

Abtrennung von Homogenkatalysatoren mittels einer geregelten Membrantrenneinheit

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung eines Homogenkatalysators aus einem Reaktionsgemisch mittels mindestens einer Membrantrenneinheit, bei welchem das aus einer Reaktionszone stammende, den Homogenkatalysator enthaltende Reaktionsgemisch als Feed der Membrantrenneinheit aufgegeben wird, bei welchem der Homogenkatalysator im Permeat der Membrantrenneinheit abgereichert und im Retentat der Membrantrenneinheit angereichert wird, und bei welchem das Retentat der Membrantrenneinheit in die Reaktionszone zurückgeführt wird, sowie eine zugehörige Vorrichtung.

Ein Verfahren dieser Gattung ist bekannt unter anderem aus der WO 2013/034690 A1.

Soweit hier von einer katalytischen Reaktion die Rede ist, ist eine chemische Reaktion gemeint, bei der mindestens ein Edukt in Gegenwart eines Katalysators in mindestens ein Produkt umgesetzt wird. Edukt und Produkt werden gemeinschaftlich als Reaktionsteilnehmer bezeichnet. Der Katalysator wird während der Reaktion im Wesentlichen nicht verbraucht, abgesehen von üblichen Alterungs- und Zersetzungserscheinungen.

Die Reaktion wird in einer örtlich begrenzten Reaktionszone durchgeführt. Dies ist einfachstenfalls ein Reaktor jedweder Bauart, es kann sich aber auch um eine Mehrzahl von miteinander verschalteten Reaktoren handeln.

Werden die Reaktionsteilnehmer stetig die Reaktionszone eingebracht bzw. wieder entnommen, so spricht man von einem kontinuierlichen Prozess. Werden die Reaktionsteilnehmer in die Reaktionszone eingefüllt und verbleiben darin während der Reaktion ohne weitere Zugabe von wesentlichen Edukten und Abnahme von Produkten, spricht man von einem Batchprozess. Die Erfindung ist auf beide Durchführungsarten anwendbar.

Das aus der Reaktionszone kontinuierlich oder diskontinuierlich entnommene Material wird hier als Reaktionsgemisch bezeichnet. Das Reaktionsgemisch umfasst zumindest das Zielprodukt der Reaktion. Je nach technischer Reaktionsführung kann es auch nicht umgesetzte Edukte, mehr oder weniger gewünschte Folge- oder Begleitprodukte aus Folge- bzw. Nebenreaktionen und Lösemittel enthalten. Darüber hinaus kann das Reaktionsgemisch auch den Katalysator umfassen.

Katalytisch durchgeführte, chemische Reaktionen lassen sich hinsichtlich des Phasenzustandes des eingesetzten Katalysators in zwei Gruppen unterteilen: Zum einen sind hier die heterogen katalysierten Reaktionen zu nennen, bei denen der Katalysator als Feststoff in der Reaktionszone

vorliegt und von den Reaktionsteilnehmern umgeben ist. Bei der homogenen Katalyse ist der Katalysator hingegen im Reaktionsgemisch aufgelöst. Homogen gelöste Katalysatoren sind katalytisch meist deutlich effektiver als heterogene Katalysatoren.

Bei jeder katalytisch durchgeführten Reaktion ist es erforderlich, den Katalysator aus dem Reaktionsgemisch abzutrennen. Der Grund dafür ist, dass der Katalysator während der Reaktion praktisch nicht verbraucht wird und daher wiederverwendet werden kann. Außerdem ist der Katalysator meist deutlich wertvoller als das damit hergestellte Produkt. Katalysatorverlust ist daher tunlichst zu vermeiden.

Die Katalysatorabtrennung lässt sich bei heterogen katalysierte Reaktionen technisch einfach bewerkstelligen: Der feste Katalysator verbleibt einfach in der Reaktionszone währenddessen das flüssige und/oder gasförmige Reaktionsgemisch aus dem Reaktor abgezogen wird. Die Abtrennung des Homogenkatalysators aus dem Reaktionsgemisch erfolgt damit mechanisch und unmittelbar innerhalb der Reaktionszone.

Die Abtrennung eines Homogenkatalysators aus einem Reaktionsgemisch ist indes deutlich anspruchsvoller, da der Homogenkatalysator im Reaktionsgemisch gelöst ist. Eine simple mechanische Abtrennung scheidet damit aus. Deswegen wird bei homogenkatalytischen Prozessen der Katalysator im Reaktionsgemisch gelöst aus der Reaktionszone entnommen und in einem gesonderten Schritt von dem Reaktionsgemisch abgetrennt. Die Katalysatorabtrennung erfolgt in der Regel außerhalb der Reaktionszone. Der abgetrennte Katalysator wird in die Reaktionszone zurückgeführt. Da die Abtrennung von Homogenkatalysatoren aus Reaktionsgemischen nie perfekt gelingt – geringfügige Katalysatorverluste müssen in Kauf genommen werden – muss der Katalysatorverlust stets durch Zugabe von Frischkatalysator ausgeglichen werden.

Unter Katalysatorverlust ist in diesem Zusammenhang nicht nur das Abwandern von katalytisch aktivem Material aus der Anlage zu verstehen, sondern auch der Verlust von katalytischer Aktivität: So werden einige Reaktionen in Gegenwart von hocheffektiven, aber auch hochempfindlichen Homogenkatalysatorsystemen wie zum Beispiel metallorganischen Komplexverbindungen durchgeführt. Das im Katalysatorsystem enthaltene Metall lässt sich nahezu vollständig abtrennen und in der Anlage zurück halten. Allerdings wird die Komplexverbindung bei unsachgemäßer Abtrennung leicht zerstört, sodass der zurückgehaltene Katalysator inaktiv und damit unbrauchbar wird.

Die Abtrennung von homogen gelösten Katalysatorsystemen aus Reaktionsmischungen bei möglichst geringen Material- und Aktivitätsverlust stellt mithin eine anspruchsvolle verfahrenstechnische Aufgabe dar.

Diese Aufgabe stellt sich insbesondere auf dem Gebiet der rhodiumkatalysierten Hydroformylierung.

Die Hydroformylierung – auch Oxo-Reaktion genannt – ermöglicht es, Olefine (Alkene) mit Synthesegas (Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff) in Aldehyde umzusetzen. Die erhaltenen Aldehyde weisen dann entsprechend ein Kohlenstoff-Atom mehr auf als die eingesetzten Olefine. Durch anschließende Hydrierung der Aldehyde entstehen Alkohole, die aufgrund ihrer Genese auch „Oxo-Alkohole“ genannt werden.

Grundsätzlich sind alle Olefine der Hydroformylierung zugänglich, in der Praxis werden jedoch meist solche Olefine als Substrat in der Hydroformylierung eingesetzt, die zwei bis 20 Kohlenstoffatome aufweisen. Da die durch Hydroformylierung und Hydrierung erhältlichen Alkohole vielfältig eingesetzt werden können – etwa als Weichmacher für PVC, als Detergentien in Waschmitteln und als Riechstoffe – wird die Hydroformylierung großindustriell praktiziert.

Wichtige Kriterien zur Unterscheidung von technischen Hydroformylierungsverfahren sind neben dem eingesetzten Substrat das Katalysatorsystem, die Phasenaufteilung im Reaktor und die Technik zum Austrag der Reaktionsprodukte aus dem Reaktor. Ein weiterer technisch relevanter Aspekt ist die Anzahl der durchgeführten Reaktionsstufen.

Industriell kommen entweder Cobalt- oder Rhodium-basierte Katalysatorsysteme zum Einsatz, wobei letztere mit Organo-Phosphor-Liganden wie Phosphin-, Phosphit- oder Phosphoramidit-Verbindungen komplexiert werden. Diese Katalysatorsysteme liegen allesamt als Homogenkatalysator gelöst in der Reaktionsmischung vor.

Die Hydroformylierungsreaktion wird meist zweiphasig durchgeführt, mit einer flüssigen Phase, welche die Olefine, den gelösten Katalysator und die Produkte enthält sowie eine Gasphase, welche im Wesentlichen von Synthesegas gebildet wird. Die Wertprodukte werden dann entweder flüssig aus dem Reaktor abgezogen („liquid recycle“) oder gasförmig mit dem Synthesegas ausgetragen („gas recycle“). Auf gas recycle Verfahren lässt sich diese Erfindung nicht anwenden. Ein Sonderfall stellt das Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren dar, bei dem der Katalysator sich in einer wässrigen Phase befindet.

Einige Hydroformylierungsverfahren werden auch in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt. Dabei handelt es sich beispielsweise um Alkane, die in dem Einsatzgemisch enthalten sind.

Da sich die Erfindung im Wesentlichen mit der Abtrennung des Homogenkatalysators aus dem Reaktionsgemisch befasst, wird hinsichtlich der Chemie und Reaktionstechnik der Hydroformylierung auf den umfangreichen Stand der Technik verwiesen. Besonders lesenswert sind:

Falbe, Jürgen: New Syntheses with Carbon Monoxide. Springer, 1980. (Standard-Werk zur Hydroformylierung)

Pruett, Roy L.: Hydroformylation. Advances in Organometallic Chemistry. Vol. 17 Seiten 1 bis 60, 1979 (Übersichtsartikel)

Frohning, Carl D. und Kohlpaintner, Christian W.: Hydroformylation (Oxo Synthesis, Roelen Reaction). Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds. Wiley, 1996. Seiten 29 bis 104. (Übersichtsartikel)

Van Leeuwen, Piet W.N.M und Claver, Carmen (Edit.): Rhodium Catalyzed Hydroformylation. Catalysis by Metal Complexes. Volume 22. Kluwer, 2000. (Monographie zur Rh-katalysierten Hydroformylierung. Schwerpunkt auf der Chemie, aber auch verfahrenstechnische Aspekte werden diskutiert.)

R. Franke, D. Selent und A. Börner: „Applied Hydroformylation“, Chem. Rev., 2012, DOI:10.1021/cr3001803 (Übersicht des aktuellen Forschungsstands).

Ein wesentlicher Schlüssel zu einer erfolgreichen, großindustriellen Durchführung von Rh-basierten, homogen katalysierten Hydroformylierungen ist die Beherrschung der Katalysatorabtrennung.

Dies liegt zum einen daran, dass Rh ein sehr teures Edelmetall ist, dessen Verlust es tunlichst zu vermeiden gilt. Aus diesem Grunde muss das Rhodium aus dem Produktstrom möglichst vollständig abgetrennt und zurückgewonnen werden. Da die Rh-Konzentration in typischen Hydroformylierungsreaktionen lediglich 20 bis 100 ppm beträgt und eine typische „world scale“ Oxo-Anlage eine Jahresleistung von 200 000 Tonnen erzielt, müssen Trennapparate eingesetzt werden, die einerseits einen großen Durchsatz erlauben und andererseits das nur in geringen Mengen enthaltene Rh sicher abscheiden. Erschwerend kommt hinzu, dass die zum Katalysator-Komplex gehörigen Organo-Phosphor-Liganden sehr empfindlich auf Zustandsänderungen reagieren und rasch desaktivieren. Ein desaktivierter Katalysator ist bestenfalls nur aufwändig zu reaktivieren. Die

Katalysatorabtrennung muss deshalb besonders schonend erfolgen. Ein weiteres wichtiges Entwicklungsziel ist die Energie-Effizienz der Trennoperationen.

Der Verfahrenstechniker versteht unter einer Trennoperation eine Maßnahme, bei der ein Stoffgemisch enthaltend mehrere Komponenten in mindestens zwei Stoffgemische überführt wird, wobei die erhaltenen Stoffgemische eine andere mengenmäßige Zusammensetzung als das Ausgangsgemisch aufweisen. Die erhaltenen Stoffgemische weisen in der Regel eine besonders hohe Konzentration der gewünschten Komponente auf, bestenfalls handelt es sich um Reinprodukte. Der Aufreinigungsgrad bzw. die Trennschärfe steht meist im Zielkonflikt mit der Durchsatzleistung und dem erforderlichen apparativen Aufwand und dem Energieeinsatz.

Trennverfahren lassen sich unterscheiden nach dem für die Trennung genutzten physikalischen Effekt. In der Aufarbeitung von Hydroformylierungsmischungen sind im Wesentlichen drei Gruppen von Trennverfahren bekannt nämlich adsorptive Trennverfahren, thermische Trennverfahren und Membrantrennverfahren.

Die erste Gruppe von Trennverfahren, die in der Aufreinigung von Hydroformylierungsmischungen genutzt werden, sind adsorptive Trennverfahren. Hier wird der Effekt der chemischen oder physikalischen Adsorption von Stoffen aus Fluiden an einem anderen flüssigen oder festen Stoff, dem Adsorbens, genutzt. Hierzu wird das Adsorbens in ein Gefäß eingefüllt und von dem zu trennenden Gemisch durchströmt. Die mit dem Fluid geführten Zielstoffe interagieren mit dem Adsorbens und bleiben so an ihm haften, sodass der aus dem Adsorber austretende Stoffstrom um die adsorbierten Stoffe abgereichert (gereinigt) ist. Technisch werden mit Adsorbentien gefüllte Gefäße auch als Scavenger bezeichnet. Man unterscheidet reversible und irreversible Adsorber, je nachdem, ob der Adsorber in der Lage ist, das adsorbierte Material wieder abzugeben (Regeneration) oder es unlösbar bindet. Da Adsorber in der Lage sind, kleinste Festkörpermengen aus Stoffströmen aufzunehmen, eignen sich adsorptive Trennverfahren insbesondere zur Feinreinigung. Für die Grobreinigung sind sie indes nicht geeignet, da das ständige Austauschen irreversibler Adsorber bzw. das ständige Regenerieren reversibler Adsorber technisch aufwändig ist.

Da sich adsorptive Trennverfahren besonders zur Abtrennung von Feststoffen eignen, sind sie dafür prädestiniert, Katalysatorrückstände aus Reaktionsmischungen abzuscheiden. Als Adsorbentien eignen sich hochporöse Materialien wie beispielsweise Aktivkohle oder funktionalisiertes Silica.

In WO 2010/097428 A1 wird die Abtrennung von katalytisch wirksamen Rh-Komplexen aus Hydroformylierungen dadurch bewerkstelligt, dass die Reaktionsmischung zunächst auf eine

Membrantrenneinheit geleitet und das bereits um Rh angereicherte Permeat sodann einem Adsorptionsschritt zugeführt wird.

Aufgrund ihres Abtrennverhaltens werden adsorbtive Trennverfahren nicht zur Abtrennung von aktivem Katalysator in großen Mengen, sondern eher als „Polizeifilter“ zum letztinstanzlichen Rückhalt von Katalysatormaterial genutzt, welches durch vorgeschaltete Trennmaßnahmen nicht aus dem Reaktionsgemisch abgeschieden werden konnte.

Für die kontinuierliche Abtrennung von Homogenkatalysator in großen Mengen kommen nur thermische Trennverfahren oder Membrantrennverfahren in Betracht.

Zu den thermischen Trennverfahren zählen Destillationen und Rektifikationen. Diese großindustriell bewährten Trennverfahren machen sich die unterschiedlichen Siedepunkte der im Gemisch enthaltenen Komponenten zu Nutze, indem das Gemisch verdampft und die verdampfenden Komponenten selektiv auskondensiert werden. Insbesondere hohe Temperaturen und niedrige Drücke in Destillationskolonnen führen zu einer Desaktivierung des Katalysators. Ein weiterer Nachteil der thermischen Trennverfahren ist der stets erforderliche große Energieeinsatz.

Deutlich energieeffizienter sind Membrantrennverfahren: Hierbei wird das Ausgangsgemisch als Feed auf eine Membran gegeben, welche für die unterschiedlichen Komponenten eine unterschiedliche Durchlässigkeit aufweist. Komponenten, welche die Membran besonders gut durchschreiten, werden als Permeat jenseits der Membran gesammelt und abgeführt. Komponenten, welche die Membran bevorzugt zurückhält, werden diesseits als Retentat gesammelt und abgeführt.

In der Membrantechnik kommen unterschiedliche Trenneffekte zu tragen; nicht nur Größenunterschiede der Komponenten (mechanischer Siebeffekt) sondern auch Lösungs- und Diffusionseffekte werden genutzt. Je dichter die trennaktive Schicht der Membran wird, desto dominierender werden Lösungs- und Diffusionseffekte. Eine hervorragende Einführung in die Membrantechnologie bietet:

Melin / Rautenbach: Membranverfahren. Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung.
Springer, Berlin Heidelberg 2004.

Über die Möglichkeiten des Einsatzes der Membrantechnologie zur Aufarbeitung von Hydroformylierungsgemischen berichten

Priske, M. et al.: Reaction integrated separation of homogeneous catalysts in the hydroformylation of higher olefins by means of organophilic nanofiltration. Journal of

Membrane Science, Volume 360, Issues 1-2, 15 September 2010, Pages 77-83;
doi:10.1016/j.memsci.2010.05.002.

Ein großer Vorteil der Membrantrennverfahren im Vergleich zu thermischen Trennverfahren ist der geringere Energieeinsatz; allerdings stellt sich auch bei Membrantrennverfahren das Problem der Desaktivierung des Katalysatorkomplexes.

Gelöst wurde dieses Problem durch das in EP 1 931 472 B1 beschriebene Verfahren zur Aufarbeitung von Hydroformylierungsgemischen, bei dem sowohl im Feed, im Permeat und auch im Retentat der Membran ein bestimmter Kohlenmonoxid-Partialdruck aufrecht erhalten wird. Dadurch gelingt es erstmals, die Membrantechnologie wirksam in der industriellen Hydroformylierung einzusetzen.

Ein weiteres membrangestütztes Verfahren zur Katalysatorabtrennung von homogen katalysierten gas/flüssig-Reaktionen wie insbesondere Hydroformylierungen ist aus der WO 2013/034690 A1 bekannt. Die dort gezeigte Membrantechnik ist besonders auf die Bedürfnisse eines als der Reaktionszone genutzten Strahlschlaufenreaktors eingerichtet.

Eine membrangestützte Abscheidung von Homogenkatalysator aus Hydroformylierungsmischungen ist auch in der bisher unveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 10 2012 223 572 A1 beschrieben. Die dort gezeigten Membrantrenneinheiten umfassen von Zirkulationspumpen bewegte Überstromkreisläufe und werden aus einem Pufferspeicher gespeist. Eine Regelung dieser Anlagenteile ist jedoch nicht ersichtlich.

Ein spezifischer Nachteil von Membrantrennverfahren ist, dass diese noch vergleichsweise junge Technologie mit der Verfügbarkeit der Membranen steht und fällt. Spezielle Membranmaterialien, die sich für die Abscheidung von Katalysatorkomplexen eignen, sind noch nicht in großen Mengen verfügbar. Die Auftrennung großer Stoffströme erfordert aber sehr große Membranflächen und damit verbunden entsprechend viel Material und hohe Investitionskosten.

Die Vorteile von adsorptiver und thermischer Trenntechnik, sowie von der Membrantrenntechnik werden in der noch unveröffentlichten Patentanmeldung DE 10 2013 203 117 A1 kombiniert. Durch vergleichsweise schonende Fahrweise einer thermischen Trennstufe wird ein Großteil der Katalysatorfracht aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt. Eine nahezu vollständige Restreinigung wird über zwei Membrantrenneinheiten bewerkstelligt. Als Polzeifilter wird ein Scavenger eingesetzt. Um die spezifischen Membranflächen zu senken und damit die Materialkosten zu verringern, wird die erste Membrantrenneinheit als „Feed and Bleed“-System einem einzelnen Überstromkreislauf ausgeführt. Die zweite Membrantrenneinheit ist hingegen als zweistufige

Verstärkerkaskade ausgeführt und verfügt über mehrere Überstromkreisläufe. Die unveröffentlichten DE 10 2013 203 117 A1 adressiert auch das Problem von Interferenzen zwischen der Regelung des Reaktors und der Regelung der Katalysatorabtrennung.

Jedes kontinuierlich betriebenes technisches System, das äußeren Störungen ausgesetzt ist, bedarf einer Regelung. Dies gilt auch für die industrielle Durchführung von chemischen Reaktionen. Zwar werden die Reaktionen unter weitestgehend stationären und bekannten Bedingungen gefahren, sodass der Regelungsaufwand in Vergleich zu Maschinen und Fahrzeugen geringer ist. Allerdings treten doch auch hier äußere Störungen in Form von Schwankungen der Zusammensetzung des Einsatzgemisches auf. So können die Substrate einer Hydroformylierung aus wechselnden Quellen stammen, wenn eine Anlage zur Hydroformylierung nicht allein aus einer Rohstoffquelle gespeist wird. Selbst dann, wenn die Anlage unmittelbar an eine einzige Rohstoffquelle angeschlossen ist, etwa an einen Cracker für Erdöl, kann das vom Cracker gelieferte Eduktgemisch hinsichtlich seiner Zusammensetzung schwanken, wenn der Cracker in Abhängigkeit der Rohstoffnachfrage unterschiedlich gefahren wird. Auch die Zusammensetzung des eingesetzten Synthesegases ist in der industriellen Praxis Veränderungen unterworfen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn das Synthesegas aus Abfallstoffen gewonnen wird, welche aus wechselnden Quellen stammen.

Die veränderlichen Einsatzgemische führen bei der Oxosynthese zu Umsatzschwankungen und somit auch zu schwankenden Anteilen an heterogenem Synthesegas in der flüssigen Reaktionsphase. Damit schwankt auch der Volumenstrom des aus der Reaktionszone ausgetragenen Reaktionsgemisches. Diese Schwankungen des Volumenstroms können aber auch durch Rührorgane und Pumpen, wie sie z.B. in Rührkesselreaktoren und Rührkesselkaskaden eingesetzt werden verursacht werden. In Blasensäulenreaktoren oder Strahlschlaufenreaktoren können Störungen der reaktorinternen Hydrodynamik Austragsvolumenschwankungen hervorrufen. Da die Konzentration des in der flüssigen Phase gelösten Homogenkatalysators immer gleich ist, wird im Ergebnis auch eine schwankende (molare bzw. gewichtsbezogene) Menge an Katalysator aus der Reaktionszone abgezogen. Um die Gesamtmenge an Katalysator in der Reaktionszone konstant zu halten, ist ein Ausgleich über die Zugabe des Frischkatalysators erforderlich. Die Regelung der Zugabe des Frischkatalysators ist technisch jedoch sehr aufwändig, da sich der Katalysatorgehalt im Reaktor nur schwierig bestimmen lässt und die Zugabe von Frischkatalysator von Hand erfolgt.

Eine instationäre Synthesegasversorgung erschwert auch deshalb die Abtrennung des Katalysators aus dem Reaktionsgemisch, da die Einhaltung eines CO-Mindestpartialdruckes während der Membran-

abtrennung zur Aufrechterhaltung der Katalysatoraktivität von immanenter Bedeutung ist (EP 1 931 472 B1).

Hinzu kommt, dass ein schwankender Feedvolumenstrom die Abtrennungsleistung der Membranen so genannten Rückhalt – beeinflusst. So wurde beobachtet, dass der Rückhalt einer Membran keine Konstante ist sondern von den Betriebsbedingungen innerhalb der Membrantrennstufe abhängig ist. Als relevante Betriebsparameter sind hier der Transmembrandruck, die Überstromgeschwindigkeit und die Membrantemperatur zu nennen. Diese Größen werden aber von dem Feedvolumenstrom beeinflusst, sodass Schwankungen im Volumenstrom des anströmenden Reaktionsgemisches sich auch auf die Abtrennungsleistung der Membran auswirken. Im Extremfall bedeutet dies, dass bei steigendem Volumenstrom der Rückhalt der Membran sinkt, sodass besonders viel Katalysator verloren geht.

Nicht nur schwankende Betriebsbedingungen im Reaktor wirken sich ungünstig auf die Abtrennung in der Membrantrennstufe auf, auch besteht umgekehrt ein negativer Rückkopplungseffekt:

Wenn der Rückhalt der Membran schwankt, führt dies auch zu einem schwankendem Retentatvolumenstrom. Da das Retentat der Membrantrenneinheit in die Reaktionszone zurückgeführt wird, erhält die Reaktion aus der Katalysatorabtrennung keinen konstanten Rückfluss, sondern ihr werden die Schwankungen des Rezyklats aufgeprägt. Dies erschwert zum einen die Regelung des Katalysatorgehalts im Reaktor durch Frischkatalysatorzugabe; zum anderen wird die Hydrodynamik innerhalb des Reaktors gestört, die bei Gas-/Flüssigphasenreaktionen einen maßgeblichen Einfluss auf die Umsetzung der Edukte hat.

Im Lichte dieses Standes der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren zur Abtrennung von Homogenkatalysator aus Reaktionsmischungen anzugeben, welches bei schwankendem Volumenstrom des aus der Reaktionszone ausgetragenen Reaktionsgemisches die Zugabe von Frischkatalysator vereinfacht und Störungen der Hydrodynamik innerhalb der Reaktionszone vermeidet.

Gelöst wird diese Aufgabe dadurch, dass sowohl der Retentatvolumenstrom der Membrantrenneinheit, als auch der Rückhalt der Membrantrenneinheit durch Regelung konstant gehalten werden.

Gegenstand der Erfindung ist mithin ein Verfahren zur Abtrennung eines Homogenkatalysators aus einem Reaktionsgemisch mittels mindestens einer Membrantrenneinheit, bei welchem das aus einer Reaktionszone stammende, den Homogenkatalysator enthaltende Reaktionsgemisch als Feed der

Membrantrenneinheit aufgegeben wird, bei welchem der Homogenkatalysator im Permeat der Membrantrenneinheit abgereichert und im Retentat der Membrantrenneinheit angereichert wird, bei welchem das Retentat der Membrantrenneinheit in die Reaktionszone zurückgeführt wird, und bei welchem sowohl der Retentatvolumenstrom der Membrantrenneinheit, als auch der Rückhalt der Membrantrenneinheit durch Regelung konstant gehalten werden.

Die Erfindung beruht zunächst auf der an sich überraschenden Erkenntnis, dass sich der Rückhalt einer Membrantrenneinheit aktiv regeln lässt.

Der Rückhalt ist ein Maß für die Fähigkeit einer Membrantrenneinrichtung, eine im Feed enthaltene Komponente im Retentat anzureichern bzw. im Permeat abzureichern.

Der Rückhalt R berechnet sich aus dem permeatseitigen Stoffmengenanteil der betrachteten Komponente an der Membran x_p und dem retentatseitigen Stoffmengenanteil der betrachteten Komponente an der Membran x_R wie folgt:

$$R = 1 - x_p / x_R$$

Die Konzentrationen x_p und x_R sind dabei direkt an den beiden Membranseiten zu messen, nicht aber an den Anschlüssen einer Membrantrenneinheit.

Die Erfindung hat nun erkannt, dass sich der Rückhalt durch geeignete, die Betriebsbedingungen der Membrantrenneinheit betreffende Maßnahmen technisch einstellen und damit konstant halten lässt. Störungen, welche die Reaktionszone auf die Membrantrenneinheit ausübt, können ausgeglichen werden, sodass selbst unter ungünstigen Betriebsbedingungen innerhalb der Reaktionszone ein hoher Rückhalt und damit geringe Katalysatorverluste gewährleistet werden.

Darüber hinaus führt die Regelung des Retentatvolumenstroms zu einer Verstetigung des Rezyklatszuflusses in die Reaktionszone, sodass die Hydrodynamik der Reaktion nicht gestört wird.

Schließlich vermag ein konstanter Rückhalt und ein konstanter Retentatvolumenstrom auch den Katalysatorhaushalt der Reaktionszone auszugleichen, was die Dosierung von Frischkatalysator signifikant vereinfacht.

Insgesamt bewirkt die nachfolgend im Detail beschriebene Regelung der Membrantrenneinheit eine deutliche Verbesserung der Prozessführung in der Reaktionszone und vermindert Katalysatorverluste.

Grundsätzlich ist die vorliegende Erfindung für jedwede homogenkatalytisch durchgeführte Reaktion mit membrantechnischer Katalysatorabtrennung interessant, bei welchen Störungen aus der Reaktionszone die Katalysatorabtrennung beeinflussen. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn der Volumenstrom des aus der Reaktionszone ausgetragenen Reaktionsgemisches schwankt, was bei vielen Gas-/Flüssig-Reaktionen vorkommt. Die Erfindung findet somit vorzugsweise Anwendung auf solche Verfahren, bei dem der Volumenstrom des aus der Reaktionszone ausgetragenen Reaktionsgemisches schwankt, wobei es sich insbesondere um eine Gas-/Flüssig-Reaktion handelt.

Sofern das aus der Reaktionszone ausgetragene Volumen des Reaktionsgemischs in hohem Maße mit der Zeit schwankt, empfiehlt es sich, die Schwankungen des Volumenstroms vor Aufgabe in die Katalysatorabtrennung zu glätten. Dies erfolgt vorzugsweise dadurch, dass das aus der Reaktionszone ausgetragene Reaktionsgemisch in einem Pufferbehälter vorgelegt wird, aus welchem mittels einer ersten, hinsichtlich ihres Fördervolumens einstellbaren Fördereinrichtung das Reaktionsgemisch als Feed der Membrantrenneinheit zugeführt wird, wobei der Volumenstrom des Feeds durch Einstellung des Fördervolumens der ersten Fördereinrichtung in Abhängigkeit des Füllstands des Pufferbehälters dergestalt geregelt wird, dass bei erhöhtem und/oder mit steigendem Füllstand der Volumenstrom erhöht und bei verringertem und/oder mit sinkendem Füllstand der Volumenstrom verringert wird.

Mit Hilfe des Pufferbehälters werden starke Schwankungen des Volumenstroms gedämpft, indem mittels der ersten Fördereinrichtung füllstandsgeregt Reaktionsgemisch aus dem Pufferbehälter der Membrantrenneinheit als Feed zugeführt wird: Der Füllstand des Pufferbehälters ist das Zeitintegral des Volumenstroms des Reaktionsgemisches. Ändert sich der Volumenstrom, schlägt sich diese Änderung auch auf die Veränderung des Füllstands nieder. Ziel der Füllstandsregelung ist, denn Füllstand des Pufferbehälters konstant zu halten. Falls der Füllstand des Pufferbehälters einen vorgegebenen Wert übersteigt oder allgemein beginnt zu steigen, wird entsprechend das Fördervolumen der Fördereinrichtung erhöht, um eine größere Menge aus dem Pufferbehälter in Richtung der Membrantrenneinheit abzuführen. Im Umkehrfall – also bei geringem oder sinkendem Füllstand – wird die Förderleistung der Fördereinrichtung entsprechend herabgesetzt.

Ein entscheidender Aspekt der vorliegenden Erfindung besteht darin, den Rückhalt der Membrantrenneinheit einstellbar zu gestalten. Dies gelingt einfachstenfalls durch Einflussnahme auf einen internen Überstromkreislauf der Membrantrenneinheit. Eine bevorzugte Weiterbildung der Erfindung sieht somit vor, dass die Membrantrenneinheit einen von einer Zirkulationspumpe bewegten Überstromkreislauf umfasst.

Um den Rückhalt der Membrantrenneinheit zu regeln, kommen grundsätzlich zwei unterschiedliche Ansätze in Betracht, die auch vorteilhaft miteinander kombinierbar sind:

So kann die Regelung des Rückhalts der Membrantrenneinheit zumindest teilweise über die Regelung der Temperatur des Überstromkreislaufes erfolgen. Es wurde nämlich gefunden, dass die Temperatur des Überstromkreislaufes Einfluss auf den Rückhalt der Membrantrenneinheit hat. Durch eine einfache Temperaturregelung des Überstromkreislaufes ist es daher möglich, den Rückhalt der Membrantrenneinheit einzustellen.

Alternativ oder ergänzend zu dem thermischen Regelungsansatz schlägt die Erfindung vor, die Regelung des Rückhalts der Membrantrenneinheit zumindest teilweise über die Regelung des Drucks innerhalb des Überstromkreislaufes zu bewerkstelligen. So wurde nämlich gefunden, dass der Transmembrandruck – das ist die Differenz zwischen der Retentat- und Permeatseite der Membran – einen signifikanten Einfluss auf das Rückhaltevermögen der Membran ausübt. Um Einfluss auf den Transmembrandruck zu nehmen, bietet es sich an, den Druck innerhalb des Überstromkreislaufes zu beeinflussen.

Ergänzend ist es möglich, den Druck im Überstromkreislauf dadurch zu regeln, dass bei erhöhtem Druck ein im Permeat der Membraneinheit angeordneter, einstellbarer Fließwiderstand verringert wird. Auf diese Weise wird eine Entlastung des Überstromkreislaufes über die Membran und den genannten Fließwiderstand ermöglicht.

Für den Fall verringertem Drucks im Überstromkreislauf schlägt die Erfindung vor, Permeat aus einem Regelspeicher, der von einem Teil des Permeats der Membrantrenneinheit gespeist wird, abzusaugen und entweder in den Überstromkreislauf oder in den Pufferbehälter zu fördern. Dieser Regelansatz beruht auf der Idee, einen Teil des Permeats der Membrantrenneinheit in einen Pufferspeicher zu sammeln und das gesammelte Permeat als Regelmasse zu verwenden. Dies kann auf zwei Weisen erfolgen: Entweder wird das gesammelte Permeat direkt in den Überstromkreislauf eingefördert, um den Druck im Überstromkreislauf zu erhöhen. Alternativ wird das gesammelte Permeat in den füllstandsgeregelten Pufferbehälter gefördert, was die erste Fördereinrichtung wiederum dazu veranlasst, eine größere Menge an Material aus dem Pufferbehälter in den Überstromkreislauf zu fördern. Welche der beiden Optionen gewählt wird, hängt letztendlich von dem Druckniveau des gesammelten Permeats ab: Liegt es oberhalb des Drucks im Pufferbehälter, kann dieser über ein einfaches Ventil mit Permeat befüllt werden. Hat das Permeat jedoch bereits mehrere Membrantrennschritte durchlaufen und dabei einen großen Druckverlust erlitten, bietet es

sich an, das Permeat aus dem Regelspeicher direkt in den Überstromkreislauf zu pumpen. Hierfür ist eine entsprechende Hochdruckpumpe erforderlich.

Eine bevorzugte Weiterbildung der Erfindung sieht vor, zur Förderung des Permeats aus dem Regelspeicher in den Überstromkreislauf bzw. in den Pufferbehälter eine zweite, hinsichtlich ihres Fördervolumens einstellbare Fördereinrichtung vorzusehen, deren Fördervolumen in Abhängigkeit der Druckdifferenz zwischen dem Überstromkreislauf und dem Permeat der Membrantrenneinheit eingestellt wird. Die Druckdifferenz zwischen dem Überstromkreislauf und dem Permeat der Membrantrenneinheit entspricht dem Transmembrandruck, welcher entscheidenden Einfluss auf den Rückhalt der Membran hat. Durch Einstellung des Fördervolumens in Abhängigkeit des Transmembrandrucks kann dieser gezielt mit Hilfe der zweiten Fördereinrichtung eingestellt werden.

Es wurde bereits erwähnt, dass beide den Überstromkreislauf betreffende Regelansätze, nämlich Druckregelung und Temperaturregelung, miteinander kombinierbar sind. Ganz besonders bevorzugt ist dabei eine Kombination aus einer thermostatischen Regelung, welcher die Temperatur des Überstromkreislaufes konstant hält und eine Druckregelung wie vorstehen beschrieben. Die Druckregelung ist nämlich deutlich dynamischer als die Temperaturregelung und erlaubt deswegen eine bessere Regelgüte. Da die Temperatur jedoch auch einen Einfluss auf den Rückhalt hat, sollte dieser durch die thermostatische Regelung unterdrückt werden, um eine Interferenz zwischen Temperaturschwankungen und Druckschwankungen zu vermeiden.

Um die Regelgüte weiter zu verbessern, empfiehlt es sich, die Überstromgeschwindigkeit innerhalb des Überstromkreislaufes der Membrantrenneinheit konstant zu halten mit dem Ziel, volumetrische Schwingungen zu unterdrücken.

Dies gelingt einfachstenfalls dadurch, dass zur Herstellung der Überstromgeschwindigkeit eine hinsichtlich ihres Fördervolumens einstellbare Zirkulationspumpe verwendet wird, die den Überstromkreislauf seine Geschwindigkeit aufprägt. Das Fördervolumen der Zirkulationspumpe wird dann in Abhängigkeit der Überstromgeschwindigkeit eingestellt.

Wie bereits oben ausgeführt wird der Katalysatorhaushalt der Reaktionszone dadurch ausgeglichen, wenn sowohl der Rückhalt der Membrantrenneinheit, als auch der Retentatvolumenstrom konstant gehalten wird. Die Konstanthaltung des Volumenstroms des Retentats erfolgt vorzugsweise mittels eines im Retentat angeordneten, einstellbarem Fließwiderstandes, dessen Fließwiderstand in Abhängigkeit des Volumenstroms des Retentats eingestellt wird.

Das erfindungsgemäße Regelungskonzept ist hervorragend zur Katalysatorabtrennung aus homogenen katalysierten Gas-/Flüssigphasen-Reaktionen anzuwenden, bei deren Durchführung mit schwankendem Gasanteil in der flüssigen Phase des Reaktionsaustrags zu rechnen ist: Dazu gehören die folgenden Reaktionen: Oxidationen, Epoxidierungen, Hydroformylierungen, Hydroaminierungen, Hydroaminomethylierungen, Hydrocyanierungen, Hydrocarboxyalkylierung, Aminierungen, Ammonoxydation, Oximierungen, Hydrosilylierungen, Ethoxylierungen, Propoxylierungen, Carbonylierungen, Telomerisierungen, Methathesen, Suzuki-Couplings oder Hydrierungen.

Die genannten Reaktionen können allein oder miteinander kombiniert innerhalb der Reaktionszone ablaufen.

Ganz besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäße Regelungskonzept jedoch für die Abtrennung eines Organo-Metallkomplekxkatalysators aus einer Hydroformylierungs-Reaktion angewandt, bei welcher wenigstens eine, mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweisende Substanz mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff umgesetzt wird. In der Regel handelt es sich bei der besagten Substanz um ein Olefin, welches im Zuge der Hydroformylierung zu einem Aldehyd umgesetzt wird.

Sofern in der Reaktionszone eine Hydroformylierung durchgeführt wird, können dort grundsätzlich alle hydroformylierbaren Olefine eingesetzt werden. Dies sind in der Regel solche Olefine mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen. In Abhängigkeit von dem eingesetzten Katalysatorsystem können sowohl endständige, als auch nicht-endständige Olefine hydroformyliert werden. Rhodium-Phosphit-Systeme können sowohl endständige, als auch nicht-endständige Olefine als Substrat verwenden. Als Organo-Metallkomplex-Katalysatoren werden deswegen bevorzugt Rh-Phosphit Systeme eingesetzt.

Die eingesetzten Olefine müssen auch nicht als Reinstoff eingesetzt werden, vielmehr können auch Olefingemische als Edukt genutzt werden. Olefingemische sind zu verstehen einerseits als Gemische verschiedener Isomere von Olefinen mit einer einzigen Anzahl von Kohlenstoffatome; andererseits kann ein Olefingemisch aber auch Olefine mit unterschiedlichen Anzahlen von Kohlenstoffatomen und deren Isomere umfassen. Ganz besonders bevorzugt werden Olefine mit 8 Kohlenstoffatomen in dem Verfahren eingesetzt und mithin zu Aldehyden mit 9 Kohlenstoffatomen hydroformyliert.

Ganz besonders bevorzugt wird die Erfindung für Katalysatorabtrennung aus homogenkatalysierten Hydroformylierungsverfahren eingesetzt, bei der der Metallkatalysator durch Liganden modifiziert ist. Ganz besonders bevorzugt werden mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens Katalysatorkomplexe mit Mono- und Polyphosphitliganden mit oder ohne Stabilisatorzusatz

abgetrennt. Die vorliegende Erfindung wird deswegen besonders bevorzugt auf solche Katalysatorsysteme angewendet, da solche Systeme in hohem Maße zur Desaktivierung neigen und deswegen besonders schonend abgetrennt werden müssen. Dies gelingt nur mit Hilfe der Membrantrenntechnik.

Gegenstand der Erfindung ist auch eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Dieser umfasst:

- a) eine Reaktionszone zur Herstellung eines einen Homogenkatalysator enthaltenden Reaktionsgemisches;
- b) eine Membrantrenneinheit zur Abtrennung des Homogenkatalysators aus dem Reaktionsgemisch unter Erhalt eines von Homogenkatalysator abgereicherten Permeats und eines mit Homogenkatalysator angereicherten Retentats;
- c) einen Katalysatorrücklauf zur Rückführung des mit Homogenkatalysator angereicherten Retentats in die Reaktionszone;
- d) und Mittel zur Regelung des Rückhalts und des Retentatvolumenstroms der Membrantrenneinheit.

Unter der Reaktionszone ist mindestens ein Reaktor zur Durchführung einer chemischen Reaktion zu verstehen, bei der das Reaktionsgemisch entsteht.

Als Reaktorbauart kommen insbesondere solche Apparate in Betracht, die eine Gas-/Flüssigphasenreaktion erlauben. Dies können beispielsweise Rührkesselreaktoren oder Rührkesselkaskaden sein. Bevorzugt wird ein Blasensäulen-Reaktor eingesetzt. Blasensäulen-Reaktoren sind im Stand der Technik allgemein bekannt und werden ausführlich im Ullmann beschrieben:

Deen, N.G., Mudde, R.F., Kuipers, J.A.M., Zehner, P. and Kraume, M.: Bubble Columns.
Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Published Online: 15 January 2010.
DOI: 10.1002/14356007.b04_275.pub2

Da sich Blasensäulenreaktoren aufgrund ihres Strömungsverhaltens nicht beliebig skalieren lassen, ist es bei einer Anlage mit sehr großer Produktionskapazität erforderlich, statt eines einzelnen großen Reaktors zwei oder mehr parallel geschaltete kleinere Reaktoren vorzusehen. So können bei einer world-scale Anlage mit einer Leistung von 30 t/h entweder zwei oder drei Blasensäulen mit jeweils 15

t/h bzw. 10 t/h Kapazität vorgesehen werden. Die Reaktoren arbeiten bei denselben Reaktionsbedingungen parallel. Die Parallelschaltung mehrerer Reaktoren hat auch den Vorteil, dass bei einer geringeren Anlagenauslastung der Reaktor nicht im energetisch ungünstigen Teillastbereich gefahren werden muss. Stattdessen wird einer der Reaktoren komplett abgeschaltet und der andere Reaktor weiterhin unter Volllast gefahren. Eine Dreifachverschaltung kann entsprechend noch flexibler auf Bedarfsänderungen reagieren.

Wenn also hier von einer Reaktionszone die Rede ist, heißt das nicht zwangsläufig, dass es sich nur um einen Apparat handelt. Es können auch mehrere miteinander verschaltete Reaktoren gemeint sein.

Unter einer Membrantrenneinheit ist eine Baugruppe von Apparaten bzw. Organen oder Armaturen zu verstehen, die zur Abtrennung des Katalysators aus dem Reaktionsgemisch genutzt werden. Neben der eigentlichen Membran sind dies Ventile, Pumpen und weitere Regelorgane.

Die Membran selbst kann in unterschiedlichen Modulbauweisen ausgeführt sein. Bevorzugt ist dabei das Spiralwickelement.

Vorzugsweise werden Membranen eingesetzt, die eine trennaktive Schicht aus einem Material, ausgewählt aus Celluloseacetat, Cellulosetriacetat, Cellulosenitrat, regenerierter Cellulose, Polyimiden, Polyamiden, Polyetheretherketonen, sulfonierten Polyetheretherketonen, aromatischen Polyamiden, Polyamidimiden, Polybenzimidazolen, Polybenzimidazolone, Polyacrylnitril, Polyarylethersulfone, Polyester, Polycarbonaten, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Polypropylen, endständig oder seitenständig organomodifiziertem Siloxan, Polydimethylsiloxan, Silicone, Polyphosphazene, Polyphenylsulfide, Polybenzimidazole, 6.6 Nylon®, Polysulfone, Polyaniline, Polypropylene, Polyurethane, Acrylonitril/Glycidylmethacrylat (PANGMA), Polytrimethylsilylpropyne, Polymethylpentyne, Polyvinyltrimethylsilan, Polyphenylenoxid, alpha-Aluminiumoxide, gamma-Aluminiumoxide, Titaniumoxide, Siliciumoxide, Zirkoniumoxide, mit Silanen hydrophobisierte keramische Membranen, wie sie in EP 1 603 663 B1 beschrieben sind, Polymere mit intrinsischer Mikroporosität (PIM) wie PIM-1 und anderen, wie sie z. B. in EP 0 781 166 und in „Membranes“ von I. Cabasso, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley and Sons, New York, 1987, beschrieben werden, aufweisen. Die oben genannten Stoffe können insbesondere in der trennaktiven Schicht ggf. durch Zugabe von Hilfsstoffen vernetzt vorliegen oder als so genannte Mixed Matrix Membranen mit Füllstoffen wie z.B. Carbon Nano Tubes, Metal Organic Frameworks oder Hollow Spheres sowie Partikel von anorganischen Oxiden oder anorganische Fasern, wie z. B. Keramik- oder Glasfasern versehen sein.

Besonders bevorzugt werden Membranen eingesetzt, die als trennaktive Schicht eine Polymerschicht aus endständig oder seitenständig organomodifiziertem Siloxan, Polydimethylsiloxan oder Polyimid aufweisen, die aus Polymeren mit intrinsischer Mikroporosität (PIM) wie PIM-1 aufgebaut sind, oder wobei die trennaktive Schicht über eine hydrophobierte keramische Membran aufgebaut ist.

Ganz besonders bevorzugt werden Membranen aus endständig oder seitenständig organomodifiziertem Siloxanen oder Polydimethylsiloxanen eingesetzt. Solche Membranen sind kommerziell erhältlich.

Neben den oben genannten Materialien können die Membranen weitere Materialien aufweisen. Insbesondere können die Membranen Stütz- oder Trägermaterialien aufweisen, auf die die trennaktive Schicht aufgebracht ist. Bei solchen Verbundmembranen liegt neben der eigentlichen Membrane noch ein Stützmaterial vor. Eine Auswahl von Stützmaterialien beschreibt EP 0 781 166, auf welches explizit verwiesen wird.

Eine Auswahl von kommerziell erhältlicher Lösungsmittel stabiler Membranen sind die MPF und Selro Serien von Koch Membrane Systems, Inc., unterschiedliche Typen von Solsep BV, die Starmem™ Serie von Grace/UOP, die DuraMem™ und PuraMem™ Serie von Evonik Industries AG, die Nano-Pro Serie von AMS Technologies, die HITK-T1 von IKTS, sowie oNF-1, oNF-2 und NC-1 von der GMT Membrantechnik GmbH und die inopor®nano Typen der Inopor GmbH.

Die vorliegende Erfindung soll nun anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden. Hierfür zeigen:

- Figur 1: Regelkonzept für eine einstufige Membranabtrennung mit Rückdosierung des Permeats in den Überstromkreislauf;
- Figur 2: Regelkonzept für eine einstufige Membranabtrennung mit Rückdosierung des Permeats in den Pufferbehälter;
- Figur 3: Regelkonzept für eine zweistufige Membranabtrennung mit Rückdosierung des Permeats in den Überstromkreislauf bzw. in den Pufferbehälter und ohne Thermostat.

Figur 1 zeigt eine erste Ausführungsform der Erfindung, verkörpert in einem Regelkonzept für eine einstufige Membranabtrennung. Eine Reaktionszone 1 wird kontinuierlich mit Edukt 2 beschickt.

Sofern innerhalb der Reaktionszone 1 eine Hydroformylierung durchgeführt wird, handelt es sich bei den Edukten um Olefine und Synthesegas sowie Lösungsmittel in Gestalt von Alkanen, welche die Olefine begleiten. Die Edukte liegen in flüssiger und gasförmiger Form vor, insbesondere werden die Olefine und das Lösungsmittel flüssig in die Reaktionszone 1 eingespeist, währenddessen das Synthesegas gasförmig eingetragen wird. Der Einfachheit halber ist hier lediglich ein die Gesamtheit der Edukte 2 repräsentierender Pfeil dargestellt.

Zur Beschleunigung der Reaktion wird Frischkatalysator 3 in die Reaktionszone 1 hinzugegeben. Der Katalysator ist innerhalb des in der Reaktionszone 1 enthaltenden Reaktionsgemisches 4 homogen gelöst. Das flüssige Reaktionsgemisch 4 wird kontinuierlich aus der Reaktionszone 1 abgezogen, allerdings mit über der Zeit schwankendem Volumenstrom. Ein später im Detail erläutertes Retentat 5 wird in die Reaktionszone 1 zurückgeführt.

Um die volumetrischen Schwankungen des aus der Reaktionszone 1 abgezogenen Reaktionsgemisches 4 zu dämpfen, wird das flüssige Reaktionsgemisch 4 zunächst in einen Pufferbehälter 6 vorgelegt. Gegebenenfalls werden zuvor Gasanteile aus dem flüssigen Reaktionsgemisch 4 entfernt (nicht dargestellt).

Der Pufferbehälter 6 verfügt über eine Füllstandsregelung 7, welche den Füllstand innerhalb des Pufferbehälters kontinuierlich misst und ihn im Bereich eines Soll-Wertes konstant hält. Dies geschieht dadurch, dass über eine erste Fördereinrichtung 8 in Gestalt einer Pumpe kontinuierlich Reaktionsgemisch 4 aus dem Pufferbehälter 6 abgezogen wird. Die erste Fördereinrichtung 8 ist hinsichtlich ihres Fördervolumenstroms einstellbar. Die Einstellung der Förderrate erfolgt über die Füllstandsregelung 7: Hat der Füllstand innerhalb des Pufferbehälters 6 den eingestellten Sollwert überschritten, wird die Förderrate der ersten Fördereinrichtung 8 gesteigert, um den Füllstand abzubauen. Umgekehrt verringert die Füllstandsregelung 7 den Fördervolumenstrom der ersten Fördereinrichtung 8 dann, wenn der Füllstand innerhalb des Pufferbehälters 6 unter den Sollwert gefallen ist.

Die Füllstandsregelung 7 kann auch so betrieben werden, dass die Förderrate der ersten Fördereinrichtung bereits dann gesteigert wird, wenn der Füllstand steigt, bzw. gesenkt wird, wenn er fällt. In diesem Fall ist nicht der Füllstand die Regelgröße, sondern die zeitliche Veränderung des Füllstands. Die zeitliche Veränderung des Füllstands entspricht im Wesentlichen dem sich ändernden Volumenstrom aus der Reaktionszone 1, sodass diese Regelgröße bevorzugt ist. Allerdings ist die Regelung des Füllstands (entsprechend dem Zeitintegral des Volumenstroms des Reaktionsgemisches

4) technisch einfacher zu realisieren, sodass auch diese Regelgröße herangezogen werden kann. Selbstverständlich können auch beide Regelgrößen gleichzeitig geregelt werden.

Insgesamt bewirkt die Füllstandsregelung 7 zusammen mit der ersten Fördereinrichtung 8 eine Verstetigung des Feeds 9, der von der ersten Fördereinrichtung 8 einer Membrantrenneinrichtung 10 aufgegeben wird.

Die Membrantrenneinrichtung 10 ist eine Baugruppe, die eine Vielzahl von einzelnen Aggregaten und Regelorgan enthält, die im Folgenden näher beschrieben werden. Herzstück der Membrantrenneinrichtung 10 ist die eigentliche Membran 11, an der die Abtrennung des Homogenkatalysators aus dem Reaktionsgemisch erfolgt. Hierzu wird das Reaktionsgemisch 4 als Feed 9 in einen internen Überstromkreislauf 12 der Membrantrenneinheit 10 eingespeist. Der Überstromkreislauf 12 wird von einer Zirkulationspumpe 13 bewegt. Die Temperatur des Materials innerhalb des Überstromkreislaufes 12 von einem Thermostat 14 konstant gehalten. Der Thermostat 14 umfasst einen Wärmetauscher 15 und einen Temperaturregler 16. Sofern die Temperatur innerhalb des Überstromkreislaufes 12 unter einem eingestellten Sollwert fällt und/oder beginnt zu sinken, veranlasst der Temperaturregler 16 den Wärmetauscher 15 Wärme von außen in den Überstromkreislauf 12 einzubringen (nicht dargestellt). Im umgekehrten Fall bei zu hoher und/oder steigender Überstromtemperatur wird der Überstromkreislauf 12 über den Wärmetauscher 15 gekühlt. Die Konstanthaltung der Temperatur innerhalb des Überstromkreislaufes 12 trägt zur Konstanthaltung des Rückhalts der Membrantrenneinrichtung 10 bei.

Der Überstromkreislauf 12 durchläuft dann noch einen internen Druckmesser 17 und einen ersten Durchflussregler 18, bevor er auf die eigentliche Membran 11 aufgegeben wird. Die Funktion des internen Druckmessers 17 wird später erläutert; der Durchflussregler 18 dient zur Einstellung der Überstromgeschwindigkeit (das ist der Übervolumenstrom innerhalb des Überstromkreislaufes 12) mit Hilfe der Zirkulationspumpe 13. Dieses ist nämlich ebenfalls hinsichtlich ihres Fördervolumens einstellbar, wobei die Einstellung des Fördervolumens von dem ersten Durchflussregler 18 vorgegeben wird. Ist die Überstromgeschwindigkeit zu gering und/oder beginnt zu sinken, veranlasst der erste Durchflussregler 18 die Zirkulationspumpe 13 zu einer größeren Förderleistung, sodass sich die Überstromgeschwindigkeit erhöht. Ist die Überstromgeschwindigkeit zu hoch und/oder beginnt zu steigen, regelt der Durchflussregler 18 die Förderrate der Zirkulationspumpe 13 herab.

Thermostat 14 und erster Durchflussregler 18 sorgen idealerweise dafür, dass der Membran 11 mit konstantem Volumenstrom und konstanter Temperatur überströmt wird.

Die Membran 11 ist hinsichtlich der unterschiedlichen Komponenten ihres Feeds unterschiedlich durchlässig. So ist die Durchlässigkeit der Membran 11 für den homogen gelösten Katalysator geringer als für die übrigen Komponenten des Reaktionsgemisches. Dies führt dazu, dass der Katalysator diesseits der Membran in dem Retentat 5 angereichert wird, währenddessen die Konzentration des Katalysators auf der anderen Seite der Membran, im sogenannten Permeat 19, abgereichert wird. Das Retentat 5 wird teilweise mit frischem Feed 9 vermischt wieder in den Überstromkreislauf 12 zurückgeführt. Der übrige Teil des Retentats 5 wird über einen Volumenstromregler 20 aus der Membrantrenneinheit 10 abgezogen.

Der Volumenstromregler 20 umfasst einen im Retentat angeordneten, einstellbaren Fließwiderstand 21 in Gestalt eines Ventils, dessen Fließwiderstand durch einen zweiten Durchflussregler 22 eingestellt wird. Sinkt der Retentatvolumenstrom unter einen voreingestellten Wert, wird dies vom zweiten Durchflussregler 22 detektiert und in eine Verringerung des Fließwiderstandes 21 umgesetzt, das bedeutet, Ventil 21 öffnet sich. Ist der Retentatvolumenstrom zu groß, wird der Fließwiderstand 21 durch Schließen des Ventils gesenkt. Besonders bevorzugt wird hier ein gleichprozentiges Ventil als Fließwiderstand eingesetzt und ein Regler mit PID-Charakteristik. Das die Membrantrenneinheit 10 verlassene Retentat 5 wird mit nahezu konstantem Retentatvolumenstrom in die Reaktionszone 4 zurückgeführt.

Das ebenfalls die Membrantrenneinrichtung 10 verlassene Permeat 19 durchläuft einen externen Druckmesser 23 und einen im Permeat angeordneten Fließwiderstand 24 und gelangt schließlich in einen Regelspeicher 25. Über einen Auslass 26 verlässt das Permeat 19 die Katalysatorabtrennung und wird einer nachgeschalteten, hier nicht dargestellten Produktabtrennung zugeführt. Die Produktabtrennung trennt das Wertprodukt der innerhalb der Reaktionszone 4 durchgeführten Reaktion aus dem Permeat ab. Hierzu wird insbesondere auf die noch unveröffentlichte Patentanmeldung DE 10 2013 203 117 A1 verwiesen oder auf die EP 1 931 472 B1. Da das Permeat 19 am Auslass 26 der Katalysatorabtrennung weitestgehend frei von Katalysatorbestandteilen ist, kann die Produktabtrennung ohne Rücksichtnahme auf die Stabilität des Katalysators unter harschen Bedingungen erfolgen.

Der die Katalysatorabtrennung durch ihren Auslass 26 verlassene Permeatstrom ist deshalb weitestgehend frei von Katalysator, da die Membrantrenneinheit so geregelt ist, dass ihr Rückhalt stets im optimalen Bereich liegt. Dies gelingt insbesondere durch die Regelung des Transmembrandrucks Δp der Membrantrenneinheit, wie im Folgenden beschrieben werden wird.

Der Transmembrandruck Δp ist die Druckdifferenz zwischen dem Druck auf der Feed- bzw. Retentatseite und der Permeatseite der Membran. Der feedseitige Druck wird bei dem vorliegenden Regelkonzept über den internen Druckmesser 17 gemessen, wohingegen der permeatseitige Druck über den externen Druckmesser 23 gemessen wird. Die Differenz, also der Transmembrandruck, wird von einem Differenzregler 27 bestimmt. Der Differenzregler 27 nimmt den feedseitigen Druck im Überstromkreislauf 12 von dem internen Druckmesser 17 entgegen und subtrahiert von ihm den permeatseitigen Druck, den er von dem externen Druckmesser 23 erhält.

Um den Transmembrandruck Δp konstant zu halten, wird insbesondere der Druck innerhalb des Überstromkreislaufes 12 konstant gehalten. Ist dieser zu niedrig, veranlasst der Differenzregler 27 eine zweite Fördereinrichtung 28 Permeat aus dem Regelspeicher 25 in den Überstromkreislauf 12 einzutragen. Durch das zusätzliche Material (Permeat) innerhalb des Überstromkreislaufes 12 steigt der am internen Druckmesser 17 gemessene Druck des Überstromkreislaufes 12. Die Dosierung des Druckes gelingt dadurch, dass die zweite Fördereinrichtung 28 hinsichtlich ihrer Förderrate einstellbar ist. Es handelt sich nämlich bei der zweiten Fördereinrichtung 28 um eine Pumpe, deren Drehzahl einstellbar ist. Das Fördervolumen ist direkt proportional zu der Drehzahl. Alternativ könnte das Schluckvolumen der Pumpe verstellt werden, was bei einer konstanten Drehzahl zu einem veränderten Fördervolumen führt. Wie auch immer wird das Fördervolumen der zweiten Fördereinrichtung 28 in Abhängigkeit des Drucks innerhalb des Überstromkreislaufes 12 eingestellt. Bei erhöhtem Druck innerhalb des Überstromkreislaufes 12 wird die Förderrate der zweiten Fördereinrichtung 28 herabgesetzt.

Bevorzugt wird jedoch der Fließwiderstand 24 im Permeat reduziert, falls der Transmembrandruck zu groß ist. Dies begünstigt den Abfluss des Permeats 19 aus der Membrantrenneinheit 10, sodass der Transmembrandruck Δp wieder korrekt eingestellt wird. Auch ist es möglich, den Permeatvolumenstrom über den Fließwiderstand 24 im Permeat zu regeln. Der Druck innerhalb des Überstromkreislaufes 12 würde dann einzig über die zweite Fördereinrichtung 28 eingestellt werden.

Die hier beschriebene Regeleinrichtung der Membrantrenneinheit ist vor Einflüssen aus der Reaktionszone 4 weitestgehend abgeschirmt, da ein erhöhter Volumenstrom aus der Reaktionszone 4 zunächst über den Pufferbehälter 6 gedämpft wird und zudem eine Verringerung der Förderrate der zweiten Fördereinrichtung 28 bewirkt. Die beiden Fördereinrichtungen 8 und 28 arbeiten somit gegenläufig: Falls die erste Fördereinrichtung 8 viel Feed liefert, wird über die zweite Fördereinrichtung 28 wenig Permeat aus dem Regelspeicher 25 zurückgeführt. Entsprechend umgekehrt wird aus dem Regelspeicher 25 viel Permeat über die zweite Fördereinrichtung 28

entnommen, falls über die erste Fördereinrichtung 8 wenig Reaktionsgemisch in die Membrantrenneinheit 10 geliefert wird, weil der Füllstand im Pufferbehälter 6 gering ist.

Figur 2 zeigt eine zweite Ausführungsform der Erfindung in Gestalt eines abgewandelten Regelungskonzeptes. Das zweite Konzept in Figur 2 entspricht im Wesentlichen dem ersten, in Figur 1 gezeigten Regelungskonzept. Der Unterschied besteht darin, dass das von der zweiten Fördereinrichtung 28 aus dem Regelspeicher 25 zurückgeförderte Permeat nicht in den Überstromkreislauf 12, sondern in den Pufferbehälter 6 zurückgefördert wird. Dies hat gegenüber der in Figur 1 gezeigten Ausführungsform den Vorteil, dass die zweite Fördereinrichtung 28 auf einem geringeren Druckniveau arbeiten kann als die zweite Fördereinrichtung bei der in Figur 1 gezeigten Ausführungsform. Die zweite Fördereinrichtung 28 der zweiten Ausführungsform fällt somit deutlich preisgünstiger aus als die der ersten Ausführungsform. Der Druck im Überstromkreislauf 12 wird bei der zweiten Ausführungsform somit über die erste Fördereinrichtung 8 aufgeprägt, die in beiden Fällen als Hochdruckpumpe ausgeführt ist.

Bei dem in Figur 2 gezeigten Regelkonzept bewirkt ein sinkender Druck innerhalb des Überstromkreislaufes 12 einen rascher steigenden Füllstand innerhalb des Pufferbehälters 6, da die zweite Fördereinrichtung 28 Permeat aus dem Regelspeicher 25 in den Pufferbehälter 6 überführt. Die Füllstandsregelung 7 veranlasst dann die erste Fördereinrichtung 8 eine größere Menge Feed in die Membrantrenneinheit 10 einzufördern.

Ein Nachteil des zweiten Regelungskonzeptes gegenüber dem ersten Regelungskonzept ist, dass es auf Grund des zwischengeschalteten Pufferspeichers 6 nur verzögert anspricht. Die Regelung des Transmembrandrucks spricht bei der in Figur 1 gezeigten ersten Ausführungsform „härter“ an, da dort das zurückgeförderte Permeat direkt in den Überstromkreislauf 12 eingepresst wird.

Figur 3 zeigt eine dritte Ausführungsform der Erfindung, die im Prinzip eine Kombination der beiden anderen Ausführungsformen darstellt. Es handelt sich hierbei um eine zweistufige Membranabtrennung, bei der hinter der ersten Membran 11 noch eine zweite Membran 29 angeordnet ist. Der Druck im Überstromkreislauf 12 der ersten Membran 11 wird entsprechend der zweiten Ausführungsform durch Zwischenschalten des Pufferbehälters 6 geregelt. Dies ist beim Überstromkreislauf 30 der zweiten Membran 29 ebenfalls der Fall. Allerdings wird hier bei erhöhtem Druck im zweiten Überstromkreislauf 30 Feed über eine dritte Fördereinrichtung 31 in Gestalt eines dritten Fließwiderstandes entnommen und in den Pufferbehälter 6 zurückgeführt.

Das über den Auslass 26 der Katalysatorabtrennung entnommene Permeat wird hinsichtlich seines Volumenstroms über einen Ausflussregler 32 konstant gehalten, der über einen am Regelspeicher 33 der zweiten Membrantrennstufe angeordneten Füllstandsregler 34 geregelt wird.

Bezugszeichenliste

- | | |
|----|-----------------------------|
| 1 | Reaktionszone |
| 2 | Edukt |
| 3 | Frischkatalysator |
| 4 | Reaktionsgemisch |
| 5 | Retentat |
| 6 | Pufferbehälter |
| 7 | Füllstandsregelung |
| 8 | erste Fördereinrichtung |
| 9 | Feed |
| 10 | Membrantrenneinrichtung |
| 11 | Membran |
| 12 | Überstromkreislauf |
| 13 | Zirkulationspumpe |
| 14 | Thermostat |
| 15 | Wärmetauscher |
| 16 | Temperaturregler |
| 17 | interner Druckmesser |
| 18 | erster Durchflussregler |
| 19 | Permeat |
| 20 | Volumenstromregler |
| 21 | Fließwiderstand im Retentat |
| 22 | zweiter Durchflussregler |

- 23 externer Druckmesser
- 24 Fließwiderstand im Permeat
- 25 Regelspeicher
- 26 Auslass der Katalysatorabtrennung
- 27 Differenzregler
- 28 zweite Fördereinrichtung
- 29 zweite Membran
- 30 Überstromkreislauf der zweiten Membran
- 31 dritte Fördereinrichtung
- 32 Ausflussregler
- 33 Regelspeicher der zweiten Membrantrennstufe
- 34 Füllstandsregler des Regelspeichers der zweiten Membrantrennstufe

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung eines Homogenkatalysators aus einem Reaktionsgemisch mittels mindestens einer Membrantrenneinheit, bei welchem das aus einer Reaktionszone stammende, den Homogenkatalysator enthaltende Reaktionsgemisch als Feed der Membrantrenneinheit aufgegeben wird, bei welchem der Homogenkatalysator im Permeat der Membrantrenneinheit abgereichert und im Retentat der Membrantrenneinheit angereichert wird, und bei welchem das Retentat der Membrantrenneinheit in die Reaktionszone zurückgeführt wird, dadurch gekennzeichnet, dass sowohl der Retentatvolumenstrom der Membrantrenneinheit, als auch der Rückhalt der Membrantrenneinheit durch Regelung konstant gehalten werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Volumenstrom des aus der Reaktionszone ausgetragenen Reaktionsgemisches schwankt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das aus der Reaktionszone ausgetragene Reaktionsgemisch in einem Pufferbehälter vorgelegt wird, aus welchem mittels einer ersten, hinsichtlich ihres Fördervolumens einstellbaren Fördereinrichtung das Reaktionsgemisch als Feed der Membrantrenneinheit zugeführt wird, wobei der Volumenstrom des Feeds durch Einstellung des Fördervolumens der ersten Fördereinrichtung in Abhängigkeit des Füllstands des Pufferbehälters dergestalt geregelt wird, dass bei erhöhtem und/oder mit steigendem Füllstand der Volumenstrom erhöht und bei verringertem und/oder mit sinkendem Füllstand der Volumenstrom verringert wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Membrantrenneinheit einen von einer Zirkulationspumpe bewegten Überstromkreislauf umfasst.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Regelung des Rückhalts der Membrantrenneinheit zumindest teilweise über die Regelung der Temperatur des Überstromkreislaufs erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Regelung des Rückhalts der Membrantrenneinheit zumindest teilweise über die Regelung des Drucks im Überstromkreislauf erfolgt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Regelung des Drucks im Überstromkreislauf dadurch erfolgt, dass bei erhöhtem Druck im Überstromkreislauf ein im Permeat der Membrantrenneinheit angeordneter, einstellbarer Fließwiderstand verringert wird.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil des Permeats der Membrantrenneinheit in einem Regelspeicher gesammelt wird, und dass die Regelung des Drucks im Überstromkreislauf dadurch erfolgt, dass bei verringertem Druck im Überstromkreislauf Permeat aus dem Regelspeicher in den Überstromkreislauf oder in den Pufferbehälter gefördert wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Förderung des Permeats aus dem Regelspeicher in den Überstromkreislauf bzw. in den Pufferbehälter mittels einer zweiten, hinsichtlich ihres Fördervolumens einstellbaren Fördereinrichtung erfolgt, dass die Druckdifferenz zwischen dem Überstromkreislauf und dem Permeat der Membrantrenneinheit gemessen wird, und dass in Abhängigkeit der Druckdifferenz das Fördervolumen der zweiten Fördereinrichtung eingestellt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Überstromgeschwindigkeit innerhalb des Überstromkreislaufs der Membrantrenneinheit konstant gehalten wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Überstromgeschwindigkeit durch Einsatz einer hinsichtlich ihres Fördervolumens einstellbaren Zirkulationspumpe konstant gehalten wird, indem das Fördervolumen der Zirkulationspumpe in Abhängigkeit der Überstromgeschwindigkeit eingestellt wird.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Volumenstrom des Retentats der Membrantrenneinheit mittels eines im Retentat angeordneten, einstellbaren Fließwiderstands konstant gehalten wird, dessen Fließwiderstand in Abhängigkeit des Volumenstroms des Retentats eingestellt wird.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der Reaktionszone mindestens eine homogen katalysierte Gas-/Flüssigphasen-Reaktionen durchgeführt wird, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der folgenden Reaktionen: Oxidationen, Epoxidierungen, Hydroformylierungen, Hydroaminierungen, Hydroaminomethylierungen, Hydrocyanierungen, Hydrocarboxyalkylierung, Aminierungen, Ammonoxydation, Oximierungen, Hydrosilylierungen, Ethoxylierungen, Propoxylierungen, Carbonylierungen, Telomerisierungen, Methathesen, Suzuki-Couplings oder Hydrierungen.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass in der Reaktionszone wenigstens eine, mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweisende Substanz durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Organo-Metallkomplex – Katalysators hydroformyliert wird.

15. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 14,

a) mit einer Reaktionszone zur Herstellung eines einen Homogenkatalysator enthaltenden Reaktionsgemisches;

b) mit mindestens einer Membrantrenneinheit zur Abtrennung des Homogenkatalysators aus dem Reaktionsgemisch unter Erhalt eines von Homogenkatalysator abgereicherten Permeats und eines mit Homogenkatalysator angereicherten Retentats;

c) und mit einem Katalysatorrücklauf zur Rückführung des mit Homogenkatalysator angereicherten Retentats in die Reaktionszone;

gekennzeichnet durch

d) Mittel zur Regelung des Rückhalts und des Retentatvolumenstroms der Membrantrenneinheit.