

Verfahren zur Hydroformylierung von kurzkettigen Olefinen in der Gasphase

Das Projekt, das zu dieser Patentanmeldung führte, wurde im Rahmen der Fördervereinbarung Nr. 680395 aus dem Forschungs- und Innovationsprogramm Horizon 2020 der Europäischen Union finanziert.

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydroformylierung von kurzkettigen Olefinen, insbesondere C2- bis C5-Olefinen, bei dem das Katalysatorssystem heterogenisiert auf einem Support aus einem porösen keramischen Material vorliegt, sowie Anlagen zur Durchführung dieses Verfahrens.

- Die Hydroformylierung ist mit einer jährlichen globalen Produktionskapazität von mehreren
10 Millionen Tonnen eine der bedeutendsten Reaktionen in der großtechnischen Chemie. Dabei werden Alkene (Olefine) mit einer Mischung aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff (auch: Synthesegas oder Syngas) unter Verwendung eines Katalysators zu Aldehyden umgewandelt, die wichtige und wertvolle Zwischenprodukte bei der Herstellung von chemischen Massenprodukten wie Alkoholen, Estern oder Weichmachern sind.

- 15 Die Hydroformylierung wird im großtechnischen Maßstab ausschließlich homogen katalysiert durchgeführt. Die löslichen Übergangsmetallkatalysatorsysteme basieren üblicherweise auf Cobalt oder Rhodium, welches oft mit Phosphor-haltigen Liganden, bspw. Phosphinen oder Phosphiten, für die Hydroformylierung von eher kurzkettigen Olefinen eingesetzt wird.

- Die Probleme bei den bekannten Verfahren sind vielfältig, wobei diese Probleme insbesondere
20 damit verknüpft sind, dass sowohl Rhodium als auch Cobalt und deren Verbindungen vergleichsweise teuer sind. Es wird ein hoher energetischer und verfahrenstechnischer Aufwand betrieben, um Katalysatorverluste während des Hydroformylierungsprozesses weitestgehend zu vermeiden, beispielsweise durch teils sehr aufwändige Katalysatorrecyclingschritte. Zudem werden Produktaufreinigungsschritte aufwendiger, um sicherzustellen, dass möglichst keine
25 Katalysatorrückstände im Produkt verbleiben.

Weitere Probleme bei den bekannten homogen katalysierten Verfahren sind die Stabilität der Liganden, die die Bedingungen der Hydroformylierung, wie Temperatur, Druck, pH-Wert, usw., überstehen müssen, und der Verbrauch von dem verwendeten Lösemittel während des Prozesses, der durch Nachdosieren ausgeglichen werden muss.

- 30 Um die vorgenannten Probleme bei der homogen katalysierten Hydroformylierung zu umgehen, sind Hydroformylierungsverfahren entwickelt worden, bei denen das Katalysatorsystem heterogenisiert wird, insbesondere durch Immobilisierung auf einem Trägermaterial (vgl. einleitende Diskussion in der WO 2015/028284 A1). Die Begriffe Heterogenisierung und Immobilisierung sind demnach so zu verstehen, dass der Katalysator durch Ausbildung eines
35 dünnen Flüssigkeitsfilms mithilfe einer ionischen Flüssigkeit auf der Oberfläche und/oder in den

Poren eines festen Trägermaterials immobilisiert wird und keine Reaktionslösung im klassischen Sinne vorliegt, in der der Katalysator homogen gelöst ist.

Im Hinblick auf die Immobilisierung bzw. Heterogenisierung offenbart die bereits erwähnte WO 2015/028284 A1 sogenannte SILP-Systeme (SILP = Supported Ionic Liquid Phase), bei der
5 das Katalysatorsystem mit Rhodium, Iridium oder Cobalt als Zentralatom insbesondere auf einem porösen Siliciumdioxid-Träger unter Verwendung einer ionischen Flüssigkeit immobilisiert wird.

Das Problem bei den bekannten SILP-Systemen ist jedoch, dass nach einer gewissen Laufzeit eine deutliche Abnahme der Katalysatoraktivität und damit eine Verringerung des Umsatzes beobachtet werden kann. Dies kann auf verschiedene Effekte zurückzuführen sein, beispielsweise
10 eine Kondensation der Produkte in den Poren und entsprechende Folgereaktionen wie Aldolkondensationen, oder die Bildung von Wasser, die zu einer Desaktivierung der Liganden führen kann, die Bildung von Nebenprodukten und/oder die Flutung der Poren, wodurch der Katalysator ausgetragen werden kann.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand deshalb darin, ein Verfahren zur
15 Hydroformylierung von Olefinen bereitzustellen, welches die vorgenannten Probleme nicht aufweist und insbesondere zu einer Erhöhung des Umsatzes sowie der Lebenszeit des Katalysators führt.

Gelöst wird diese Aufgabe gemäß Anspruch 1 dadurch, dass bei der Hydroformylierung ein Katalysatorsystem verwendet wird, wobei Katalysatorsystem heterogenisiert auf einem Support, welcher in Form eines Pulvers, in Form eines Granulats oder in Form von Pellets vorliegt und aus
20 einem porösen keramischen Material vorliegt.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Hydroformylierung von C2- bis C5- Olefine in einer Reaktionszone unter Verwendung eines heterogenisierten Katalysatorsystems, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass

ein gasförmiges Einsatzgemisch, welches die C2- bis C8-Olefine enthält, zusammen mit
25 Synthesegas über einen Support aus einem porösen keramischen Material, auf dem das Katalysatorsystem, welches ein Metall aus der 8. oder 9. Gruppe des Periodensystems der Elemente, mindestens einen organischen Phosphor-enthaltenden Liganden, einen Stabilisator und optional eine ionische Flüssigkeit umfasst, heterogenisiert vorliegt, geleitet wird; und

der Support, welcher in Form eines Pulvers, in Form eines Granulats oder in Form von Pellets
30 vorliegt und aus einem carbidischen, nitridischen, silicidischen Material oder Mischungen davon besteht, auf den ein Washcoat aus, bezogen auf das keramische Material des Supports, dem gleichen oder einem anderen keramischen Material aufgetragen wird.

Als erstes Einsatzgemisch können alle Gemische eingesetzt werden, die C2- bis C5-Olefine, insbesondere Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, 1-Penten oder 2-Penten, als Edukte umfassen. Die
35 Menge an Olefinen in den Einsatzgemischen sollte verständlicherweise hoch genug sein, um eine

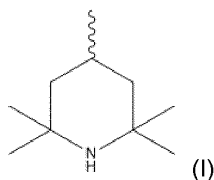
Hydroformylierungsreaktion wirtschaftlich betreiben zu können. Dazu gehören insbesondere technische Gemische der petrochemischen Industrie, wie beispielsweise Raffinatströme (Raffinat I, II oder III) oder Rohbutan. Rohbutan umfasst gemäß der vorliegenden Erfindung 5 bis 40 Gew.-% Butene, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% Butene (die Butene setzen sich zusammen aus 1 bis 20 Gew.-% 1-Buten und 80 bis 99 Gew.-% 2-Buten) und 60 bis 95 Gew.-% Butane, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-% Butane.

Die Reaktionszone umfasst mindestens einen Reaktor, in dem die erfindungsgemäße Hydroformylierung durchgeführt wird, und in dem der Support mit dem heterogenisierten Katalysatorsystem angeordnet ist. In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die Reaktionszone mehrere Reaktoren, die parallel oder in Reihe geschaltet vorliegen können. Vorzugsweise sind die Reaktoren in diesem Fall parallel geschaltet und werden alternierend verwendet. Dabei wird mindestens ein Reaktor (a) für die Hydroformylierung eingesetzt, der Reaktor ist also in Betrieb. Mindestens ein weiterer Reaktor (b) befindet sich in Wartehaltung, wobei dort keine Hydroformylierung durchgeführt wird. Das ist so zu verstehen, dass sobald bei dem sich in Betrieb befindende Reaktor (a) eine nicht mehr ausreichende Katalysatoraktivität festgestellt wird, der Strom des Einsatzgemisches von diesem Reaktor (a) auf den nächsten Reaktor (b) in Wartehaltung umgeschaltet wird und dieser Reaktor (b) damit in Betrieb genommen wird. Reaktor (a) wird dann in einen Regenerationsmodus überführt, wo das Katalysatorsystem wie nachfolgend beschrieben regeneriert oder der Support neu imprägniert wird, und dann in die Warteposition überführt bis der Reaktor wieder in Betrieb genommen wird. Dies Prinzip lässt sich auch auf 3 oder mehr Reaktoren anwenden, wobei mindestens ein Reaktor in Betrieb ist, einer oder mehrere Reaktoren gleichzeitig in Wartehaltung sind und einer oder mehrere Reaktoren gleichzeitig im Regenerationsmodus sind.

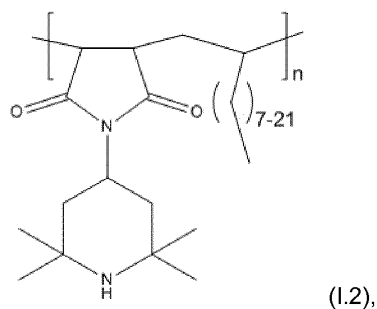
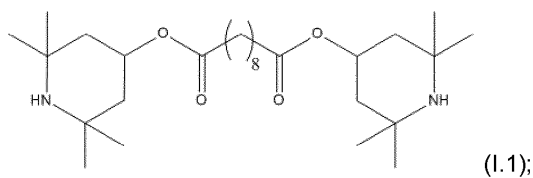
Die Hydroformylierung wird vorzugsweise bei den folgenden Bedingungen durchgeführt: Die Temperatur bei der Hydroformylierung sollte im Bereich von 65 bis 200 °C, vorzugsweise 75 bis 175 °C und besonders bevorzugt 85 bis 150 °C liegen. Der Druck sollte 35 bar, vorzugsweise 30 bar, besonders bevorzugt 25 bar während der Hydroformylierung nicht überschreiten. Das molare Verhältnis zwischen Synthesegas und dem Einsatzgemisch sollte zwischen 6:1 und 1:1, vorzugsweise zwischen 5:1 und 3:1 liegen. Optional kann das Einsatzgemisch mit Inertgas verdünnt werden, beispielsweise mit den in technischen Kohlenwasserstoffströmen befindlichen Alkanen.

Das bei dem erfindungsgemäßen Hydroformylierungsverfahren eingesetzte Katalysatorsystem umfasst vorzugsweise ein Übergangsmetall aus der 8. oder 9. Gruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Eisen, Ruthenium, Iridium, Cobalt oder Rhodium, besonders bevorzugt Cobalt und Rhodium, mindestens einen organischen Phosphor-enthaltenden Liganden, einen Stabilisator und optional eine ionische Flüssigkeit.

Der Stabilisator ist vorzugsweise eine organische Aminverbindung, besonders bevorzugt eine organische Aminverbindung, die mindestens eine 2,2,6,6-Tetramethylpiperidineinheit nach Formel (I) enthält:

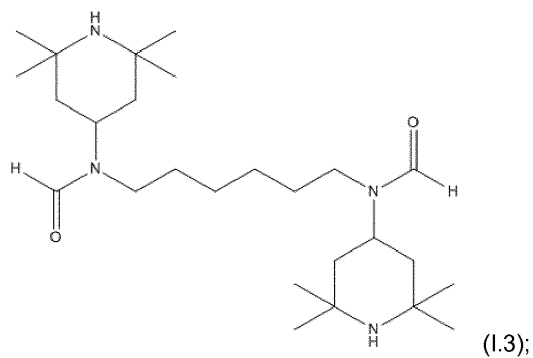


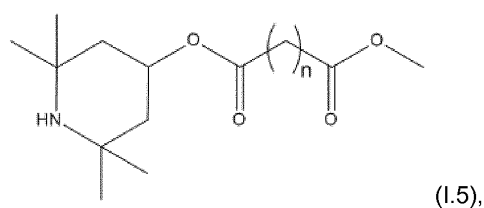
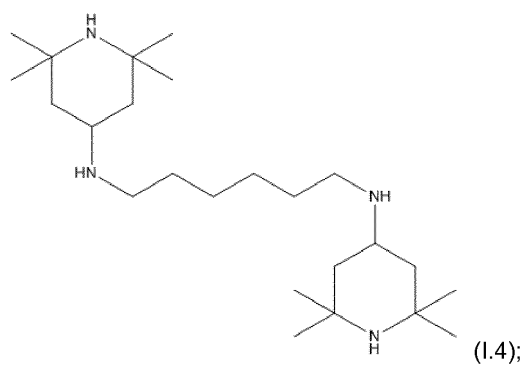
- 5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Stabilisator ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Verbindungen der nachfolgenden Formeln (I.1), (I.2), (I.3), (I.4), (I.5), (I.6), (I.7) und (I.8).



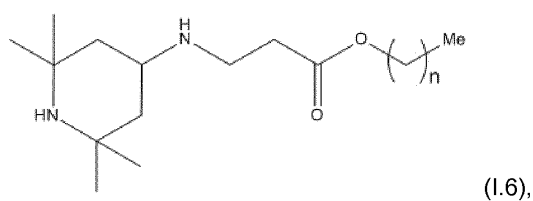
10

wobei n einer ganzen Zahl von 1 bis 20 entspricht;



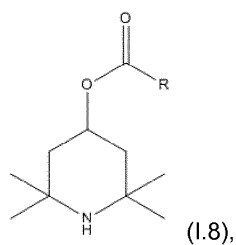
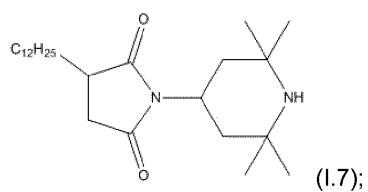


wobei n einer ganzen Zahl von 1 bis 12 entspricht;



5

wobei n einer ganzen Zahl von 1 bis 17 entspricht;



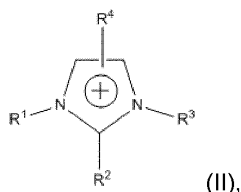
wobei R einer C6- bis C20-Alkylgruppe entspricht.

Die optional vorliegende ionische Flüssigkeit im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine nahezu
 10 wasserfrei (Wassergehalt < 1,5 Gew.-% bezogen auf die gesamte ionische Flüssigkeit) Flüssigkeit,

die bei Normaldruck (1,01325 bar) und vorzugsweise bei 25 °C flüssig ist. Die ionische Flüssigkeit besteht vorzugsweise zu mehr als 98 Gew.-% aus Ionen.

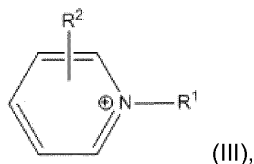
- In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Anion der ionischen Flüssigkeit ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Tetrafluoroborat [BF₄]⁻; Hexafluorophosphat [PF₆]⁻; Dicyanamid [N(CN)₂]⁻; Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid [NTf₂]⁻; Tricyanomethid [C(CN)₃]⁻; Tetracyanoborat [B(CN)₄]⁻; Halogeniden, insbesondere Cl⁻, Br⁻, F⁻, I⁻; Hexafluoroantimonat [SbF₆]⁻; Hexafluoroarsenat [AsF₆]⁻; Sulfat [SO₄]²⁻; Tosylat [C₇H₇SO₃]⁻; Triflat CF₃SO₃⁻; Nonaflat [C₄F₉SO₃]⁻; Tris-(Pentafluoroethyl)-trifluorophosphat [PF₃(C₂F₅)₃]⁻; Thiocyanat [SCN]⁻; Carbonat [CO₃]²⁻; [RA-COO]⁻; [RA-SO₃]⁻; [RA-SO₄]⁻; [RAPO₄RB]⁻ und [(RA-SO₂)₂N]⁻, wobei RA und RB gleich oder
- ungleich voneinander sein können und jeweils eine lineare oder verzweigte aliphatischer oder alicyclischer Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Perfluoralkylgruppe oder eine C5-C18-substituierte Arylgruppe ist, die durch ein oder mehrere Halogenatome substituiert sein kann.

- Das Kation der ionischen Flüssigkeit wird vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus quaternäre Ammonium-Kationen der allgemeinen Formel [NR¹R²R³R⁴]⁺ wobei R¹, R², R³, R⁴ jeweils unabhängig voneinander eine C1-C8-Alkylgruppe darstellen; Phosphonium-Kationen der allgemeinen Formel [PR¹R²R³R⁴]⁺ wobei R¹, R², R³, R⁴ jeweils unabhängig voneinander eine C1-C8-Alkylgruppe darstellen; Imidazolium-Kationen der allgemeinen Formel (II)



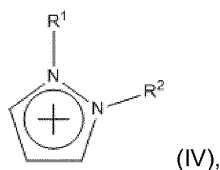
- wobei R¹, R², R³ und R⁴ jeweils unabhängig voneinander H oder eine C1 bis C8-Alkylgruppe, eine C1 bis C6-Alkoxygruppe, eine optional substituierte C1 bis C6-Aminoalkylgruppe oder eine optional substituierte C5 bis C12-Arylgruppe darstellen;

Pyridinium-Kationen der allgemeinen Formel (III)



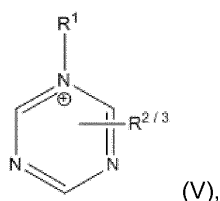
- wobei R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander H oder eine C1 bis C8-Alkylgruppe, eine C1 bis C6-Alkoxygruppe, eine optional substituierte C1 bis C6-Aminoalkylgruppe oder eine optional substituierte C5 bis C12-Arylgruppe darstellen;

Pyrazolium-Kationen der allgemeinen Formel (IV)



wobei R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander H oder eine C1 bis C8-Alkylgruppe, eine C1 bis C6-Alkoxygruppe, eine optional substituierte C1 bis C6-Aminoalkylgruppe oder eine optional substituierte C5 bis C12-Arylgruppe darstellen;

5 Triazolium-Kationen der allgemeinen Formel (V)



wobei R¹ und R² und/oder R³ jeweils unabhängig voneinander H oder eine C1 bis C8-Alkylgruppe, eine C1 bis C6-Alkoxygruppe, eine optional substituierte C1 bis C6-Aminoalkylgruppe oder eine optional substituierte C5 bis C12-Arylgruppe darstellen.

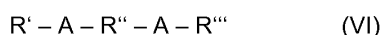
- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Kation der ionischen Flüssigkeit ein Imidazolium-Kation nach der vorgenannten allgemeinen Formel (II) mit entsprechender Definition der Reste R¹ bis R⁴. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die ionische Flüssigkeit ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid, 1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphat, 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborat, 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid, 1-Ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfat, 15 Trioctyl-Methylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid und 1-Butyl-3-methylimidazolium octylsulfat.

- Die optional vorhandene ionische Flüssigkeit dient in dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem als Trägerlösung für den Übergangsmetallkatalysator mit Liganden und den Stabilisator. Dabei ist 20 es wichtig, dass die ionische Flüssigkeit die Reaktanden (Einsatzolefine und Synthesegas) in ausreichendem Maße aufnehmen, d. h. lösen, kann und einen vergleichsweise niedrigen Dampfdruck aufweist, damit das Katalysatorsystem auch bei hohen Temperaturen als Flüssigkeitsreservoir vorliegt. Es konnte jedoch überraschenderweise herausgefunden werden, dass auch der Stabilisator einen stabilen Flüssigkeitsfilm in den Poren des Supports ausbilden 25 kann und damit in der Lage ist, die ionische Flüssigkeit teilweise oder vollständig zu ersetzen. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Katalysatorsystem keine ionische Flüssigkeit.

Für alle filmbildenden Komponenten, d. h. in diesem Fall die ionische Flüssigkeit und/oder der Stabilisator, sollte die Gaslöslichkeit für die Reaktanden besser sein als die Gaslöslichkeit der

Produkte. Bereits dadurch kann eine partielle Stofftrennung zwischen eingesetzten Eduktolefinen und gebildeten Produktaldehyden erreicht werden. Grundsätzlich wären dafür auch andere filmbildende Substanzen denkbar, allerdings ist darauf zu achten, dass es nicht zu einer erhöhten Hochsiederbildung kommt und/oder die Nachführung der Eduktolefine eingeschränkt wird.

- 5 Der organische Phosphor-enthaltende Ligand für das erfindungsgemäße Katalysatorsystem weist vorzugsweise die allgemeine Formel (VI)



- wobei R', R'' und R''' jeweils organische Reste sind und beide A jeweils eine brückende $-O-P(-O)_2-$ Gruppe sind, wobei zwei der drei Sauerstoffatome $-O-$ jeweils an Rest R' und den Rest R''' gebunden sind, mit der Maßgabe das R' und R''' nicht identisch sind. Die organischen Reste R', R'' und R''' enthalten vorzugsweise keine endständige Trialkoxysilangruppe.
- 10

- In einer bevorzugten Ausführungsform sind R', R'' und R''' in der Verbindung der Formel (VI), vorzugsweise ausgewählt aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-Biphenyl-, 1,1'-Binaphthyl- und ortho-Phenylgruppen, insbesondere aus substituierten oder unsubstituierten 1,1'-
- 15 Biphenylgruppen, mit der Maßgabe das R' und R''' nicht identisch sind. Besonders bevorzugt weisen die substituierten 1,1'-Biphenylgruppen in 3,3'- und/oder 5,5'-Stellung des 1,1'-Biphenylgrundkörpers eine Alkylgruppe und/oder eine Alkoxygruppe auf, insbesondere eine C1-C4-Alkylgruppe, besonders bevorzugt eine tert.-Butyl- und/oder Methylgruppe und/oder bevorzugt einen C1-C5-Alkoxygruppe, besonders bevorzugt eine Methoxygruppe.

- 20 Das vorgenannte Katalysatorsystem liegt erfindungsgemäß heterogenisiert auf einem Support aus einem porösen keramischen Material vor. Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist der Ausdruck „heterogenisiert auf einem Support“ so zu verstehen, dass das Katalysatorsystem durch Ausbildung eines dünnen, festen oder flüssigen Films mithilfe des Stabilisators und/oder optional der ionischen Flüssigkeit auf der inneren und/oder äußeren Oberfläche eines festen
- 25 Trägermaterials immobilisiert wird. Der Film kann auch bei Raumtemperatur fest und bei Reaktionsbedingungen flüssig sein.

- Die innere Oberfläche des festen Trägermaterials umfasst insbesondere die innere Oberfläche der Poren. Immobilisierung umfasst begrifflich sowohl den Fall, dass das Katalysatorsystem und/oder die katalytisch aktive Spezies gelöst in dem festen oder flüssigen Film vorliegen, als auch die Fälle,
- 30 dass der Stabilisator als Haftvermittler wirkt oder dass das Katalysatorsystem auf der Oberfläche adsorbiert wird, nicht jedoch chemisch bzw. kovalent gebunden auf der Oberfläche vorliegt.

Es liegt erfindungsgemäß also keine Reaktionslösung im klassischen Sinne vor, in der der Katalysator homogen gelöst ist, sondern das Katalysatorsystem befindet sich dispers verteilt auf der Oberfläche und/oder in den Poren des Supports.

Das poröse Supportmaterial ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einer nitridischen Keramik, einer carbidischen Keramik, einer silicidischen Keramik und Mischungen davon, beispielsweise carbonitridische Materialien.

Die nitridische Keramik ist vorzugsweise ausgewählt aus Siliciumnitrid, Bornitrid, Aluminiumnitrid und Mischungen davon. Die carbidische Keramik ist vorzugsweise ausgewählt aus Siliciumcarbid, Borcarbid, Wolframcarbid oder Mischungen davon. Denkbar sind auch Mischungen aus carbidischen und nitridischen Keramik, die sogenannten Carbonitride. Die silicidische Keramik ist vorzugsweise Molybdändisilicid. Der Support gemäß der vorliegenden Erfindung, auf den das Katalysatorsystem aufgebracht wird, besteht vorzugsweise aus einer carbidischen Keramik, besonders bevorzugt aus Siliciumcarbid.

Der Support liegt erfindungsgemäß vorzugsweise in Form eines Pulvers, in Form eines Granulats oder in Form von Pellets vorliegt. Der mittlere Partikeldurchmesser (d_{50}) des Supports kann von 0,1 mm bis 7 mm, vorzugsweise 0,3 bis 6 mm, besonders bevorzugt von 0,5 mm bis 5 mm aufweisen. Der mittlere Partikeldurchmesser kann mittels bildgebender Verfahren ermittelt werden, insbesondere durch die in den Normen ISO 13322-1 (Stand: 2004-12-01) und ISO 13322-2 (Stand: 2006-11-01) genannten Verfahren ermittelt werden. Die Herstellung des Supports in Form eines Pulvers, in Form eines Granulats oder in Form von Pellets kann nach dem Fachmann bekannten Verfahren erfolgen. Beispielsweise könnte es dadurch erfolgen, dass ein Monolith aus dem carbidischen, nitridischen, silicidischen Material oder Mischungen davon mechanisch zerkleinert wird, beispielsweise mit einem Backenbrecher, und die Partikelgröße des erhaltenen Bruchgranulats mittels Sieben eingestellt wird.

Darüber hinaus ist der Support bzw. sind die Partikel des Pulvers, des Granulats oder die Pelletpartikel aus dem keramischen Material porös, der Support weist also Poren auf. Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem befindet sich insbesondere auch in dem festen oder flüssigen Film in diesen Poren. Der Porendurchmesser liegt vorzugsweise im Bereich von 0,9 nm bis 30 μm , vorzugsweise im Bereich von 10 nm bis 25 μm und besonders bevorzugt im Bereich von 70 nm bis 20 μm . Der Porendurchmesser kann mittels Stickstoffadsorption oder Quecksilber- Porosimetrie gemäß DIN 66133 (Stand: 1993-06) bestimmt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist der Support zumindest teilweise durchgängige Poren auf, die sich von einer Oberfläche zu einer anderen Oberfläche hin erstrecken. Möglich ist auch, dass mehrere Poren miteinander verbunden sind und so insgesamt eine einzige durchgängige Pore bilden.

Die Herstellung des Supports aus einem porösen keramischen Material, auf dem das Katalysatorsystem heterogenisiert vorliegt, erfolgt wie nachfolgend beschrieben: Auf den bereitgestellten pulver-, granulat- oder pelletförmigen Support aus dem keramischen Material wird zusätzlich ein sogenannter Washcoat aufgetragen, welcher bezogen auf das keramische Material des Supports aus dem gleichen oder einem unterschiedlichen Keramikmaterial, vorzugsweise

Siliciumoxid. Der Washcoat selbst kann porös oder unporös sein, vorzugsweise ist der Washcoat unporös. Die Partikelgröße des Washcoats beträgt vorzugsweise 5 nm bis 3 µm, vorzugsweise 7 nm bis 700nm. Der Washcoat wird verwendet, um die gewünschte Porengröße einzubringen oder zu generieren und/oder, um die Oberfläche des Supports zu erhöhen. Der Auftrag des Washcoats
5 kann insbesondere mittels Eintauchen (Dipcoating) in eine Washcoat-Lösung, die das Keramikmaterial des Washcoats, ggf. auch als Precursor, enthält, erfolgen. Die Menge des auf dem Support befindlichen Washcoats beträgt ≤ 20 Gew.-%, vorzugsweise ≤ 15 Gew.-%, besonders bevorzugt ≤ 10 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge des Supports.

Auf den so erzeugten keramischen Support mit dem aufgetragenen Washcoat wird das
10 Katalysatorsystem aufgebracht. Dazu wird zunächst eine Katalysatorlösung durch Mischen, insbesondere bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck, hergestellt, wobei die Katalysatorlösung mindestens einen organischen Phosphor-haltigen Ligand, mindestens einen Metall-Precursor, beispielsweise Chloride, Oxide, Carboxylate des jeweiligen Metalls, mindestens einen Stabilisator und mindestens ein Lösemittel umfasst. Optional kann bei der Herstellung des Katalysatorsystems
15 eine ionische Flüssigkeit verwendet werden, die Katalysatorlösung kann aber auch explizit ohne ionische Flüssigkeit angesetzt werden. Die Herstellung der Katalysatorlösung sollte insbesondere in einer inerten Umgebung, bspw. einer Glovebox erfolgen. Inerte Umgebung heißt in diesem Fall eine möglichst Wasser- und Sauerstoff-freie Atmosphäre.

Das Lösemittel kann aus allen Lösemittelklassen gewählt werden (protisch, aprotisch, polar oder
20 unpolar) Voraussetzung für das Lösemittel ist die Löslichkeit von Katalysatorsystem (Ligand, Metall Precursor, Stabilisator und optional die ionische Flüssigkeit) und bevorzugt auch der bei der Hydroformylierung entstehenden Hochsieder. Die Löslichkeit kann innerhalb des Immobilisierungsschrittes durch Aufheizen erhöht werden.

Das Lösemittel ist vorzugsweise aprotisch, polar, wie z. B. Acetonitril und Ethylacetat oder aber
25 auch aprotisch, unpolar wie z. B. THF und Diethylether. Auch Chlorkohlenwasserstoffe wie z. B. Dichlormethan, können als Lösemittel verwendet werden.

Die so hergestellte Katalysatorlösung wird dann mit dem Support (optional inkl. Washcoat) in Kontakt gebracht, beispielsweise durch Eintauchen (Dip-Coating) oder durch Befüllen eines Druckgefäßes, beispielsweise direkt im Reaktor (in-situ-Imprägnierung). Sofern das Aufbringen der
30 Katalysatorlösung außerhalb des Reaktors erfolgt, muss der Support nach Abtrennen des Lösemittels natürlich wieder in den Reaktor eingebaut werden. Bevorzugt wird die Katalysatorlösung direkt im Reaktor auf den Support mit dem Washcoat aufgebracht, weil dadurch möglicherweise zeitaufwändige Ein- und Ausbauschritte sowie eine mögliche Kontamination des Katalysators vermieden werden können.

Bei der in-situ-Imprägnierung wird der Reaktor vor dem Befüllen mit einem Inertgas, beispielsweise Edelgasen, Alkanen oder Stickstoff, gespült. Das Spülen kann bei 1 bis 25 bar durchgeführt werden, vorzugsweise unter leichtem Überdruck von 20 bis 90 mbar, besonders bevorzugt 30 bis 60 mbar

über Normaldruck. Der Reaktor kann vor dem Spülen mit Inertgas abgekühlt werden, um zu verhindern, dass das Lösemittel der einzufüllenden Katalysatorlösung sofort verdampft. Weist das Lösemittel jedoch eine Siedetemperatur auf, die größer ist als die Temperatur des Reaktors kann das Abkühlen des Reaktors entfallen.

- 5 Nach dem Spülen mit Inertgas kann der vorhandene Druck, beispielsweise über die Druckregelung, abgelassen werden, vorzugsweise bis der Reaktor drucklos ist, also Umgebungsdruck (ca. 1 bar) aufweist. Andererseits kann in dem Reaktor, auch ein Vakuum erzeugt werden, beispielsweise mit einer Vakuumpumpe. In einer Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung kann der Reaktor, nach dem Ablassen des Drucks oder nach dem Ziehen des Vakuums
10 erneut mit einem Inertgas wie oben beschrieben gespült werden. Dieser Vorgang von Druck ablassen / Vakuum ziehen und erneutem Spülen kann beliebig oft wiederholt werden.

- Die Katalysatorlösung wird für das Befüllen des Reaktors in einem Druckgefäß vorgelegt und vorzugsweise mit einem Inertgasüberdruck von 1 bis 25 bar, besonders bevorzugt einem leichten Inertgasüberdruck von 20 bis 90 mbar, vorzugsweise 30 bis 60 mbar über Reaktordruck
15 beaufschlagt. Das Inertgas kann ein Edelgas, ein Alkan, beispielsweise Butan, oder Stickstoff sein. Die Katalysatorlösung wird dann mit dem genannten Überdruck, mit dem das Druckgefäß beaufschlagt ist, insbesondere druckgetrieben in den Reaktor eingefüllt. Der Druck des Druckgefäßes sollte beim Befüllen höher sein als im Reaktor. Dabei können Temperaturen im Bereich von 20 bis 150 °C und ein Druck von 1 bis 25 bar vorliegen.
- 20 Eine andere Möglichkeit des Befüllens ist, dass der Reaktor nach dem Spülen mit Inertgas im Vakuum gehalten wird und die Katalysatorlösung durch den Unterdruck in den Reaktor gezogen wird. Dabei sollte für die Herstellung der Katalysatorlösung ein Lösemittel verwendet werden, welches bei dem herrschenden Vakuum bzw. Unterdruck und den herrschenden Temperaturen siedet.
- 25 Das Befüllen des Reaktors mit der Katalysatorlösung kann über die normalen Ein- bzw. Ausgänge erfolgen. Flüssigkeitsverteiler oder Düsen innerhalb des Reaktors können für eine gleichmäßige Verteilung der Katalysatorflüssigkeit sorgen, ebenso wie optional vorliegende Druckverlusteinbauten oder Regelungen für die Dosiergeschwindigkeit.

- Nach dem Aufbringen des Katalysatorsystems wird das Lösemittel abgetrennt. Dabei wird
30 zunächst die restliche Katalysatorlösung über den Auslass des Reaktors abgelassen. Danach werden im Reaktor verbliebene Lösemittelreste durch Einstellen des Drucks oder Erhöhung der Temperatur verdampft. Die Einstellung des Drucks kann in einer anderen Ausführungsform auch unter gleichzeitiger Erhöhung der Temperatur durchgeführt werden. Die Temperatur kann in Abhängigkeit vom Lösemittel 20 bis 150 °C betragen. Der Druck kann in Abhängigkeit vom
35 Lösemittel auf ein Hochvakuum (10^{-3} bis 10^{-7} mbar) eingestellt werden, je nach Lösemittel und Temperatur sind aber auch Überdrücke von einigen mbar bis zu mehreren bar denkbar.

Der Stabilisator und die optional vorhandene ionische Flüssigkeit verbleiben mit dem Katalysator aus dem Übergangsmetall, insbesondere Cobalt oder Rhodium, und dem organischen Phosphorhaltigen Liganden heterogenisiert auf dem Support.

- Das Aufbringen des Katalysatorsystems auf den Support kann sowohl direkt im Reaktor (in situ) oder außerhalb des Reaktors erfolgen. Ein weiteres Problem ist, dass der Support immer unter Luftabschluss transportiert werden muss, was bei Ein- und Ausbau schwer zu realisieren ist. Das Aufbringen des Katalysatorsystems wird in einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung deshalb direkt im Reaktor, also in situ, aufgebracht. Nach dem Abtrennen des Lösemittels kann der Reaktor sofort eingesetzt werden und mit dem Einsatzgemisch beschickt werden. Das hat den Vorteil, dass keine zeitaufwändigen Ein- und Ausbauschritte notwendig sind, die einen längeren Ausfall des Reaktors zur Folge hätten. Zudem ist die Größe des Supports dann nicht mehr dadurch limitiert, dass geeignete Räumlichkeiten mit inerten Umgebungen einer bestimmten Größe vorliegen. Die Größe des Supports kann in Abhängigkeit vom Reaktordesign frei gewählt werden.
- 15 Nach erfolgtem Aufbringen des Katalysatorsystems auf den Support und erfolgter Abtrennung des Lösemittels kann die Anlage, insbesondere der Reaktor durch eine zwei- oder mehrstufige Anfahrprozedur hochgefahren werden, also in den Betrieb überführt werden.

- Das Ziel der Anfahrprozedur ist eine schonende Aktivierung des Katalysatorsystems und ein Abfedern der maximalen Startaktivität des Katalysators zur Verlängerung der Lebenszeit des Katalysatorsystems. Außerdem soll durch die Anfahrprozedur die Ausbildung einer Flüssigphase verhindert werden, da dies zu einer Desaktivierung, Blockieren und oder zum Auswaschen des Katalysatorsystems führen kann. Besonders beim Anfahren eines frisch hergestellten Katalysatorsystems (auf dem Support) mit konzentriertem Edukt kann nämlich ein Reaktionsumsatzmaximum erreicht werden, welches auch mit einer maximalen Nebenproduktbildung (Hochsieder) verbunden ist. Übersteigt der Anteil der hochsiedenden Nebenprodukte in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen (Druck und Temperatur) einen gewissen Wert, kann dies aufgrund der von der vorliegenden Mischung abhängigen Dampfdrücke der Einzelkomponenten in der Ausbildung einer Flüssigphase resultieren, die das Katalysatorsystem schädigen, blockieren oder auswaschen kann.
- 20 Die Aktivierung des Katalysatorsystems wird erfindungsgemäß vorzugsweise mit einer zeitlich verlängerten Umsatzsteigerung realisiert. So lässt sich für jede Kombination aus Druck, Temperatur und Zusammensetzung des Einsatzgemisches ein maximal zulässiger Umsatz für die Bildung von Nebenprodukten berechnen, der nicht überschritten werden darf, um die vorgenannten Probleme nicht entstehen zu lassen. Der Umsatz für die Bildung von Nebenprodukten kann auch in Abhängigkeit des Umsatzes für die Bildung der Produktaldehyde (= in Abhängigkeit der Aldehydkonzentration) ermittelt werden, d. h. die Anfahrprozedur richtet sich nach dem maximalen Umsatz der Einsatzolefine.
- 25
- 30
- 35

Bei bekannten Langzeit-Betriebsbedingungen des Reaktors, die einen zuverlässigen Umsatzgrad der Einsatzolefine von 20 bis 95%, vorzugsweise von 80% - 95% ermöglichen, kann die Anfahrprozedur so realisiert werden, dass die Zusammensetzung des Einsatzgemisches, welches in den Reaktor gefahren wird, stufenweise geändert wird, ohne dass der maximale Umsatz der
5 Einsatzolefine überschritten wird.

Dabei kann die Zusammensetzung des Einsatzgemisches, die bei Langzeit-Betriebsbedingungen für einen zuverlässigen Umsatz der Olefine sorgt, so variiert werden dass bei konstantem Volumenstrom der Olefin- und/oder der Synthesegasanteil in mindestens zwei, vorzugsweise mehr als drei Stufen, insbesondere vier oder mehr Stufen, angehoben wird, ohne dass der maximale
10 Umsatz der Einsatzolefine überschritten wird. Dem technischen Einsatzgemisch und Synthesegasgemisch können dazu in der oder den ersten Stufe(n) Inertgase wie z.B. N₂, Argon, Helium oder ähnliches zugeführt wird.

Mit fortschreitender Betriebszeit kann die Aktivität des Katalysators abnehmen, beispielsweise durch die Anreicherung von Hochsiedern und/oder der Belegung oder Desaktivierung von aktiven
15 Zentren. Die Hochsieder können zu einer verstärkten Kondensation in den Poren führen, sodass die Poren nicht mehr oder langsamer für die Eduktolefine zugänglich sind. Andererseits können einige Nebenprodukte zu einem Zerfall des Katalysatorsystems führen, wodurch die Aktivität des Katalysators ebenfalls abnimmt. Eine Abnahme der Katalysatoraktivität kann beispielsweise anhand des Absinkens von Umsätzen oder Selektivitäten, insbesondere durch eine entsprechende
20 Analytik mittels Ramanspektroskopie, Gaschromatographie oder Massendurchflussmesser (MDM) ermittelt werden. Möglich wäre auch ein modellbasiertes Überwachen der Katalysatoraktivität. Dies würde eine von den Betriebsbedingungen unabhängige Methode zur Überwachung der Katalysatoraktivität darstellen, aber auch um den Verlauf zu extrapolieren und damit eine Revisions-/Regenerationsplanung zu unterstützen.

In dem Fall einer unzureichenden Katalysatoraktivität kann das Katalysatorsystem, welches heterogenisiert auf dem porösen keramischen Support vorliegt, ausgetauscht werden. Dazu kann der Reaktor bzw. der Support in dem Reaktor einmalig oder mehrmalig mit einem Lösemittel gespült werden. Durch das Spülen kann das Katalysatorsystem demobilisiert und entfernt werden. Das Lösemittel kann eines der für die Herstellung der Katalysatorlösung genannten Lösemittel
30 sein. Die Temperatur beim Spülen mit Lösemittel kann 20 bis 150 °C betragen. Der Druck kann beim Spülen mit Lösemittel zudem 1 bis 25 bar betragen.

Nach dem Spülen wird der Support ein- oder mehrfach neu imprägniert, insbesondere mit der vorher beschriebenen in-situ-Imprägnierung des Supports. Die in-situ-Imprägnierung wird damit erneuert und das heterogenisierte Katalysatorsystem frisch aufgebracht. Die erneute in-situ-
35 Imprägnierung kann unter genau den gleichen Bedingungen durchgeführt werden, wie sie für die erste in-situ-Imprägnierung oben beschrieben worden sind

Aufgrund der Tatsache, dass das Katalysatorsystem durch Spülen und erneutes Aufbringen vollständig ausgetauscht wird, können diese Schritte ständig wiederholt werden, sobald die Aktivität des Katalysators erneut absinkt. Ein weiterer Vorteil ist, dass sowohl Hochsieder und Produktaldehyde als auch Zerfallsprodukte des Katalysatorsystems ausgeschleust werden können.

- 5 Es sollte jedoch darauf geachtet werden, dass die Eigenschaften des Supports durch Demobilisierung und erneute in-situ-Imprägnierung nicht beeinträchtigt werden. Andernfalls wäre auch ein Austausch des porösen keramischen Supports durchzuführen.

- Eine weitere Option ist, dass der gesamte poröse keramische Support, auf dem das Katalysatorsystem heterogenisiert vorliegt, ausgetauscht wird. Das Katalysatorsystem, welches auf
10 dem (aus dem Reaktor entfernten) Support heterogenisierten vorliegt, kann dann außerhalb des Reaktors wie oben beschrieben ausgetauscht und bis zum nächsten Einbau und Einsatz im Reaktor gelagert werden. Wie erwähnt ist beim Auftrag des Katalysatorsystems eine inerte Umgebung erforderlich, weshalb die Handhabung und Lagerung bei der genannten Verfahrensweise von Aus- und Einbau des Supports unter entsprechenden Bedingungen erfolgen
15 sollte.

- Aus der Reaktionszone, in der die erfindungsgemäße Hydroformylierung durchgeführt wird, wird vorzugsweise kontinuierlich ein gasförmiger Austrag entnommen, der mindestens einen Teil der entstandenen Produktaldehyde und mindestens einen Teil der nicht umgesetzten Olefine enthält. Der gasförmige Austrag kann einem oder mehreren Stofftrennungsschritt(en) unterworfen werden,
20 bei der der gasförmige Austrag in mindestens eine an nicht umgesetzten Olefinen-reiche Phase und mindestens eine Produktaldehyd-reiche Phase getrennt wird.

Die Stofftrennung kann mit bekannten Stofftrennungsvorgängen, wie Kondensation, Destillation, Zentrifugation, Nanofiltration oder Kombination von mehreren davon, vorzugsweise Kondensation oder Destillation, durchgeführt werden.

- 25 Im Falle einer mehrstufigen Stofftrennung kann die bei der ersten Stofftrennung gebildete Produktaldehyd-reiche Phase einer zweiten Stofftrennung, insbesondere einer nachfolgenden Aldehydabtrennung zugeführt werden, bei der das Produktaldehyd von den anderen in dieser Phase befindlichen Stoffen, häufig Alkane und Eduktolefine, abgetrennt wird. Die an nicht umgesetzten Olefin-reiche Phase kann zu dem Hydroformylierungsschritt oder in Falle einer
30 mehrstufigen Ausgestaltung zu einer der Hydroformylierungsschritten zurückgeführt werden, um die darin enthaltenen Olefine auch noch zum Produktaldehyd zu hydroformylieren.

- Bei der Stofftrennung kann neben den genannten Phasen auch ein Purgasstrom entnommen werden, der eine zur an nicht umgesetzten Olefin-reiche Phase zumindest ähnliche oder identische Zusammensetzung aufweist. Der Purgasstrom kann ebenfalls zur zweiten Stofftrennung bzw.
35 Aldehydabtrennung geleitet werden, um die darin enthaltenen Produktaldehyde abzutrennen und um Verunreinigungen (z. B. Stickstoff im Synthesegas) oder inerte Substanzen (z. B. Alkane im Einsatzgemisch) aus dem System auszutragen. Die Verunreinigungen oder inerte Substanzen

können üblicherweise bei der zweiten Stofftrennung als leichtflüchtige Stoffe, beispielsweise am Kopf einer Kolonne, abgenommen werden.

- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch eine Anlage mit der das vorliegende Verfahren durchgeführt werden kann und welches insbesondere einen Reaktor, in dem der
- 5 erfindungsgemäße Hydroformylierungsschritt durchgeführt wird umfasst. Zusätzlich kann die Anlage eine Stofftrennungseinheit umfassen, mit der der gasförmige Austrag des Hydroformylierungsschritts in mindestens eine an nicht umgesetzten Olefin reiche Phase und mindestens eine Produktaldehyd-reiche Phase getrennt wird, wobei diese Stofftrennungseinheit nach der erfindungsgemäßen Hydroformylierung angeordnet ist. Stromabwärts der ersten
- 10 Stofftrennung kann eine zweite Stofftrennungseinheit, insbesondere eine Aldehydabtrennungseinheit, vorliegen, mit der der Produktaldehyd abgetrennt wird.

- Auch ohne weitere Ausführungen wird davon ausgegangen, dass ein Fachmann die obige Beschreibung im weitesten Umfang nutzen kann. Die bevorzugten Ausführungsformen und Beispiele sind deswegen lediglich als beschreibende, keinesfalls als in irgendeiner Weise
- 15 limitierende Offenbarung aufzufassen.

Nachfolgend wird die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert. Alternative Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind in analoger Weise erhältlich.

Beispiel:

Versuch 1: Herstellung und Untersuchung eines erfindungsgemäßen Katalysatorsystems

- 20 Als Ausgangsmaterial für den Support wurde ein Monolith aus Siliciumcarbid mit einer Länge von ca. 20 cm und einem Durchmesser von ca. 25 mm verwendet. Dieser Monolith wurde mit einem Backenbrecher mit einem Walzenspalt von 2 mm zerkleinert. Der zerkleinerte Support wurde dann auf ein Zielkorn von 2 bis 3,15 mm abgesiebt mit einem Washcoat (SiO_2) vorbehandelt. Das so hergestellte Granulat wurde anschließend in eine 20 cm lange runde Reaktorhülse mit einem
- 25 Durchmesser von einem Zoll (ca. 2,54 cm) eingebracht, wobei ober- und unterhalb des Granulats Glasperlen ähnlicher Größe eingefüllt wurden. Das Granulat wurde dann mit einer Katalysatorlösung, enthaltend $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$, Bisphephos (Ligand), Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacat (Stabilisator) und Dichlormethan als Lösemittel und hergestellt durch Mischen in einer inerten Umgebung (Glovebox), beaufschlagt. Dazu wurde die Katalysatorlösung nach dem
- 30 Spülen des Reaktors mit Stickstoff mit leichtem Überdruck in den Reaktor eingeleitet. Nach dem Entfernen des Lösemittels aus dem Reaktor durch Ablassen und Verdampfen wurde das auf dem Supportgranulat heterogenisierte Katalysatorsystem zur Hydroformylierung verwendet.

Als Einsatzgemisch wurde ein Kohlenwasserstoffstrom mit der folgenden Zusammensetzung verwendet:

	Menge (Gew.-%)
1-Buten / iso-Buten	19,14
cis-2-Buten	19,10
trans-2-Buten	28,40
n-Butan	30,80
iso-Butan	0,02
2-Methyl-butan	2,50

- Das Einsatzgemisch wurde zusammen mit Synthesegas (molares Verhältnis Synthesegas : Einsatzgemisch = 3,5 : 1) zur Hydroformylierung mit einem Gasvolumenstrom von 390 ml/min in den Reaktor geleitet. Die Hydroformylierung wurde bei einer Temperatur von 120 °C und einem
- 5 Druck von 10 bar durchgeführt. Der Gesamtumsatz an Butenen (also der Umsatz aller im Einsatzgemisch befindlichen Butene) und die n/iso-Selektivität (Verhältnis von linearen zu verzweigten Produkten) wurde gaschromatographisch über die Produktzusammensetzung ermittelt.

- Nach einer Versuchsdauer von 380 Stunden betrug der Gesamtumsatz an Butenen 35% und die
- 10 n/iso-Selektivität 97%.

Versuch 2: Herstellung und Untersuchung eines nicht erfindungsgemäßen SILP-Katalysatorsystems

Die Herstellung des Katalysatorsystems erfolgte analog zu der Herstellung der katalytisch aktiven Zusammensetzung Rh(II) in der WO 2015/028284 A1.

- 15 Als Einsatzgemisch wurde ein Kohlenwasserstoffstrom mit der folgenden Zusammensetzung verwendet:

	Menge (Gew.-%)
1-Buten / iso-Buten	27,40
cis-2-Buten	15,00
trans-2-Buten	25,00
n-Butan	29,50
iso-Butan	0,02
2-Methylbutan	3,00

- Das Einsatzgemisch wurde zusammen mit Synthesegas (molares Verhältnis Synthesegas : Einsatzgemisch = 3,5 : 1) zur Hydroformylierung mit einem Gasvolumenstrom von 390 ml/min in den Reaktor geleitet. Die Hydroformylierung wurde bei einer Temperatur von 120 °C und einem
- 20 Druck von 10 bar durchgeführt. Der Gesamtumsatz an Butenen (also der Umsatz aller im Einsatzgemisch befindlichen Butene) und die n/iso-Selektivität (Verhältnis von linearen zu

verzweigten Produkten) wurde gaschromatographisch über die Produktzusammensetzung ermittelt.

Nach einer Versuchsdauer von 380 Stunden betrug der Gesamtumsatz an Butenen 25% und die n/iso-Selektivität 93%.

- 5 Aus den Versuchsreihen ist somit zu erkennen, dass die erfindungsgemäßen heterogenisierten Katalysatorsystemen gegenüber den bekannten SILP-Systemen den Vorteil haben, dass damit höhere Umsätze und höheren Linearität der Produkte (n/iso-Selektivität) erreicht werden können.