

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 987 273**

51 Int. Cl.:

B01J 31/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.05.2021** **E 21174300 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2024** **EP 4091712**

54 Título: **Procedimiento para la regeneración de un catalizador para la hidroformilación de olefinas en la fase gaseosa**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.11.2024

73 Titular/es:

EVONIK OXENO GMBH & CO. KG (100.0%)
Paul-Baumann-Straße 1
45772 Marl, DE

72 Inventor/es:

FRANKE, ROBERT;
ARSENJUK, LINDA;
SCHÜLLER, JESSIKA;
STENGER, FRANK;
FLEISCHER, VINZENZ y
KRISTEN, MARC OLIVER

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 987 273 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la regeneración de un catalizador para la hidroformilación de olefinas en la fase gaseosa

- 5 Es objeto de la invención un procedimiento sencillo para la regeneración de un catalizador de hidroformilación, que está compuesto por un sistema de catalizador heterogeneizado sobre un soporte de un material cerámico poroso. También es un objeto un procedimiento para poner en marcha la reacción de hidroformilación tras la regeneración según la invención.
- 10 La hidroformilación es, con una capacidad de producción global anual de varios millones de toneladas, una de las reacciones más importantes en la química a gran escala. A ese respecto se transforman alquenos (olefinas) con una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno (también: gas de síntesis o singás) usando un catalizador a aldehídos, que son productos intermedios importantes y valiosos en la producción de productos de masas químicas tal como alcoholes, ésteres o plastificantes.
- 15 La hidroformilación se realiza a gran escala exclusivamente de manera catalizada homogéneamente. Los sistemas de catalizador de metal de transición solubles se basan habitualmente en cobalto o rodio, que se utiliza a menudo con ligandos que contienen fósforo, por ejemplo, fosfinas o fosfitos, para la hidroformilación de olefinas más bien de cadena corta.
- 20 Los problemas en los procedimientos conocidos son variados, que están vinculados en particular con que tanto el rodio como el cobalto y sus compuestos son comparativamente caros. Se emplea un esfuerzo energético y de técnica de procedimiento elevado, para evitar en la mayor medida posible pérdidas de catalizador durante el proceso de hidroformilación, por ejemplo, mediante etapas de reciclado de catalizador en parte muy complejas. Además, las etapas de purificación de producto se vuelven más complejas, para garantizar que en la medida de lo posible no quede ningún residuo de catalizador en el producto.
- 25 Problemas adicionales en los procedimientos catalizados de manera homogénea conocidos son la estabilidad de los ligandos, que tienen que resistir las condiciones de la hidroformilación, tal como temperatura, presión, valor de pH, etc., y el consumo del disolvente usado durante el proceso, que tienen que compensarse mediante dosificación posterior.
- 30 Para evitar los problemas mencionados anteriormente en la hidroformilación catalizada de manera homogénea se han desarrollado procedimientos de hidroformilación, en los que el sistema de catalizador se heterogeneiza, en particular mediante inmovilización sobre un material portante (véase la discusión introductoria en el documento WO 2015/028284 A1). Hace poco tiempo se han desarrollado también sistemas heterogeneizados sobre monolitos, por ejemplo, aquellos en las solicitudes de patente EP 3 632 885 A1, EP 3 744 707 A1, EP 3 532 886 A1, EP 3 736 258 A1, EP 3 632 888 A1, EP 3 632 887 A1 o EP 3 632 889 A1. Por tanto, los términos heterogeneización e inmovilización deben entenderse de modo que el catalizador, mediante la configuración de una película de líquido delgada con ayuda de un líquido iónico, se inmoviliza sobre la superficie y/o en los poros de un material portante sólido y no hay una disolución de reacción en el sentido clásico, en la que el catalizador esté disuelto de manera homogénea.
- 35 Sin embargo, el problema en los sistemas inmovilizados o heterogeneizados mencionados anteriormente es que tras un cierto tiempo de funcionamiento puede observarse un descenso de la actividad de catalizador y con ello una disminución de la conversión y de la selectividad. Esto puede atribuirse a diferentes efectos, por ejemplo, una condensación de los productos en los poros y reacciones posteriores correspondientes tales como condensaciones de aldol, o la formación de agua, que puede conducir a una desactivación de los ligandos, la formación de subproductos y/o la inundación de los poros, con lo que puede descargarse el catalizador.
- 40 Por tanto, el objetivo de la presente invención consistía en proporcionar un procedimiento sencillo para la regeneración de catalizadores de hidroformilación, que por un sistema de catalizador heterogeneizado sobre un soporte de un material cerámico poroso.
- 45 Este objetivo se alcanza mediante el procedimiento según la invención según la reivindicación 1. A ese respecto, el catalizador se pone en contacto en un recipiente con una disolución de un disolvente y un ligando que contiene fósforo. Por tanto, el objeto de la presente invención es un procedimiento para la regeneración de un catalizador de hidroformilación que se encuentra en un recipiente, que está compuesto por un sistema de catalizador heterogeneizado,
- 50 comprendiendo el sistema de catalizador un metal del grupo 8 o 9 de la tabla periódica de elementos y al menos un ligando que contiene fósforo orgánico y encontrándose heterogeneizado sobre un soporte, estando compuesto el soporte por un material cerámico poroso y encontrándose en forma de un granulado o en forma de un monolito,
- 55 comprendiendo el procedimiento al menos las siguientes etapas:
- 60
- 65

a) llenar el recipiente con una disolución, que está compuesta por un ligando que contiene fósforo y un disolvente, y dejar reposar durante al menos una hora,

5 b) evacuar la disolución del recipiente.

La ventaja del procedimiento según la invención es que es muy fácil y económico de implementar. A diferencia de los procedimientos conocidos, la disolución para la regeneración tiene que contener el ligando, pero no el metal del grupo 8 o 9 de la tabla periódica de elementos. Por consiguiente, la producción de la disolución es menos compleja. Dado que los metales adecuados para el sistema de catalizador son además bastante caros, pueden ahorrarse estos costes en el procedimiento según la invención.

15 Sorprendentemente, según el procedimiento según la invención es posible regenerar el catalizador de hidroformilación, al dejarlo reposar en una disolución, que está compuesta por el ligando que contiene fósforo y un disolvente, durante al menos una hora. En una forma de realización preferida de la presente invención, el catalizador de hidroformilación se deja reposar durante al menos 12 horas, de manera especialmente preferible durante al menos 24 horas en la disolución. Básicamente, el catalizador de hidroformilación puede dejarse reposar perfectamente durante una duración mayor en la disolución. Sin embargo, debido al hecho de que el catalizador debe utilizarse lo más rápidamente posible de nuevo en la producción, es apropiado no dejar reposar el catalizador 20 más de 72 horas en la disolución.

El recipiente, en el que se encuentra el catalizador de hidroformilación, puede ser básicamente cualquier tipo de recipiente. Sin embargo, el recipiente es preferiblemente un recipiente cerrado, que presenta al menos en cada caso una entrada y una salida. De manera especialmente preferible, el recipiente es un reactor, en el que puede tener lugar una hidroformilación usando el catalizador de hidroformilación. En una forma de realización especialmente preferida de la presente invención, el procedimiento tiene lugar *in situ* en el reactor, en el que ya se encontraba el catalizador de hidroformilación durante la hidroformilación anterior. De ese modo, el catalizador de hidroformilación puede permanecer en el reactor y no tiene que sacarse en primer lugar y echarse a otro recipiente. A pesar de ello, por motivos técnicos de la instalación o del proceso puede ser ventajoso que el catalizador se saque y se regenere en otro recipiente, es decir que la regeneración tenga lugar *ex situ*.

En el caso de la regeneración *in situ* puede ser ventajoso que haya varios, es decir al menos dos, reactores paralelos. Entonces puede realizarse un denominado ciclo oscilante. Esto significa que al menos uno de los reactores está en funcionamiento y en el que se realiza la hidroformilación deseada, mientras al menos otro reactor se regenera. En cuanto ha terminado la regeneración, el respectivo reactor puede ponerse igualmente en funcionamiento o mantenerse en una posición de espera hasta la utilización.

40 Antes de que se realice la regeneración, independientemente de si tiene lugar *in situ* o *ex situ*, en primer lugar se cortan las corrientes de educto para la hidroformilación, es decir la sustancia que debe someterse a hidroformilación y el gas de síntesis. A continuación puede lavarse el reactor, en el que entonces se encuentra todavía el catalizador de hidroformilación, con un gas inerte. De ese modo pueden expulsarse restos de los eductos. Además, el reactor se inertiza mediante la expulsión de eductos. Además se prefiere que el flujo volumétrico del gas inerte utilizado durante el lavado ascienda por hora a de 1 vez a 100 veces el volumen del recipiente o del reactor. Como gases inertes para el lavado son adecuados todos los gases inertes conocidos. 45 Preferiblemente, el gas inerte se selecciona del grupo compuesto por nitrógeno, helio, neón, CO₂ y argón. Se prefiere especialmente nitrógeno como gas inerte. Si el reactor se lava, se prefiere que el reactor se enfríe durante el lavado hasta la temperatura ambiental.

En la primera etapa del procedimiento según la invención (etapa a)) se llena el recipiente, en el que se encuentra entonces el catalizador de hidroformilación (*in situ* o *ex situ*), con la disolución para la regeneración. Preferiblemente, el llenado se realiza a temperatura ambiente (de 20 a 25°C) y presión normal (aproximadamente 1 bar). Además, el llenado tiene lugar preferiblemente bajo atmósfera de gas inerte, en particular en un recipiente o reactor inertizado previamente. Como gases inertes para el llenado son adecuados todos los gases inertes conocidos. Preferiblemente, el gas inerte se selecciona del grupo compuesto por nitrógeno, helio, neón, CO₂ y argón. Se prefiere especialmente nitrógeno como gas inerte.

Después de que el catalizador de hidroformilación se haya dejado reposar durante al menos una hora, preferiblemente durante al menos 12 horas, de manera especialmente preferible durante al menos 24 horas, en el recipiente o reactor (*ex situ* o *in situ*), la disolución se evacúa del recipiente o reactor en la etapa b). Esto puede tener lugar o bien por medio de un aparato adecuado, por ejemplo, una bomba, o bien sin un aparato de este tipo, es decir hidrostáticamente. Preferiblemente, la evacuación de la disolución en la etapa b) tiene lugar hidrostáticamente.

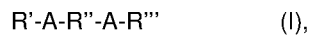
65 Puede ser que tras la evacuación de la disolución del recipiente o del reactor en la etapa b) del procedimiento según la invención estén presentes todavía restos de disolvente. Para retirar los restos de disolvente o para evitar que queden restos de disolvente en el recipiente o reactor, durante la evacuación en la etapa b) o tras la evacuación

de la disolución puede aumentarse la temperatura y/o reducirse la presión en el recipiente o reactor, para eliminar por evaporación el disolvente todavía presente. En una forma de realización alternativa de la presente invención, el disolvente es el producto de reacción de la hidroformilación previa, es decir el aldehído generado a ese respecto. En un caso de este tipo es suficiente que se evacúe el disolvente. Entonces una eliminación por evaporación adicional no es obligatoriamente necesaria.

Siempre que durante la evacuación en la etapa b) o tras la evacuación de la disolución se aumente la temperatura y/o se reduzca la presión en el recipiente o reactor, los valores exactos para la temperatura y la presión son variables en amplios intervalos. A ese respecto depende del disolvente y su temperatura de ebullición en función de la presión. A fin de cuentas, las sustancias experimentan ebullición a menor temperatura, cuando la presión es menor. En este sentido, la indicación de temperaturas especiales es difícil. En una forma de realización preferida, la temperatura en la etapa b) se aumenta hasta al menos 80°C, preferiblemente al menos 90°C. Además se prefiere que se haga fluir un gas inerte a través del reactor durante el aumento de la temperatura y/o durante la reducción de la presión. Como gases inertes son adecuados para ello todos los gases inertes conocidos. Preferiblemente, el gas inerte se selecciona del grupo compuesto por nitrógeno, helio, neón, CO₂ y argón. Se prefiere especialmente nitrógeno como gas inerte. Además se prefiere que los gases inertes, que se usan para el lavado, el llenado (etapa a) y la evacuación (etapa b)) sean idénticos, para reducir el esfuerzo preparativo.

La disolución, que se usa para la regeneración, está compuesta según la invención por el ligando que contiene fósforo del catalizador de hidroformilación utilizado y un disolvente. Como disolventes se tienen en cuenta todas las sustancias que sean capaces de disolver el ligando que contiene fósforo. Como disolventes se tienen en cuenta, por ejemplo, diclorometano, THF, pentanol, propanal, propanol o pentanal. La concentración del ligando que contiene fósforo orgánico puede variar en función de límites de solubilidad en el disolvente elegido. La concentración del ligando que contiene fósforo orgánico asciende preferiblemente a entre 1 y 70 g/l, preferiblemente entre 5 y 40 g/l.

El ligando que contiene fósforo orgánico del sistema de catalizador según la invención puede ser cualquier ligando adecuado para la hidroformilación. Ligandos correspondientes se describen en la literatura técnica y los conoce el experto en la técnica. Preferiblemente, el ligando que contiene fósforo orgánico presenta la fórmula general (I)



siendo R', R'' y R''' en cada caso restos orgánicos, con la condición de que R' y R''' no sean idénticos, y ambos A sean en cada caso un grupo -O-P(-O)₂ de puente, estando unidos dos de los tres átomos de oxígeno -O- en cada caso al resto R' y al resto R'''. Los restos orgánicos R', R'' y R''' no contienen preferiblemente ningún grupo trialcóxisilano de extremo.

En una forma de realización preferida, R', R'' y R''' en el compuesto de fórmula (VI) se seleccionan preferiblemente de grupos 1,1'-bifenilo, 1,1'-binaftilo y orto-fenilo sustituidos o no sustituidos, en particular de grupos 1,1'-bifenilo sustituidos o no sustituidos, con la condición de que R' y R''' no sean idénticos. De manera especialmente preferible, los grupos 1,1'-bifenilo sustituidos presentan en la posición 3,3' y/o 5,5' del cuerpo básico de 1,1'-bifenilo un grupo alquilo y/o un grupo alcoxi, en particular un grupo alquilo C1-C4, de manera especialmente preferible un grupo terc-butilo y/o metilo y/o preferiblemente un grupo alcoxi C1-C5, de manera especialmente preferible un grupo metoxi. Ejemplos de compuestos correspondientes son el ligando Biphephos, que se describe, por ejemplo, en el documento DE 10 2011 002 640 A1, o los ligandos, que se describen en el documento WO 2014/056733 A1 o el documento EP 3 318 569 A1.

El sistema de catalizador según la invención comprende además un metal del grupo 8 o 9 de la tabla periódica de elementos. El experto en la técnica conoce los metales típicos para la hidroformilación. El metal del grupo 8 o 9 de la tabla periódica de elementos se selecciona preferiblemente del grupo compuesto por hierro, rutenio, iridio, rutenio, cobalto o rodio. Se prefieren especialmente cobalto y rodio.

El sistema de catalizador mencionado anteriormente se encuentra según la invención heterogeneizado sobre un soporte de un material cerámico poroso. En el sentido de la presente invención, la expresión "heterogeneizado sobre un soporte" debe entenderse de modo que el sistema de catalizador mediante la configuración de una película sólida o líquida, delgada, con ayuda del estabilizadores y/u opcionalmente del líquido iónico se inmoviliza sobre la superficie interna y/o externa de un material portante sólido. La película puede ser también sólida a temperatura ambiente y líquida en las condiciones de reacción.

El material de soporte poroso se selecciona preferiblemente del grupo compuesto por una cerámica de nitruro, una cerámica de carburo, una cerámica de siliciuro y mezclas de las mismas, por ejemplo, materiales de carburo-nitruro.

La cerámica de nitruro se selecciona preferiblemente de nitruro de silicio, nitruro de boro, nitruro de aluminio y mezclas de los mismos. La cerámica de carburo se selecciona preferiblemente de carburo de silicio, carburo de boro, carburo de tungsteno o mezclas de los mismos. También son concebibles mezclas de cerámica de carburo

y de nitruro, los denominados carbonitruros. La cerámica de siliciuro es preferiblemente disiliciuro de molibdeno. El soporte según la presente invención, al que está aplicado el sistema de catalizador, está compuesto preferiblemente por una cerámica de carburo, de manera especialmente preferible por carburo de silicio.

5 El soporte se encuentra según la invención o bien en forma de un monolito o bien en forma de un granulado. Si el soporte se encuentra como monolito, el término monolito debe entenderse de modo que el soporte está compuesto por un bloque del material cerámico, es decir es un objeto tridimensional. El bloque puede tanto estar configurado de una sola pieza como estar compuesto por varias, es decir al menos dos piezas individuales, que pueden ensamblarse para dar el bloque y/o están unidas de manera firme o separable entre sí.

10

Si el soporte se encuentra como granulado, el soporte está compuesto por partículas pequeñas. El tamaño de las partículas es variable y, por ejemplo, depende de la gestión de la reacción. En el caso de reacciones rápidas son apropiadas partículas más bien pequeñas, mientras que en el caso de reacciones que transcurren lentamente pueden utilizarse también partículas más grandes. Se prefiere que el diámetro medio de partícula (d_{50}) del soporte, cuando se encuentra en forma del granulado, ascienda al intervalo de desde 0,01 mm hasta 70 mm, preferiblemente de 0,03 a 60 mm, de manera especialmente preferible desde 0,05 mm hasta 50 mm. El diámetro medio de partícula puede determinarse por medio de procedimientos de formación de imágenes, en particular mediante los procedimientos mencionados en las normas ISO 13322-1 (versión: 01/12/2004) e ISO 13322-2 (versión: 01/11/2006). La producción del granulado puede tener lugar según procedimientos conocidos por el experto en la técnica. Por ejemplo, podría tener lugar porque se tritura mecánicamente un monolito del material de carburo, de nitruro, de siliciuro o mezclas de los mismos, por ejemplo, con una trituradora de mandíbulas, y se ajusta el tamaño de partícula del granulado triturado obtenido por medio de tamices.

15

20

25

Además, el soporte, independientemente de si se encuentra en forma de un monolito o en forma de un granulado, es poroso, es decir el soporte presenta poros. El diámetro de poro se encuentra preferiblemente en el intervalo de desde 0,9 nm hasta 30 μm , preferiblemente en el intervalo de desde 10 nm hasta 25 μm y de manera especialmente preferible en el intervalo de desde 70 nm hasta 20 μm . El diámetro de poro puede determinarse por medio de adsorción de nitrógeno o porosimetría de mercurio según la norma DIN 66133 (versión: 06/1993). En una forma de realización preferida, el soporte presenta poros al menos parcialmente continuos, que se extienden desde una superficie hasta otra superficie. También es posible que varios poros estén conectados entre sí y formen así en conjunto un único poro continuo.

30

La producción del soporte de un material cerámico poroso, sobre el que se encuentra heterogeneizado el sistema de catalizador, tiene lugar tal como se describe a continuación: al soporte proporcionado del material cerámico se aplica adicionalmente un denominado revestimiento, que con respecto al material cerámico del soporte es del mismo material cerámico o uno diferente, preferiblemente óxido de silicio. El propio revestimiento puede ser poroso o no poroso, preferiblemente el revestimiento no es poroso. El tamaño de partícula del revestimiento asciende preferiblemente a de 5 nm a 3 μm , preferiblemente de 7 nm a 700 nm. El revestimiento se usa para introducir o generar el tamaño de poro deseado y/o para aumentar la superficie del soporte. La aplicación del revestimiento puede tener lugar en particular por medio de inmersión (recubrimiento por inmersión) en una disolución de revestimiento, que contiene el material cerámico del revestimiento, dado el caso también como precursor. La cantidad del revestimiento que se encuentra sobre el soporte ascienda a $\leq 20\%$ en peso, preferiblemente $\leq 15\%$ en peso, de manera especialmente preferible $\leq 10\%$ en peso con respecto a la cantidad total del soporte.

35

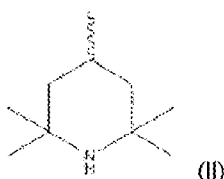
40

45

A continuación puede aplicarse el sistema de catalizador, por ejemplo, mediante impregnación, tal como se ha descrito en las solicitudes de patente EP 3 632 885 A1 o WO 2020/070052 Q1.

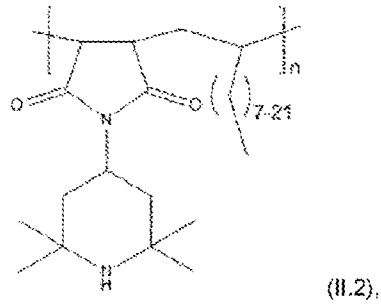
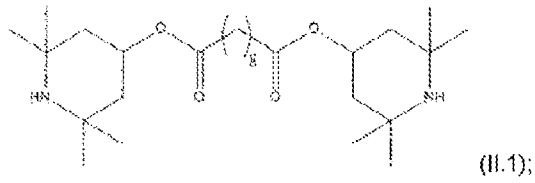
El sistema de catalizador puede contener, además del ligando y del metal, todavía sustancias adicionales. La ventaja del procedimiento de regeneración según la invención es que la disolución para la regeneración no tiene que contener ninguna de las sustancias mencionadas a continuación. Según la invención se prefiere que el sistema de catalizador contenga adicionalmente un estabilizador. El estabilizador para el sistema de catalizador según la invención es preferiblemente un compuesto de amina orgánica, de manera especialmente preferible un compuesto de amina orgánica que contiene al menos una unidad 2,2,6,6-tetrametilpiperidina de fórmula (II):

50

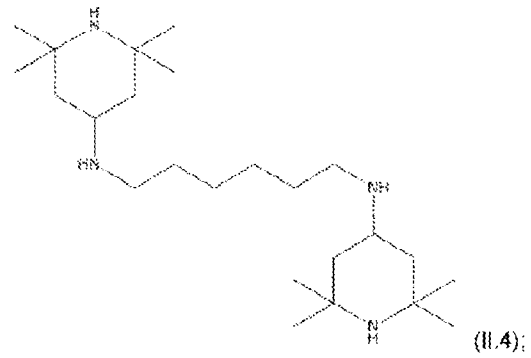
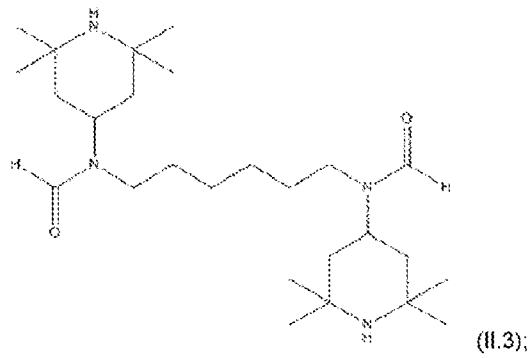


55

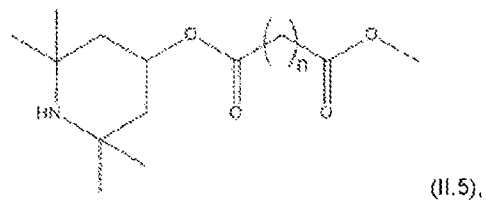
En una forma de realización especialmente preferida de la presente invención, el estabilizador se selecciona del grupo compuesto por los compuestos de las siguientes fórmulas (II.1), (II.2), (II.3), (II.4), (II.5), (II.6), (II.7) y (II.8).



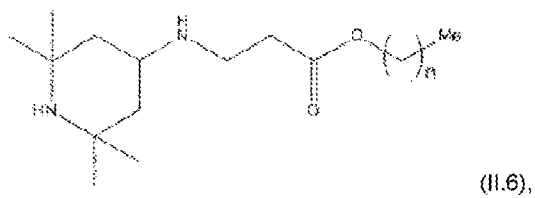
5 correspondiendo n a un número entero de desde 1 hasta 20;



10

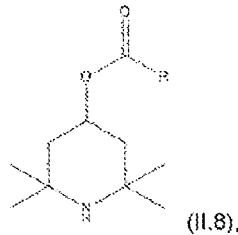
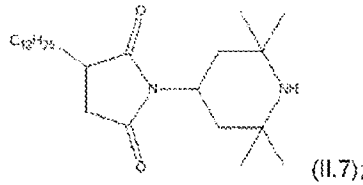


correspondiendo n a un número entero de desde 1 hasta 12;



15

correspondiendo n a un número entero de desde 1 hasta 17;



5

correspondiendo R a un grupo alquilo C6 a C20.

10

El sistema de catalizador puede comprender además un líquido iónico. Sin embargo, se prefiere que el sistema de catalizador no contenga ningún líquido iónico.

15

Si ha terminado el procedimiento de regeneración, puede iniciarse de nuevo la reacción, es decir la hidroformilación. Si la regeneración se ha realizado *ex situ*, el sistema de catalizador naturalmente tiene que echarse en primer lugar al reactor de hidroformilación. En una regeneración *in situ*, el sistema de catalizador ya se encuentra en el mismo. Tras la regeneración se ponen en marcha el reactor o la reacción. El procedimiento correspondiente está caracterizado porque una mezcla de utilización gaseosa, que comprende olefinas C2 a C8 que deben someterse a hidroformilación, se introduce junto con una mezcla de gas de síntesis en el reactor, y la composición de la mezcla de utilización y/o la composición de la mezcla de gas de síntesis a un flujo volumétrico constante se varía en varias etapas porque se aumenta gradualmente el porcentaje de olefinas C2 a C8 que deben someterse a hidroformilación en la mezcla de utilización y/o el porcentaje de gas de síntesis en la mezcla de gas de síntesis, con la condición de que no se supere una conversión máxima de las olefinas C2 a C8 utilizadas de desde el 40 hasta el 90% durante toda la puesta en marcha.

20

25

Con este procedimiento puede conseguirse una activación suave y un amortiguamiento de la actividad inicial máxima del catalizador de hidroformilación. Esto conduce a una vida útil prolongada del catalizador, así como al impedimento parcial o completo de la formación de fase líquida, que puede tener como consecuencia una desactivación o la eliminación por lavado del sistema de catalizador.

30

Como mezcla de utilización para el procedimiento según la invención pueden utilizarse todas las mezclas que comprendan olefinas C2 a C8, preferiblemente olefinas C2 a C5, en particular eteno, propeno, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, 1-penteno o 2-penteno, como eductos. La cantidad de olefinas en las mezclas de utilización debería ser de manera comprensible suficientemente alta, para poder explotar económicamente una reacción de hidroformilación. A estas pertenecen en particular las mezclas técnicas de la industria petroquímica, tal como por ejemplo, corrientes de refinado (refinado I, II o III) o butano bruto. El butano bruto comprende según la presente invención del 5 al 40% en peso de butenos, preferiblemente del 20 al 40% en peso de butenos (los butenos se componen del 1 al 20% en peso de 1-buteno y del 80 al 99% en peso de 2-buteno) y del 60 al 95% en peso de butanos, preferiblemente 60 bis 80% en peso de butanos.

35

40

La mezcla de gas de síntesis según la presente invención está compuesta por gas de síntesis para la hidroformilación, es decir contiene hidrógeno y monóxido de carbono, preferiblemente en una relación molar de desde 60:40 hasta 40:60, en particular 50:50, y opcionalmente cantidades reducidas de impurezas. El gas de síntesis puede generarse y proporcionarse mediante procedimientos conocidos.

45

En el procedimiento de puesta en marcha está previsto que o bien el porcentaje del gas de síntesis en la mezcla de gas de síntesis o bien el porcentaje de las olefinas en la mezcla de utilización se varían mediante un aumento gradual. La variación de los porcentajes de gas de síntesis y olefinas pueden tener lugar también adicionalmente una a otra, pudiendo ser el número de etapas en el aumento de los porcentajes también diferentes entre sí. Al principio, el porcentaje del gas de síntesis y/o el porcentaje de las olefinas debería ser menor que en la utilización habitual durante la hidroformilación y entonces aumentarse sucesivamente hasta que tras la puesta en marcha completa y la transición a la hidroformilación se ha(n) alcanzado la(s) composición/composiciones final(es).

50

El aumento del porcentaje de las olefinas en la mezcla de utilización y/o del porcentaje de gas de síntesis en la mezcla de gas de síntesis tiene lugar en varias etapas, es decir en al menos dos etapas. En una forma de

realización preferida, el aumento del porcentaje de las olefinas en la mezcla de utilización y/o del porcentaje de gas de síntesis en la mezcla de gas de síntesis tiene lugar en al menos tres etapas, de manera especialmente preferible en al menos 4 etapas.

5 Para poder alcanzar una variación del porcentaje de las olefinas en la mezcla de utilización y/o del porcentaje de gas de síntesis en la mezcla de gas de síntesis, puede añadirse inicialmente un gas inerte a la mezcla de utilización y/o a la mezcla de gas de síntesis, para diluir la mezcla de utilización y/o la mezcla de gas de síntesis.

10 En la primera etapa se añade preferiblemente tanto gas inerte a la mezcla de utilización y/o a la mezcla de gas de síntesis, que el porcentaje del gas inerte en la mezcla de utilización y/o en la mezcla de gas de síntesis se encuentra en el intervalo de desde el 70% hasta el 90%. El porcentaje del gas inerte en la mezcla de utilización y/o en la mezcla de gas de síntesis se reduce entonces sucesivamente en la siguiente etapa o en las siguientes etapas. En la última etapa de la puesta en marcha, el porcentaje del gas inerte en la mezcla de utilización y/o en la mezcla de gas de síntesis asciende entonces ya solo a del 10% al 30%. Como gases inertes son adecuados para ello todos los gases inertes conocidos. Preferiblemente, el gas inerte se selecciona del grupo compuesto por nitrógeno, helio, neón, CO₂ y argón. Se prefiere especialmente nitrógeno como gas inerte.

20 Tras la última etapa se detiene completamente la adición del gas inerte. La mezcla de utilización y/o la mezcla de gas de síntesis entonces ya no se diluyen más, sino que se utilizan en su composición normal, no diluida. De ese modo se finaliza el procedimiento de puesta en marcha y el reactor está de nuevo en el funcionamiento normal.

Ejemplo:

25 En un reactor tubular se dispusieron previamente un catalizador de hidroformilación compuesto por un sistema de catalizador heterogeneizado (Rh, Biphephos, sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo) (estabilizador) sobre un soporte de SiC, soporte como granulado fragmentado con un tamaño de partícula de 3 mm (tamaño de fracción medio)). Para la hidroformilación se hizo fluir de manera continua a través del reactor una alimentación C4 gaseosa (refinado III) y gas de síntesis. La hidroformilación tuvo lugar a una presión de 10 bar y una temperatura de 130°C. Durante la reacción se determinó la n/iso-selectividad del aldehído generado (GC en línea en la salida del reactor para la medición de la composición del producto). Pudo establecerse que la n/iso-selectividad disminuye con el tiempo. Tras aproximadamente 750 h se detuvo la reacción y se realizó una regeneración.

El modo de proceder durante la regeneración fue tal como sigue:

- 35 - parada de las corrientes de educto;
- lavado del material portante con nitrógeno durante el enfriamiento de la instalación hasta temperatura ambiente;
- 40 - inundación del espacio interno del reactor y del material portante con disolución de ligando (composición de la disolución de ligando: Biphephos en diclorometano (aproximadamente 67 g/l));
- mantenimiento de la disolución en el reactor durante aproximadamente 48 horas;
- 45 - evacuación de la disolución;
- hacer fluir nitrógeno (aproximadamente 5 g/h) a través del reactor y aumento de la temperatura hasta 120°C;
- 50 - puesta en marcha de la instalación (en etapas, alimentación C4 diluida en cada caso con N₂, tal como se describe en el documento EP 3 362 887 A1).

Tras la puesta en marcha, la instalación se encontraba de nuevo en el funcionamiento normal, es decir en las condiciones de hidroformilación mencionadas anteriormente, que existían también antes de la regeneración. La n/iso-selectividad pudo restablecerse completamente en comparación con el valor antes de la regeneración (véase la tabla 1 a continuación):

Tabla 1: Selectividades de la reacción estudiada

Selectividad al inicio del ensayo	95%
n-iso-selectividad antes del tratamiento con disolución de ligando (ref. III, 10 bar, 130°C)	72%
n-iso-selectividad tras el tratamiento con disolución de ligando (ref. III, 10 bar, 130°C)	96%

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la regeneración de un catalizador de hidroformilación que se encuentra en un recipiente, que está compuesto por un sistema de catalizador heterogeneizado,
- 5 comprendiendo el sistema de catalizador un metal del grupo 8 o 9 de la tabla periódica de elementos y al menos un ligando que contiene fósforo orgánico y encontrándose heterogeneizado sobre un soporte, estando compuesto el soporte por un material cerámico poroso y encontrándose en forma de un granulado o en forma de un monolito,
- 10 comprendiendo el procedimiento al menos las siguientes etapas:
- a) llenar el recipiente con una disolución, que está compuesta por el ligando que contienen fósforo y un disolvente, y dejar reposar durante al menos una hora,
- 15 b) evacuar la disolución del recipiente.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, manteniéndose la disolución en el reactor en la etapa a) al menos 12 horas, preferiblemente al menos 24 horas.
- 20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, teniendo lugar el procedimiento *in situ* en el reactor, en el que se encuentra el catalizador de hidroformilación.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, siendo el disolvente de la disolución diclorometano, THF, pentanol, propanal, propanol o pentanal.
- 25 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, teniendo lugar la evacuación de la disolución en la etapa b) de manera hidrostática.
- 30 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, realizándose la etapa a) a temperatura ambiental.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, haciéndose fluir un gas inerte a través del reactor al aumentar la temperatura en la etapa b).
- 35 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, siendo el gas inerte nitrógeno, helio, neón, CO₂ o argón.
- 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, estando compuesto el soporte por un material cerámico poroso, que se selecciona del grupo compuesto por una cerámica de silicato, una cerámica oxidica, una cerámica de nitruro, una cerámica de carburo, una cerámica de siliciuro y mezclas de las mismas.
- 40 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, estando aplicado al soporte un revestimiento de, con respecto al material cerámico del soporte, el mismo u otro material cerámico.
- 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, ascendiendo la cantidad del revestimiento que se encuentra sobre el soporte a $\leq 20\%$ en peso, con respecto a la cantidad total del soporte.
- 45 12.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo el sistema de catalizador adicionalmente un estabilizador.
- 50 13.- Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, poniéndose en marcha el reactor tras la regeneración del catalizador de hidroformilación, estando el procedimiento **caracterizado porque**
- una mezcla de utilización gaseosa, que comprende olefinas C2 a C8 que deben someterse a hidroformilación, junto con una mezcla de gas de síntesis se introduce en el reactor, y
- 55 la composición de la mezcla de utilización y/o la composición de la mezcla de gas de síntesis a un flujo volumétrico constante se varía en varias etapas porque se aumenta gradualmente el porcentaje de olefinas C2 a C8 que deben someterse a hidroformilación en la mezcla de utilización y/o el porcentaje de gas de síntesis en la mezcla de gas de síntesis,
- 60 con la condición de que no se supere una conversión máxima de las olefinas C2 a C8 utilizadas de desde el 40 hasta el 90% durante toda la puesta en marcha.
- 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, añadiéndose a la mezcla de utilización y/o a la mezcla de gas de síntesis un gas inerte para disminuir el porcentaje de olefinas C2 a C8 y/o para disminuir el porcentaje de gas de
- 65

síntesis y reduciéndose gradualmente la adición del gas inerte correspondientemente al aumento gradual del porcentaje de olefinas C2 a C8 y/o del porcentaje de gas de síntesis.