispiel B3) wurde ein NiO/CuO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltiger Katalysator hergestellt. Der noch nicht reduzierte, tablettenförmige Katalysator wurde zu einer Splittfraktion von 250-500 µm gemahlen. Ein Teil der Splittfraktion wurde zurückbehalten (≙ Katalysator I: oxidiert), der Rest wurde bei einer Temperatur von 280-300°C in einem Stickstoff/Wasserstoff-Gemisch (zu Beginn 1% H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> bis zu 50% H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>) reduziert. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur unter Stickstoff wurde ein Teil des reduzierten Katalysators in einen Kolben überführt und mit 1 ml Butyldiglyme (CAS-Nr. 112-73-2) pro Gramm red. Katalysator versetzt (≙ Katalysator II: reduziert/Butyldiglyme). Der zweite Teil des reduzierten Katalysators wurde bei maximal 35°C in verdünnter Luft (Luft in N<sub>2</sub> mit einem O<sub>2</sub>-Gehalt von zunächst 0,1 bis maximal 10 Vol.-%) passiviert (≙ Katalysator III: reduziert/passiviert).

40

## b) Herstellung eines Co-haltigen Katalysators

Gemäß EP 636409 A1 (Bsp. Katalysator A) wurde ein Kobalt-haltiger Katalysator in Form von 2 mm Strängen hergestellt. In Ergänzung zu EP 636409 A1 wurde der Kobaltkatalysator in einen Drehkolben überführt und in einem N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Strom (95%/5%) auf 150°C erwärmt, danach wurde schrittweise der H<sub>2</sub>-Anteil bis auf 50% erhöht. Anschließend wurde vorsichtig weiter bis auf eine Temperatur von 280°C aufgeheizt (dadurch kontrolliert, dass die Produkttemperatur immer <300°C beträgt) und solange drucklos reduziert, bis kein Wasseranfall im Gasaustrag mehr feststellbar war. Nach Abkühlung im N<sub>2</sub>-Strom bis auf Raumtemperatur wurde der so reduzierte Katalysator oberflächlich durch kontrollierte Zugabe von Luft (beginnend mit 5% Luft in N<sub>2</sub> ansteigend bis auf 100% Luft) passiviert, wobei die Luftzufuhr so dosiert wurde, dass die Temperatur im Katalysator unter 35°C gehalten wurde (Δ Katalysator IV: reduziert/passiviert).

Der oben beschriebene Katalysator IV wurde nochmals in einen Drehkolben überführt und in einem N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Strom (95%/5%) auf 150°C erwärmt, danach wurde der H<sub>2</sub>-Anteil schrittweise bis auf 50% erhöht. Anschließend wurde vorsichtig weiter bis auf eine Temperatur von 280°C aufgeheizt und solange drucklos reduziert, bis kein Wasseranfall im Gasaustrag mehr feststellbar war. Nach Abkühlung im N<sub>2</sub>-Strom bis auf Raumtemperatur, wurde der Katalysator mit Butyldiglyme versetzt (2 ml pro g Katalysator), in ein Gebinde überführt und für 6 Monate bei Raumtemperatur stehengelassen (Δ Katalysator V: reduziert/Butyldiglyme).

c) Herstellung eines CoO/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-haltigen Katalysator

Gemäß DE 19516845 A1 (Bsp. Katalysator A) wurde ein CoO/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-haltiger Katalysator hergestellt, zu Pulver gemahlen und im Wasserstoffstrom reduziert. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde das reduzierte Pulver unter Stickstoff in mehrere Fraktionen aufgeteilt und mit verschiedenen, in Tabelle 1 aufgeführten Schutzflüssigkeiten versetzt (jeweils 1 ml pro g Pulver) (Δ Katalysator VI: reduziert/Oxidationsschutz). Ein Teil des reduzierten, trockenen Katalysators wurde bei maximal 35°C in verdünnter Luft (Luft in N<sub>2</sub> mit einem O<sub>2</sub>-Gehalt von zunächst 0,1% bis maximal 10 Vol.-%) passiviert (Δ Katalysator VII: reduziert/passiviert).

Tabelle 1

Oxidationsschutz	OH-Gruppen mg KOH/g	Siedepunkt. [°C]	Flammpunkt. [°C]
Dipropylenglykol	860	227	130
Tripropylenglykol	570	270	145
1,5-Pentandiol	1080	240	142
1,2-Propandiol	1480	184	104
entgastes Wasser	6330	100	0
Butyldiglyme	0	256	117

Proglyme	0	175	65
Higlyme	0	275	>140

Anschließend wurden die so erhaltenen feuchten Pulver an der Luft gehandhabt und mittels XRD (Röntgendiffraktometrie) und XPS (Röntgenphotoelektronenspektroskopie) untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 2 wiedergegeben.

5 Tabelle 2

Oxidationsschutz	XRD-Phasen	XPS Oberflächenverhältnisse			
		O : Co	C : Co	Co(0) at%	"C" at%
Kat. VI / Dipropylenglykol	CoO und Co	6	13	1	47
Kat. VI / Tripropylenglykol	CoO und Co	15	20	2	34
Kat. VI / 1,5-Pentandiol	CoO und Co	42	85	1	54
Kat. VI / 1,2-Propandiol	CoO und Co	3	5	4	37
Kat. VI / Butyldiglyme	CoO und Co	2	1	4	17
Kat. VI / Proglyme	CoO und Co	2	1	6	18
Kat. VII	CoO und Co	2	1	2	23
Kat. VI / Entgastes Wasser	Co(OH) <sub>2</sub>	3	3	1	23

Wie man aus der Tabelle 2 entnehmen kann, ist die Verwendung von entgastem Wasser als Oxidationsschutz für Katalysator VI ungeeignet, da das reduzierte Pulver praktisch vollständig zu Co(OH)<sub>2</sub> oxidiert wird. Die Mischungen aus Katalysator VI mit den oben genannten Alkoholen und Ethern sind bzgl. XRD mit Katalysator VII vergleichbar.

Unterschiede erkennt man bei genauerer Betrachtung der Katalysatoroberfläche mittels XPS. Der Anteil an Kobalt in der Oxidationsstufe 0 ist bei Einsatz der Ether am höchsten und der Anteil der adsorbierten „C“-Fragmente am niedrigsten. Dies spiegelt sich auch an den Oberflächenverhältnissen O zu Co und C zu Co wider, welche bei Verwendung der Polyglykoether am geringsten sind.

Des Weiteren ist die Wasserlöslichkeit der Polyglykoether im Vergleich zu den untersuchten Alkoholen sehr gering, so dass die Gefahr der Benetzung des reduzierten Katalysators durch eingelöstes Wasser in die Schutzflüssigkeit sehr gering ist.

## 2. Anwendungsbeispiele

## a. Aminierung von Monoethylenglykol

5 Jeweils 6 g (Trockenmasse) der nach Beispiel 1a) hergestellten Katalysatoren I bis III wurden in einen 100 ml Autoklaven eingebaut und mit 15 ml Monoethylenglykol (MEG) versetzt. Bei Einsatz des erfindungsgemäßen Katalysators II wurde zunächst mit einem Überschuss MEG aufgeschlämmt und abdekantiert. Der Vorgang wurde dreimal mit jeweils 50 ml MEG wiederholt, um das Butyldiglyme abzutrennen. Danach wurde soweit aufgefüllt, dass im Autoklaven 15 ml MEG  
10 vorlagen.

Die Autoklaven wurden verschlossen und nach Dichtigkeitsprüfung mit 20 bar H<sub>2</sub> beaufschlagt. Anschließend wurden 48 ml NH<sub>3</sub> aufgepresst (5 ml/min) und mit einer Aufheizrate von 5°C/min auf 160°C Reaktionstemperatur aufgeheizt. Der Druck wurde durch Nachpressen von H<sub>2</sub> auf 150  
15 bar eingestellt und über den Versuchszeitraum von 5 h bei 150 bar konstant gehalten. Jeweils stundenweise wurden Proben gezogen und mittels GC analysiert.

Die nachfolgende Tabelle 3 zeigt die erhaltenen Ergebnisse nach 3h und 5h Laufzeit.

20 Tabelle 3

Katalysator	Zeit	MEG Umsatz	Sel. MEOA + EDA
Kat. I (Vergleich)	3h	0,2%	75%
Kat. I (Vergleich)	5h	0,4%	79%
Kat. III (Vergleich)	3h	6,2%	98%
Kat. III (Vergleich)	5h	9,8%	97%
Kat. II (erfindungsgemäß)	3h	8,0%	98%
Kat. II (erfindungsgemäß)	5h	14,2%	95%

MEG = Monoethylenglykol, MEOA = Monoethanolamin, EDA = Ethylendiamin

Es ist klar zu erkennen, dass der oxydische Katalysator I erwartungsgemäß praktisch keinerlei  
25 Aktivität aufweist, da er sich unter den Reaktionsbedingungen nicht aktiviert, während der reduzierte/passivierte Katalysator III sowie der reduzierte und mit Butyldiglyme versehene Katalysator II zu signifikanten Umsätzen führen. Aufgrund der „Nicht“-Passivierung liegt der Umsatz mit dem erfindungsgemäßen Katalysator II über dem des reduziert/passivierten Vergleichskatalysators III. Die Selektivität zu den primären Wertprodukten MEOA und EDA sind bei vergleichbaren Umsätzen  
30 praktisch identisch.

b. Herstellung von Isophorondiamin (IPDA) durch Aminierung von Isophoronitril (IPN)

Die Reaktion wurde in vier kontinuierlich betriebenen, hintereinander geschalteten Rohrreaktoren durchgeführt. Dabei wurde die Iminierung des Isophoronitrils (IPN) mit Ammoniak zum Isophoronitrilimin (IPNI) im ersten Reaktor bei 60°C an TiO<sub>2</sub> (75 ml) durchgeführt. Die Zulaufmenge an IPN betrug 80 g/h, die NH<sub>3</sub> Menge 165 g/h. Der Austrag des Iminierreaktors wurde zusammen mit Wasserstoff und zusammen mit einem Rückführstrom aus dem vierten Reaktor auf den zweiten Reaktor geleitet. Der Austrag des zweiten Reaktors wurde auf den dritten Reaktor geleitet. Der Austrag des dritten Reaktors wurde auf den vierten Reaktor geleitet. Die Temperatur des zweiten Reaktors betrug 70°C, die des dritten Reaktors 110°C und die des vierten Reaktors 140°C. Die zugeführte Wasserstoffmenge betrug 87 NI/h. Der Rückführstrom vom vierten Reaktor zum Eingang des zweiten Reaktors betrug 1100 g/h. Die Anlage wurde bei 195 bar betrieben.

Es wurden vergleichende Reaktionen in derselben Anlage unter denselben Bedingungen gefahren.

i. Vergleichsbeispiel:

Unter den oben beschriebenen Bedingungen wurden in den zweiten, dritten und vierten Reaktor jeweils 100 ml des Katalysators IV eingefüllt. Der Kobaltkatalysator wurde in der Anlage aktiviert, indem bei Normaldruck 200 NI/h Wasserstoff über den Katalysator geleitet wurde und die Temperatur innerhalb von 48 h von 70°C auf 280°C erhöht wurde. Die Temperatur wurde für 24 h bei 280°C gehalten und anschließend innerhalb von 12 h auf 80°C abgesenkt. Anschließend wurde die Anlage angefahren und die oben beschriebenen Bedingungen eingestellt. Der Anteil an nicht umgesetzten Aminonitril (IPNA) im Reaktorausstrag des Hydrierreaktors betrug 0,04 GC-Flächen%. Der Anteil an IPDA betrug 96,6 GC-Flächen%.

ii. Erfindungsgemäßes Beispiel:

In den zweiten, dritten und vierten Reaktor wurden jeweils 100 ml des Katalysators V eingefüllt. Der Katalysator wurde ohne besondere Vorkehrungen unter Luft in die Reaktoren eingefüllt. Anschließend wurde die Anlage unter den oben beschriebenen Bedingungen aber ohne jegliche Voraktivierung und zunächst ohne Dosierung von IPN angefahren. Innerhalb von 28 h wurden ca. 307 ml Butyldiglyme ausgetragen. Anschließend wurde IPN zudosiert und nach 32 h konnte kein Butyldiglyme im Austrag per GC-Analytik mehr nachgewiesen werden. Somit lässt sich das Butyldiglyme offensichtlich leicht aus den Poren des Katalysators entfernen. Unter den oben beschriebenen Bedingungen betrug der Anteil an nicht umgesetztes Aminonitril (IPNA) im Reaktorausstrag des Hydrierreaktors 0,08 GC-Flächen-%. Der Anteil an IPDA betrug 96,2 GC-Flächen-%.

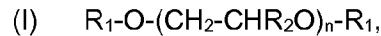
40

Aus diesen Vergleichsbeispielen wird ersichtlich, dass der vorreduzierte Katalysator, der erfindungsgemäß in Gegenwart eines Polyglykoethers gelagert wurde, eine vergleichbare Aktivität aufweist wie ein frisch im Reaktor reduzierter Katalysator.

## Patentansprüche

1. Verwendung von mindestens einem Polyalkylenglykoldialkylether der allgemeinen Formel I

5



in der die Substituenten unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

10

- $R_1$  C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl,  
 $R_2$  Wasserstoff oder Methyl,  
 $n$  2 bis 10,

als Oxidationsschutz für reduzierte, heterogene Katalysatoren.

15

2. Verwendung nach Anspruch 1 in Form einer Dispersion, enthaltend einen reduzierten, heterogenen Katalysator als disperse Phase und mindestens ein Polyalkylenglykoldialkylether der allgemeinen Formel I als Dispersionsmedium.

20

3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Substituenten der Formel I unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

- $R_1$  Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl,  
 $R_2$  Wasserstoff oder Methyl,  
 $n$  2 bis 4.

25

4. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polyalkylenglykoldialkylether um mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Diglyme, Proglyme, Triglyme, Tetraglyme, Ethyldiglyme, Butyldiglyme, Polyglyme und Higylyme oder Mischungen davon handelt.

30

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydroxyl-Zahl (OHZ) des Polyalkylenglykoldialkylethers kleiner als 100 mg KOH/g ist.

35

6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyalkylenglykoldialkylether einen Siedepunkt von >170°C aufweist.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polyalkylenglykoldialkylether um eine Verbindung handelt, die bei einer Temperatur im Bereich von 10°C bis 100°C (bei Normaldruck) in flüssiger Form vorliegt.

40

8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der reduzierte, heterogene Katalysator als Aktivkomponente mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Nickel, Kobalt, Ruthenium, Eisen und Kupfer oder

Mischungen davon enthält.

- 5
9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der reduzierte, heterogene Katalysator als Aktivkomponente Nickel und/oder Kobalt enthält.
  10. Verwendung nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator durch thermische Behandlung seiner in oxydischer Form vorliegenden Aktivkomponente mit Wasserstoff reduziert wurde.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2017/071483

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. B01J33/00 B01J23/75 B01J23/889 B01J23/835 B01J27/185  
 B01J27/187 C07C209/50  
 ADD. B01J25/00  
 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

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 practicable, 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	JP H08 24665 A (KURARAY CO) 30 January 1996 (1996-01-30) paragraphs [0007], [0008], [0017], [0018], [0020]; examples 3,4 -----	1-10
A	EP 0 742 045 A1 (BASF AG [DE]) 13 November 1996 (1996-11-13) page 1, lines 24-32 page 4, line 42 - page 5, line 11; claim 9 -----	1-10

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 application or patent 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  22 December 2017	Date of mailing of the international search report  17/01/2018
---	--

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  Goebel, Matthias
--	--

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/071483

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP H0824665	A	30-01-1996	NONE
-----			
EP 0742045	A1	13-11-1996	CA 2175271 A1 10-11-1996
			EP 0742045 A1 13-11-1996
			ES 2169169 T3 01-07-2002
			JP 3896174 B2 22-03-2007
			JP H08299799 A 19-11-1996
			US 5696048 A 09-12-1997
-----			

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/071483

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 INV. B01J33/00 B01J23/75 B01J23/889 B01J23/835 B01J27/185  
 B01J27/187 C07C209/50  
 ADD. B01J25/00

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**  
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 B01J C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)  
 EPO-Internal, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP H08 24665 A (KURARAY CO) 30. Januar 1996 (1996-01-30) Absätze [0007], [0008], [0017], [0018], [0020]; Beispiele 3,4 -----	1-10
A	EP 0 742 045 A1 (BASF AG [DE]) 13. November 1996 (1996-11-13) Seite 1, Zeilen 24-32 Seite 4, Zeile 42 - Seite 5, Zeile 11; Anspruch 9 -----	1-10

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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
22. Dezember 2017	17/01/2018

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  Goebel, Matthias
--	---

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/071483

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP H0824665	A	30-01-1996	KEINE
-----			
EP 0742045	A1	13-11-1996	CA 2175271 A1 10-11-1996
			EP 0742045 A1 13-11-1996
			ES 2169169 T3 01-07-2002
			JP 3896174 B2 22-03-2007
			JP H08299799 A 19-11-1996
			US 5696048 A 09-12-1997
-----			