

## Verfahren zur Hydroformylierung von kurzkettigen Olefinen in der Gasphase

Das Projekt, das zu dieser Patentanmeldung führte, wurde im Rahmen der Fördervereinbarung Nr. 869896 aus dem Forschungs- und Innovationsprogramm Horizon 2020 der Europäischen Union gefördert.

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydroformylierung von kurzkettigen Olefinen, insbesondere C2- bis C8-Olefinen, bei dem das Katalysatorsystem, welches ein Metall aus der 8. oder 9. Gruppe des Periodensystems der Elemente, mindestens einen organischen Phosphor-  
enthaltenden Liganden und einen Stabilisator umfasst, heterogenisiert auf einem Support aus  
einem porösen keramischen Material vorliegt, wobei der Support aus einer Schüttung aus SiC-  
10 Formkörpern besteht, bei denen der Anteil der Poren mit einem Porendurchmesser im Bereich zwischen 10 nm bis 1000 nm, bezogen auf die Gesamtmenge an Poren in den SiC-Formkörpern, 20 bis 70 %, vorzugsweise 25 bis 50 % beträgt.

- Die Hydroformylierung ist mit einer jährlichen globalen Produktionskapazität von mehreren Millionen Tonnen eine der bedeutendsten Reaktionen in der großtechnischen Chemie. Dabei  
15 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.

- Die Hydroformylierung wird im großtechnischen Maßstab ausschließlich homogen katalysiert  
20 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 damit verknüpft sind, dass sowohl Rhodium als auch Cobalt und deren Verbindungen  
25 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 Katalysatorrückstände im Produkt verbleiben.

- 30 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.

- Um die vorgenannten Probleme bei der homogen katalysierten Hydroformylierung zu umgehen,  
35 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 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.

Hydroformylierungsverfahren, bei denen der Katalysator auf einem Trägermaterial heterogenisiert vorkommt, sind beispielsweise in der WO 2015/028284 A1, der EP 3 632 885 A1, EP 3 744 707 A1, der EP 3 632 886 A1 oder der EP 3 736 258 A1 offenbart.

Das Problem an den bekannten heterogenisierten Katalysatorsystemen ist, dass die dabei eingesetzten Supports, auf die der Katalysator aufgebracht wird, nicht oder nur schwer kommerziell zu erhalten sind. Stattdessen muss ein solcher Support, beispielsweise ein monolithischer Block, der ggf. noch Kanäle enthält, gezielt und aufwändig nur für diesen Einsatzzweck produziert werden. Das erhöht nicht nur die Kosten, sondern birgt auch das Risiko, dass der Support nicht sofort bezogen und eingesetzt werden kann. Dadurch können Produktionsausfälle drohen. Weiterhin ist die Größe der monolithischen Strukturen durch ihre mechanische Stabilität begrenzt, was eine Limitierung im Reaktordesign bedeutet.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand deshalb darin, ein Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen bereitzustellen, welches die vorgenannten Probleme nicht aufweist. Es sollte insbesondere ein Support bereitgestellt werden, der einfach zu beziehen ist und nicht speziell für diesen Einsatzzweck produziert werden muss.

Gelöst wird diese Aufgabe gemäß Anspruch 1 dadurch, dass bei der Hydroformylierung ein Katalysatorsystem verwendet wird, wobei das Katalysatorsystem heterogenisiert auf einem Support, welcher aus einer Schüttung aus SiC-Formkörpern besteht, bei denen der Anteil der Poren mit einem Porendurchmesser im Bereich zwischen 10 nm bis 1000 nm, bezogen auf die Gesamtmenge an Poren in den SiC-Formkörpern, 20 bis 70 %, vorzugsweise 25 bis 50 % beträgt.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Hydroformylierung von C2- bis C8-Olefinen 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 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 umfasst, heterogenisiert vorliegt, geleitet wird; und

der Support aus einer Schüttung aus SiC-Formkörpern besteht, bei denen der Anteil der Poren mit einem Porendurchmesser im Bereich zwischen 10 nm bis 1000 nm, bezogen auf die Gesamtmenge an Poren in den SiC-Formkörpern, 20 bis 70 %, vorzugsweise 25 bis 50 % beträgt.

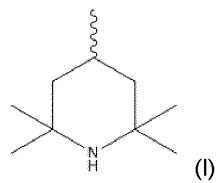
Als Einsatzgemisch können alle Gemische eingesetzt werden, die C2- bis C8-Olefine, vorzugsweise C2- bis C5-Olefine, insbesondere Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, 1-Penten oder 2-Penten, als Edukte umfassen. Die Menge an Olefinen in den Einsatzgemischen sollte verständlicherweise hoch genug sein, um eine Hydroformylierungsreaktion wirtschaftlich betreiben zu können. Zu den in dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Einsatzgemischen gehören insbesondere auch 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.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in mindestens einem Reaktor, in dem die erfindungsgemäße Hydroformylierung stattfindet, durchgeführt. In dem mindestens einen Reaktor ist der Support mit dem heterogenisierten Katalysatorsystem angeordnet. In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann das Verfahren auch in mehrere Reaktoren, die parallel oder in Reihe geschaltet vorliegen können, durchgeführt werden. Vorzugsweise sind die Reaktoren in diesem Fall parallel geschaltet und werden alternierend verwendet. Ein Beispiel für einen geeigneten Reaktortyp sind herkömmliche Rohrbündelreaktoren.

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. Die Temperatur kann über eine geeignete Kühlvorrichtung, beispielsweise einen Kühlmantel eingestellt werden. 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.

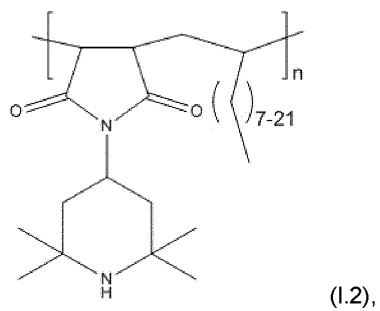
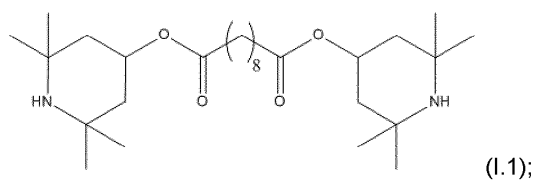
Das bei dem erfindungsgemäßen Hydroformylierungsverfahren eingesetzte Katalysatorsystem umfasst vorzugsweise ein Übergangsmetall aus der 8. oder 9. Gruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere Eisen, Ruthenium, Iridium, Cobalt oder Rhodium, weiterhin bevorzugt Cobalt und Rhodium, besonders bevorzugt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

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

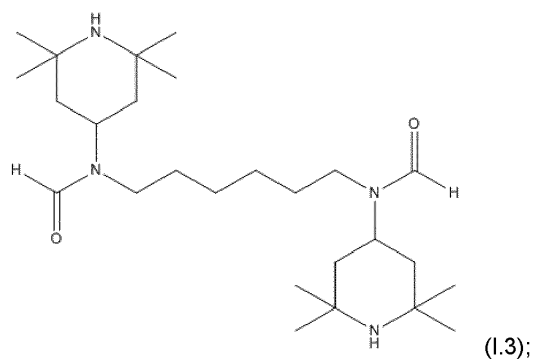


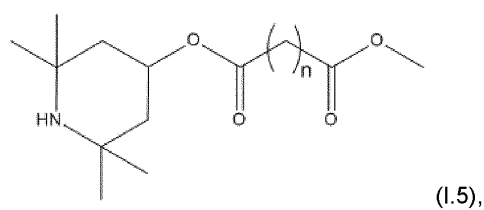
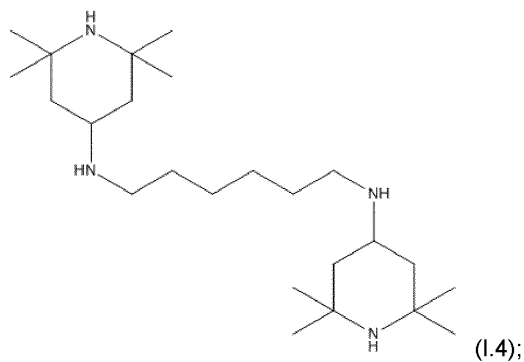
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Stabilisator ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Verbindungen der nachfolgenden Formeln (I.1), (I.2), (I.3), (I.4), (I.5), (I.6), (I.7) und (I.8).

5

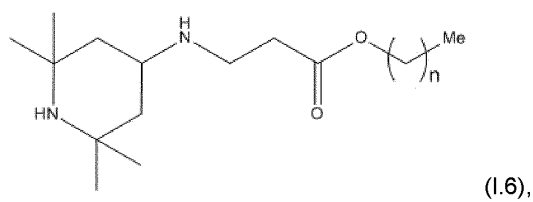


wobei n einer ganzen Zahl von 1 bis 20 entspricht;



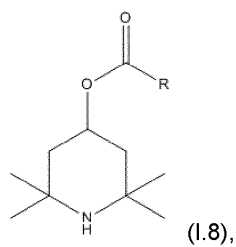
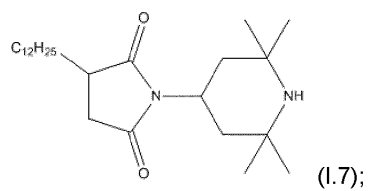


wobei n einer ganzen Zahl von 1 bis 12 entspricht;



5

wobei n einer ganzen Zahl von 1 bis 17 entspricht;



wobei R einer C6- bis C20-Alkylgruppe entspricht.

Für alle filmbildenden Komponenten, d. h. in diesem Fall der Stabilisator, sollte die Gaslöslichkeit  
 10 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 kann aus den für die Hydroformylierungen bekannten Liganden ausgewählt werden. Eine Vielzahl geeigneter Liganden ist dem Fachmann aus der Patent- und Fachliteratur bekannt, beispielsweise Mono- oder Biphosphitliganden. Der organische Phosphor-enthaltende Ligand weist vorzugsweise gemäß der allgemeinen Formel (II) eine Biphosphitstruktur auf



wobei R', R'' und R''' jeweils organische Reste sind und beide A jeweils eine brückende -O-P(O)<sub>2</sub>-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.

- 15 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'-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.

Das vorgenannte Katalysatorsystem liegt erfindungsgemäß heterogenisiert auf einem Support aus einem porösen keramischen Material vor. Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist der Ausdruck

- 25 „heterogenisiert auf einem Support“ so zu verstehen, dass das Katalysatorsystem durch Ausbildung eines dünnen, festen oder flüssigen Films mithilfe des Stabilisators auf der inneren und/oder äußeren Oberfläche eines festen 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, 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

- 35 Katalysator homogen gelöst ist, sondern das Katalysatorsystem befindet sich dispers verteilt auf der Oberfläche und/oder in den Poren des Supports.

Der Support gemäß der vorliegenden Erfindung, auf den das Katalysatorsystem aufgebracht wird, besteht aus Siliciumcarbid (SiC). Der Support besteht weiterhin aus einer Schüttung aus SiC-Formkörpern, bei denen der Anteil der Poren mit einem Porendurchmesser im Bereich zwischen 10 nm bis 1000 nm, bezogen auf die Gesamtmenge an Poren in den SiC-Formkörpern, 20 bis 70 %  
5 %, vorzugsweise 25 bis 50 % beträgt. Derartige Formkörper können unterschiedlich geformt sein, beispielsweise in Form von Trilobes, Ringen, Kugeln, Zylindern, oder ähnliches. Die Größe der SiC-Formkörper kann dabei 0,1 mm bis 50 mm betragen. Solche Formkörper sind kommerziell erhältlich und können beispielsweise mittels Extrusion hergestellt werden.

Zur Herstellung des Supports wird in älteren Anmeldungen das Aufbringen eines Washcoats  
10 beschrieben. Auf diesen zusätzlichen Schritt kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung verzichtet werden. Es wird also kein Washcoat aufgebracht, d. h. die SiC-Formkörper weisen keinen Waschcoat auf. Auf den Support, also die SiC-Formkörper wird das Katalysatorsystem aufgebracht. Dazu wird zunächst eine Katalysatorlösung durch Mischen, insbesondere bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck, hergestellt, wobei die Katalysatorlösung mindestens einen  
15 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 eine ionische Flüssigkeit verwendet werden, die Katalysatorlösung kann aber auch explizit ohne ionische Flüssigkeit angesetzt werden. Die Herstellung der Katalysatorlösung sollte insbesondere in einer  
20 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 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  
25 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 auch aprotisch, unpolar wie z. B. THF und Diethylether. Auch Chlorkohlenwasserstoffe wie z. B. Dichlormethan oder Aldehyde können als Lösemittel verwendet werden.

30 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 Katalysatorlösung außerhalb des Reaktors erfolgt, muss der Support nach Abtrennen des Lösemittels natürlich wieder in den Reaktor eingebaut werden. Bevorzugt wird die  
35 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 kann der Reaktor vor dem Befüllen mit einem Inertgas, beispielsweise einem Edelgas, Alkane oder Stickstoff, gespült werden. 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  
5 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.

Das Befüllen des Reaktors mit der Katalysatorlösung kann über die normalen Ein- bzw. Ausgänge erfolgen, beispielsweise mittels einer Pumpe. Flüssigkeitsverteiler oder Düsen innerhalb des  
10 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 zunächst die restliche Katalysatorlösung über den Auslass des Reaktors abgelassen. Danach werden im Reaktor verbliebene Lösemittelreste durch Einstellen des Drucks oder Erhöhung der  
15 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 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.

20 Der Stabilisator verbleibt mit dem Katalysator aus dem Übergangsmetall, insbesondere Cobalt oder Rhodium, und dem organischen Phosphor-haltigen Liganden heterogenisiert auf dem Support.

Das Aufbringen des Katalysatorsystems auf den Support kann sowohl direkt im Reaktor (in situ) oder außerhalb des Reaktors erfolgen. Wird das Katalysatorsystem außerhalb des Reaktors  
25 aufgebracht, sollte der Support immer unter Luftabschluss transportiert werden muss, was beispielsweise mit einem Stickstoffgegenstrom realisiert werden. Das Aufbringen des Katalysatorsystems wird in einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung 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  
30 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.

Nach erfolgtem Aufbringen des Katalysatorsystems auf den Support und erfolgter Abtrennung des  
35 Lösemittels kann die Anlage, insbesondere der Reaktor durch eine zwei- oder mehrstufige Anfahrprozedur hochgefahren werden, also in den Betrieb überführt werden. Eine geeignete Anfahrprozedur ist beispielsweise in der EP 3 632 887 beschrieben.

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, 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.

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 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 Purgegasstrom entnommen werden, der eine zur an nicht umgesetzten Olefin-reiche Phase zumindest ähnliche oder identische Zusammensetzung aufweist. Der Purgegasstrom kann ebenfalls zur zweiten Stofftrennung bzw. 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 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 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 limitierende Offenbarung aufzufassen.

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

Beispiele:

Beispiel 1:

- 5 Als Support wurde ein kommerziell erhältliches SiC-Extrudat SiC3-E2-HP von der Firma SICAT SARL eingesetzt. Der Support wurde anschließend in eine 20 cm lange runde Reaktorhülse mit einem Durchmesser von einem Zoll (ca. 2,54 cm) eingebracht, wobei ober- und unterhalb des Granulats Glasperlen ähnlicher Größe eingefüllt wurden. Der Support wurde dann mit einer Katalysatorlösung, enthaltend Rh(acac)(CO)<sub>2</sub>, Bisphepos (Ligand), Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-
- 10 piperidyl)sebacat (Stabilisator) und Dichlormethan als Lösemittel in situ (im Reaktor) beaufschlagt. Dazu wurde die Katalysatorlösung nach dem 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 die Hydroformylierung durchgeführt.

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

|                     | Menge (Gew.-%) |
|---------------------|----------------|
| 1-Buten / iso-Buten | 1              |
| cis-2-Buten         | 4              |
| trans-2-Buten       | 12             |
| n-Butan             | 72             |
| iso-Butan           | Spuren         |
| 2-Methyl-butan      | Spuren         |

- Das Einsatzgemisch wurde zusammen mit Synthesegas (molares Verhältnis Synthesegas : Einsatzgemisch = 3,5 : 1) zur Hydroformylierung mit einem Gesamtmassenstrom von 12,8 g/h in
- 20 den Reaktor geleitet. Die Hydroformylierung wurde bei einer Temperatur von 120-130 °C und einem Druck von 10-17 bar durchgeführt. Der Gesamtumsatz an Butenen (also der Umsatz aller im Einsatzgemisch befindlichen Butene), der Anteil an Hochsiedern und die n/iso-Selektivität (Verhältnis von linearen zu verzweigten Produkten) wurde gaschromatographisch über die Produktzusammensetzung ermittelt.
- 25 Nach einer Versuchsdauer von 250 Stunden betrug der Gesamtumsatz an Butenen 51% und die n/iso-Selektivität 95%. Der Hochsiederanteil betrug maximal 0,04 Gew.-%.

Beispiel 2:

Die Durchführung erfolgte wie in Beispiel 1 beschrieben. Es wurde jedoch als Support ein kommerziell erhältliches SiC-Extrudat SiC4-E2-HP von der Firma SICAT SARL eingesetzt.

Als Einsatzgemisch wurde ein Kohlenwasserstoffstrom mit der folgenden Zusammensetzung  
5 verwendet:

|                     | Menge (Gew.-%) |
|---------------------|----------------|
| 1-Buten / iso-Buten | 1              |
| cis-2-Buten         | 4              |
| trans-2-Buten       | 12             |
| n-Butan             | 72             |
| iso-Butan           | Spuren         |
| 2-Methyl-butan      | Spuren         |

Das Einsatzgemisch wurde zusammen mit Synthesegas (molares Verhältnis Synthesegas :  
Einsatzgemisch = 3,5 : 1) zur Hydroformylierung mit einem Gesamtmassenstrom von 12,8 g/h in  
den Reaktor geleitet. Die Hydroformylierung wurde bei einer Temperatur von 120-130 °C und  
10 einem Druck von 10-17 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 280 Stunden betrug der Gesamtumsatz an Butenen 46% und die  
15 n/iso-Selektivität 95%. Der Hochsiederanteil betrug maximal 0,04 Gew.-%.

Es konnte in den beiden Beispielen 1 und 2 gezeigt werden, dass kommerziell erhältliche SiC-  
Formkörper als Support eingesetzt werden können.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Hydroformylierung von C2- bis C8-Olefinen in einer Reaktionszone unter Verwendung eines heterogenisierten Katalysatorsystems, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, dass

5

ein gasförmiges Einsatzgemisch, welches die C2- bis C8-Olefine enthält, zusammen mit 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

10

Stabilisator umfasst, heterogenisiert vorliegt, geleitet wird; und

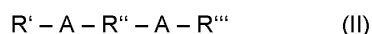
der Support aus einer Schüttung aus SiC-Formkörpern besteht, bei denen der Anteil der Poren mit einem Porendurchmesser im Bereich zwischen 10 nm bis 1000 nm, bezogen auf die Gesamtmenge an Poren in den SiC-Formkörpern, 20 bis 70 %, vorzugsweise 25 bis 50

15

% beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei auf die SiC-Formkörper kein Washcoat aufgetragen wird, sondern ohne Washcoat eingesetzt werden.

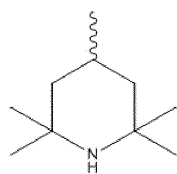
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der organische Phosphor-enthaltende Ligand des Hydroformylierungskatalysatorsystems vorzugsweise die allgemeine Formel (II)



- 25 aufweist, wobei R', R'' und R''' jeweils organische Reste sind, mit der Maßgabe das R' und R''' nicht identisch sind, und beide A jeweils eine brückende -O-P(-O)<sub>2</sub>-Gruppe sind, wobei zwei der drei Sauerstoffatome -O- jeweils an Rest R' und den Rest R''' gebunden sind.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Stabilisator eine organische Aminverbindung ist, die mindestens eine 2,2,6,6-Tetramethylpiperidineinheit nach Formel (I) enthält:

30



5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Hydroformylierung bei einer Temperatur im Bereich von 65 bis 200 °C, vorzugsweise 75 bis 175 °C und besonders bevorzugt 85 bis 150 °C, durchgeführt wird.

35

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Druck bei der Hydroformylierung nicht größer als 35 bar, vorzugsweise nicht größer als 30 bar, besonders bevorzugt nicht größer als 25 bar ist.
- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Katalysatorsystem keine ionische Flüssigkeit umfasst.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei bei dem Verfahren zur  
10 Hydroformylierung C4-Olefine eingesetzt werden.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei als ein Metall aus der 8. oder 9. Gruppe des Periodensystems der Elemente Rhodium eingesetzt wird.
- 15 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei die SiC-Formkörper eine Größe von 0,1 mm bis 50 mm aufweisen.