(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Oktober 2014 (23.10.2014)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/169975 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B01J 31/18 (2006.01) *B01J 21/08* (2006.01)
B01J 31/24 (2006.01) *B01J 21/18* (2006.01)
C07C 45/50 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/075833

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Dezember 2013 (06.12.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2013 207 104.3
19. April 2013 (19.04.2013) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **EVONIK INDUSTRIES AG** [DE/DE]; Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und
(71) Anmelder *(nur für US)*: **DYBALLA, Katrin Marie** [DE/DE]; Börster Weg 83, 45657 Recklinghausen (DE). **FRANKE, Robert** [DE/DE]; Uerdinger Str. 3, 45772 Marl (DE). **HAHN, Hanna** [DE/DE]; Ginsterweg 4, 47199 Duisburg-Baerl (DE). **BECKER, Marc** [DE/DE]; Wodanstr. 17, 44359 Dortmund (DE). **SCHÖNWEIZ, Andreas** [DE/DE]; Schuhstr. 55, 91052 Erlangen (DE). **DEBUSCHEWITZ, Jonas** [DE/DE]; Judengasse 2, 91058 Erlangen (DE). **WALTER, Simon** [DE/DE]; Gerstenbergstr. 8, 91052 Erlangen (DE). **WÖLFEL, René** [DE/DE]; Jenaer Str. 61, 91058 Erlangen (DE). **HAUMANN, Marco** [DE/DE]; Höhenweg 2, 91235 Velden (DE). **WASSERSCHEID, Peter** [DE/DE]; Humboldtstraße 15, 91054 Erlangen (DE). **KAFTAN, Andre** [DE/DE]; Luisenstr. 10, 90762 Fürth (DE). **LAURIN, Mathias** [DE/DE]; Sandrartstr. 49, 90419 Nürnberg (DE). **LIBUDA, Jörg** [DE/DE]; Ebersbach 9a, 91077 Neunkirchen am Brand (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: IMMOBILIZED CATALYTICALLY ACTIVE COMPOSITION FOR THE HYDROFORMYLATION OF OLEFIN-CONTAINING MIXTURES

(54) Bezeichnung : IMMOBILISIERTE KATALYTISCH AKTIVE ZUSAMMENSETZUNG ZUR HYDROFORMYLIERUNG VON OLEFINHALTIGEN GEMISCHEN

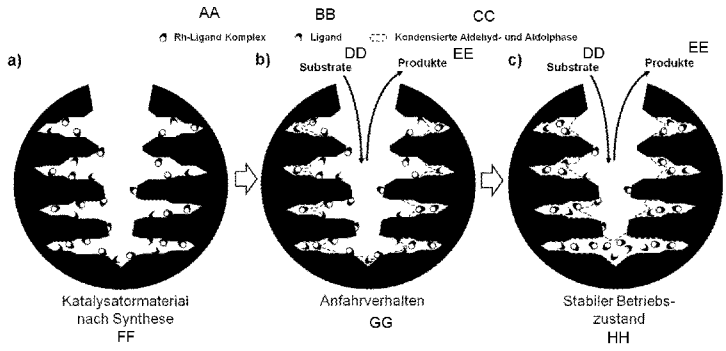


Abbildung 7: Schematische Darstellung des Models zur Porenfüllung
II

AA Rh ligand complex
BB Ligand
CC Condensed aldehyde and aldol phase
DD Substrates
EE Products
FF Catalyst material after synthesis
GG Start-up behaviour
HH Stable operating state
II Figure 7: Schematic representation of the model for pore filling

(57) **Abstract**: The present invention provides a composition and the use of this composition as catalytically active composition in processes for the synthesis of chemical compounds, in particular the hydroformylation of olefinically unsaturated hydrocarbon mixtures. Preferably, the composition comprises a metal complex, in particular an Rh complex with a phosphane or phosphite ligand, on an inert porous support, and is laden for the purposes of the hydroformylation with the aldol by-product of the desired aldehyde, in the sense of an application of the "supported liquid phase" (SLP) concept.

(57) **Zusammenfassung**: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Zusammensetzung und die Verwendung dieser Zusammensetzung als katalytisch aktive Zusammensetzung in Verfahren zur Synthese chemischer Verbindungen, insbesondere der Hydroformylierung von olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffgemischen. Bevorzugt enthält die Zusammensetzung einen Metallkomplex, insb. einen Rh-Komplex mit einem Phosphan- oder Phosphit-Liganden, auf einem inerten porösen Träger, und wird für die Zwecke der Hydroformylierung mit dem Aldol-Nebenprodukt des gewünschten Aldehyds beladen, im Sinne einer Anwendung des "Supported Liquid Phase" (SLP-) Konzepts.

WO 2014/169975 A1

(84) **Bestimmungsstaaten** *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

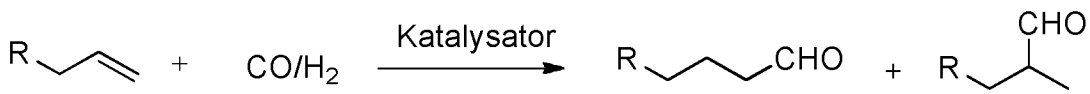
— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

Immobilisierte katalytisch aktive Zusammensetzung zur Hydroformylierung von olefinhaltigen Gemischen

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Zusammensetzung und die Verwendung dieser Zusammensetzung als katalytisch aktive Zusammensetzung in Verfahren zur Synthese chemischer Verbindungen, insbesondere der Hydroformylierung von olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffgemischen.

Stand der Technik

Die Reaktionen zwischen Olefinverbindungen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators zu den um ein C-Atom reicheren Aldehyden ist als Hydroformylierung bzw. Oxierung bekannt (Schema 1). Als Katalysatoren in diesen Reaktionen werden häufig Verbindungen der Übergangsmetalle der VIII. Gruppe des Periodensystems der Elemente verwendet, insbesondere Rhodium- oder Cobaltkatalysatoren. Bekannte Liganden sind beispielsweise Verbindungen aus den Klassen der Phosphine, Phosphite und Phosphonite mit jeweils dreiwertigen Phosphor P^{III}. Eine gute Übersicht über den Stand der Hydroformylierung von Olefinen findet sich in B. CORNILS, W. A. HERRMANN, "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Vol. 1 & 2, VCH, Weinheim, New York, 1996 bzw. R. Franke, D. Selent, A. Börner, „Applied Hydroformylation“, Chem. Rev., 2012, DOI:10.1021/cr3001803.



Schema 1

Aldehyde, insbesondere lineare Aldehyde wie Butyraldehyd, Valeraldehyd, Hexanal bzw. Octanal haben technische Bedeutung als Ausgangsprodukte für Weichmacheralkohole, Tenside, und Feinchemikalien.

Insgesamt wurden im Jahr 2008 mehr als 8 Mio Tonnen Oxo-Produkte mittels Hydroformylierung produziert.

Katalysatoren, die im Rahmen der Hydroformylierungsreaktion allgemein verwendet werden, sind insbesondere Rhodium- und Cobaltverbindungen in Gegenwart von Liganden. Heutzutage werden in den Hydroformylierungsprozessen vor allem homogen gelöste Rhodium-basierte Organometallkatalysatoren eingesetzt, da hierbei im Gegensatz zu den Cobalt-basierten Verfahren deutlich mildere Reaktionsbedingungen gewählt werden können (siehe: H.-W. Bohnen, B. Cornils, *Adv. Catal.* **2002**, 47, 1).

Die Hydroformylierung von Olefinen unter Verwendung von Rhodium aufweisenden Katalysatorsystemen wird im Wesentlichen nach zwei Grundvarianten durchgeführt.

In einer, dem Ruhrchemie/Rhone-Poulenc-Verfahren, ist das Katalysatorsystem, bestehend aus Rhodium und einem wasserlöslichen Ligand, meistens Alkalimetallsalze von sulfonierten Phosphinen, in einer wässrigen Phase gelöst. Das Edukt-Produkt-Gemisch bildet eine zweite flüssige Phase. Die beiden Phasen werden durch Rühren vermischt und von Synthesegas und Olefin, falls gasförmig, durchströmt. Die Abtrennung des Edukt-Produkt-Gemischs vom Katalysatorsystem erfolgt durch Phasentrennung. Die abgetrennte organische Phase wird destillativ aufgearbeitet (siehe: C. W. Kohlpaintner, R. W. Fischer, B. Cornils, *Appl. Catal. A Chem.* **2001**, 221, 219).

Nachteilig an diesem Verfahren ist neben dem hohen Kapitaleinsatz und den hohen Betriebskosten, dass nur gegen Wasser stabile Liganden eingesetzt werden können und dass Rhodiumverluste durch Auslaugung nicht vermeidbar sind. Dies ist besonders problematisch, da gerade Rhodium-Verbindungen vergleichsweise teure Edelmetall-Komplexe darstellen, da Rhodium zu den teuersten Metallen überhaupt zählt.

In der anderen Variante ist das Rhodium aufweisende Katalysatorsystem in einer organischen Phase homogen gelöst. In diese Phase wird Synthesegas und Einsatzolefin eingeleitet. Das aus dem Reaktor abgezogene Reaktionsgemisch wird durch zum Beispiel

Destillation oder Membrantrennung in eine Produkt-Eduktphase und eine Hochsiederphase, die das Rhodium aufweisende, Katalysatorsystem gelöst enthält, getrennt. Die das Rhodium aufweisende Katalysatorsystem enthaltende Phase wird in den Reaktor zurückgeführt, die andere Phase wird destillativ aufgearbeitet (siehe: K.-D. Wiese, D. Obst, *Hydroformylation* in: *Catalytic Carbonylation Reactions*; M. Beller (Ed.), Topics in Organometallic Chemistry 18, Springer, Heidelberg, Germany, **2006**, 1).

Bei der Hydroformylierung entstehen Hochsieder. Zum größten Teil handelt es sich um Aldoladditions- oder Aldolkondensationsprodukte aus den gebildeten Aldehyden. Damit die Hochsiederkonzentration im Reaktor begrenzt bleibt, muss ein Teilstrom, möglichst einer, in dem die Hochsieder aufkonzentriert sind, ausgeschleust werden. In diesem Teilstrom sind Rhodiumverbindungen enthalten. Um die Rhodiumverluste klein zu halten, muss Rhodium aus diesem Ausschleusestrom zurückgewonnen werden. Die Rhodiumabtrennung aus solchen Strömen ist nicht vollständig und aufwendig. Weitere Rhodiumverluste treten durch Cluster-Bildung des Rhodiums auf. Diese Rhodium-Cluster lagern sich an Gerätewände ab und bilden ggf. mit den Gerätematerialien Legierungen. Diese Rhodiummengen sind nicht mehr katalytisch wirksam und können auch nach Abstellung der Betriebsanlage nur sehr aufwendig und auch nur teilweise zurückgewonnen werden.

Da wegen des außergewöhnlich hohen Rhodiumpreises in den letzten Jahren die Wirtschaftlichkeit eines technischen Hydroformylierungsverfahren weitgehend vom spezifischen Rhodiumverbrauch abhängig ist, wurde versucht, Alternativverfahren zu entwickeln, die sich durch geringere spezifische Rhodiumverluste auszeichnen.

Bei der Entwicklung neuer Hydroformylierungsverfahren wurde von der Idee ausgegangen, die bislang homogen in der Reaktionsmischung vorliegenden, Rhodium aufweisenden Katalysatorsysteme zu immobilisieren. Es kann in diesem Zusammenhang von der Heterogenisierung einer an sich homogen durchgeführten Reaktion – in diesem Fall der Hydroformylierung – gesprochen werden.

In den letzten Jahrzehnten sind zahlreiche Techniken zur Immobilisierung homogener Katalysatoren entwickelt und viele dieser Konzepte für Hydroformylierungsreaktion angewendet worden (siehe: M. Beller, B. Cornils, C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner, *J. Mol. Catal.* **1995**, 104, 17).

Die Heterogenisierung der Katalysatorkomplexe durch Immobilisierung auf porösen Trägermaterialien ist eingehend untersucht worden. Solche Heterogenisierung kann z. B. durch kovalente Verankerung des Rhodium-Komplexes über Spacer-Liganden auf dem Träger erreicht werden (siehe: V. A. Likholobov, B. L. Moroz, *Hydroformylation on Solid Catalysts* in: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2nd ed.; G. Ertl, H. Knoezinger, F. Schüth, J. Weitkamp (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2008**, 3663).

Neben dem Supported-Aqueous-Phase (SAP) Konzept (siehe H. Delmas, U. Jaeureegui-Haza, A.-M. Wilhelm, *Supported Aqueous-Phase Catalysis as the Alternative Method* in: *Multiphase Homogeneous Catalysis,* B. Cornils, W. A. Herrmann, I. T. Horváth, W. Leitner, S. Mecking, H. Olivier-Bourbigou, D. Vogt (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2005**), welches aber für hydrolyseempfindliche Liganden ungeeignet ist, stellt das sogenannte Supported-Liquid-Phase (SLP) Konzept ein weiteres Konzept zur Heterogenisierung von homogenen Katalysatorkomplexen dar: Hierbei wird eine flüssige Katalysatorlösung auf ein poröses Trägermaterial aufgebracht. Dieses Konzept ist bereits über 40 Jahre bekannt (siehe: P. Rony, *J. Catal.* **1969**, 14, 142; G.J.K. Acres, G.C. Bond, B.J. Cooper, J.A. Dawson, *J. Catal.* **1969**, 6, 139). Für die Hydroformylierung werden unter anderem geschmolzene Salze wie z.B. Triphenylphosphan (TPP) als flüssige Phase eingesetzt. TPP dient hierbei als Lösungsmittel für den Katalysatorkomplex, aber auch als Ligand und wird daher in einem großen Überschuss eingesetzt. Problematisch an einem sehr großen Ligandenüberschuß bei betrachteten Katalysatorsystemen ist die Bildungen verschiedener Übergangsmetallkomplexe, die eine Unterdrückung der katalytischen Aktivität zur Folge haben können.

Die bislang aussichtsreichste Entwicklung ist die Hydroformylierung von Olefinen zu Aldehyden mittels sogenannter Supported-Ionic-Liquid-Phase-, kurz genannt SILP-Katalysatorsystemen.

Dies sind katalytisch wirksame Zusammensetzungen in einem Mehrphasensystem, die aus einem festen, inerten, porösen Trägermaterial bestehen, das mit einer ionischen Flüssigkeit umhüllt ist – der sogenannten SILP-Phase - in welcher der Übergangsmetall-, insbesondere Rhodium, aufweisende Katalysator enthalten ist (siehe: a) A. Riisager, P. Wasserscheid, R. van Hal, R. Fehrmann, *J. Catal.* **2003**, *219*, 252; b) M. Haumann, K. Dentler, J. Joni, A. Riisager, P. Wasserscheid, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 425; c) S. Shylesh, D. Hanna, S. Werner, A. T. Bell, *ACS Catal.* **2012**, 2, 487; d) M. Jakuttis, A. Schoenweiz, S. Werner, R. Franke, K.-D. Wiese, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 4492).

Mit SILP-Katalysatorsystemen lassen sich die Vorteile von homogen und heterogen katalysierten Synthesereaktionen vereinen. Dies betrifft vor allem die Produktabtrennung und Rückgewinnung des Katalysators, insbesondere der darin enthaltenen Übergangsmetalle, welche sich bei homogen geführten Synthesereaktionen als schwierig und aufwendig darstellt. Bei heterogen katalysierten Synthesereaktionen kann es hingegen zu Massen- und Wärmetransportlimitierung kommen, wodurch sich die Aktivität des festen Katalysatorsystems verringert; auch werden bei heterogen katalysierten Synthesereaktionen geringere Chemo- und Stereoselektivitäten beobachtet.

Für den wirtschaftlichen Betrieb eines kontinuierlichen Verfahrens zur Hydroformylierung ist nicht allein die Nutzung eines sehr aktiven und selektiven Katalysatorsystems von Bedeutung. Besonders die Punkte Katalysatorrecycling – verbunden mit der Produktabtrennung – und Ligandenstabilität spielen eine entscheidende Rolle – nicht nur angesichts der hohen Rhodium- und Ligandenpreise, sondern auch des nur ansatzweise bekannten Einflusses von Verunreinigungen aus Liganden-Abbauprozessen auf die Aktivität und das Produktspektrum.

Nachteilig bei dem beschriebenen SILP-Verfahren ist hierbei die Verwendung der ionischen Flüssigkeit, kurz IL genannt; die langfristige Toxizität dieser ionischen Flüssigkeiten ist z.T. noch ungeklärt bzw. es hat sich erwiesen, dass einige mögliche Kationen und

Anionen ökotoxisch sind. So weisen unter anderem längere Alkylketten eine Aquatoxizität auf. Zwei weitere Probleme sind die noch zu hohen Produktionskosten und die bei vielen ionischen Flüssigkeiten mangelnde Beständigkeit gegenüber höheren Temperaturen.

Hinzukommt, dass die kommerziell verfügbaren IL's aufgrund ihrer Synthese in den meisten Fällen Spuren oder sogar größere Mengen an Wasser enthalten können. Das Trocknen dieser Ionischen Flüssigkeiten ist in der Regel sehr aufwendig und problematisch, da es nicht in allen Fällen gelingt.

Der zusätzliche Eintrag von Wasser über die Ionische Flüssigkeit ist besonders kritisch, da allgemein bekannt ist, dass Organophosphor-Liganden in der Hydroformylierung einem inhärenten Abbau- und Desaktivierungsprozess unterliegen. [P. W. N. M. van Leeuwen, in Rhodium Catalyzed Hydroformylation, P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver (Hrsg.), Kluwer, Dordrecht, 2000.]

Neben- und Abbaureaktionen können beispielsweise Hydrolyse, Alkoholyse, Umesterung, Arbusov-Umlagerung, P-O-Bindungsspaltung und P-C-Bindungsspaltung sein [P. W. N. M. van Leeuwen, in Rhodium Catalyzed Hydroformylation, P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver (Hrsg.), Kluwer, Dordrecht, 2000.; F. Ramirez, S. B. Bhatia, C. P. Smith, Tetrahedron 1967, 23, 2067-2080.; E. Billig, A. G. Abatjoglou, D. R. Bryant, R. E. Murray, J. M. Maher, (Union Carbide Corporation), US Pat. 4,789,753 1988; M. Takai, I. Nakajima, T. Tsukahara, Y. Tanaka, H. Urata, A. Nakanishi, EP 1 008 581 B1 2004.].

Liganden-Desaktivierung und –Abbau führen dazu, dass weniger aktiver Ligand im System vorhanden ist, was sich nachteilig auf die Performance des Katalysators auswirken kann (Umsatz, Ausbeute, Selektivität).

Somit sollte ein zusätzlicher Eintrag von Stoffen, die diesen Katalysatorabbau beschleunigen, wie beispielsweise ein Wassereintrag über die IL, vermieden werden.

Nach Literaturangaben leiden jedoch rein heterogene Katalysatoren unter einer niedrigen Hydroformylierungsaktivität, zeichnen sich jedoch durch eine in diesem Fall unerwünschte recht hohe Hydrieraktivität aus (siehe: a) M. E. Davis, E. Rode, D. Taylor, B. E. Hanson, *J.*

*Catal.***1984**, 86, 67; b) S. Naito, M. Tanimoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1403; c) G. Srinivas, S. S. C. Chung, *J. Catal.* **1993**, 144, 131). Ohne das Vorhandensein einer flüssigen Reaktionsphase, in der der metallorganische Katalysatorkomplex gelöst vorliegt, wird oft eine schlechte Regioselektivität festgestellt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es ein Verfahren zu entwickeln, welches sowohl eine günstige Katalysatorabtrennung ermöglicht, indem eine katalytisch aktive Zusammensetzung, die einen oder mehrere Katalysatorkomplexe auf einen heterogenen Träger aufweist, als auch auf den Zusatz weiterer Komponenten verzichtet. So sollte beispielsweise der Zusatz einer IL, wie es das SILP-Konzept vorsieht, überflüssig werden. Dadurch können zum einen Kosten zur Synthese der IL oder deren Beschaffung eingespart werden; zum anderen kann die Einschleusung von Katalysatorgiften wie Wasser über die IL vermieden werden.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass diese Aufgabe durch Immobilisierung des aktiven Katalysatorkomplexes durch in-situ-Bildung von hochsiedenden Verbindungen im und auf dem porösen Trägermaterialien für die Anwendung in der Gasphase gelöst wird.

Mit Hilfe der Kelvin-Gleichung ist es möglich den Dampfdruck von Flüssigkeiten unter spezifischen Reaktionsbedingungen in Poren eines Trägers abzuschätzen (siehe Gleichung 1). Die Kelvin-Gleichung beschreibt die Änderung des Dampfdrucks eines Reinstoffes an einer gekrümmten Gas-/Flüssiggrenzfläche gegenüber einem Sättigungsdampfdruck einer nicht gekrümmten Oberfläche wobei laut Definition von einer inkompressiblen Flüssigkeit und einem idealen Gas als Gasphase ausgegangen wird.

$$p = p_s \cdot \exp\left(\frac{-2 \cdot \sigma \cdot M}{RT \cdot \delta_l} \cdot \frac{1}{r_{Pore}}\right) \qquad \textbf{Gleichung 1}$$

p beschreibt in Gleichung 1 den Sättigungsdampfdruck über einer gekrümmten Flüssigkeitsfläche, p_s den Sättigungsdampfdruck über einer nicht gekrümmten Oberfläche, σ die Grenzflächenspannung, M die Molare Masse, R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur, δ_l die Dichte der Flüssigkeit und r_{Pore} den Radius der Pore.

Die Grenzflächenspannung σ kann über eine empirisch ermittelte Formel nach Brock und Bird (B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O'Connell, *Surface Tension* in: *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill,USA, **2001**, 691.) basierend auf den kritischen Parameter der Flüssigkeit berechnet werden (siehe Gleichung 2 und 3).

$$\sigma = (p_c)^{2/3} \cdot (T_c)^{1/3} \cdot Q\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{11/9}$$

Gleichung 2

mit

$$Q = 0.1196\left[1 + \frac{\frac{T_{SP}}{T_c} \cdot \ln\left(\frac{p_c}{1.01325\ bar}\right)}{1 - \frac{T_{SP}}{T_c}}\right] - 0{,}279$$

Gleichung 3

p_c bzw. T_c beschreiben den kritischen Druck bzw. Temperatur, T_{SP} beschreibt den Siedepunkt der flüssigen Phase. Exemplarisch sind in Tabelle 1 die physiko-chemischen Stoffdaten für n-Pentanal (Hydroformylierungsprodukt eines C4-Olefins) gezeigt.

Tabelle 1: Physikochemische Stoffdaten von *n*-Pentanal und *n*-Dekanol bei T = 373,15 K und p= 1,0 MPa. Werte, die mit * gekennzeichnet sind, stammen aus FLUIDAT® Datenbank, Bronkhorst High-Tech B.V., The Netherlands.

Verbindung	p_s / MPa	p_c / MPa	T_c / K	T_{SP} / K	δ_l / kgm^{-3}	M /g mol^{-1}
n-Dekanol	0.0013*	2,23 *	700.0 *	513.1 *	790.7 *	158.3
n-Pentanal	0.093*	3,55 *	554.0 *	375.8 *	685.7 *	86.1

Alle mit * gekennzeichneten Werte stammen aus der FLUIDAT® Datenbank bereitgestellt durch Bronkhorst High-Tech B.V., The Netherlands. Für Reaktionsbedingungen von 373,15 K und 1,0 MPa lässt sich bei einem mittleren Porendurchmesser für ein poröses Trägermaterial von 6 nm unter gegebenen Bedingungen ein Dampfdruck von *n*-Pentanal von 0.074 MPa berechnen. Betrachtet man ein Trägermaterial mit ausschließlich Mikroporen (mittlerer Porendurchmesser von 1 nm) so reduziert sich der Dampfdruck in den Poren auf 0.024 MPa.

Aus Mangel an physikalischen Daten für das C10-Aldol 2-Propyl-2-Heptenal wurde als vergleichbare C10-Verbindung n-Dekanol herangezogen, um eine erste Abschätzung anzustellen. Unter den Reaktionsbedingungen ist der Sättigungsdampfdruck von n-Dekanol bereits niedrig; s. entsprechend berechneten Wert in Tabelle 1. Unter der Annahme, dass der Wert für das C10-Aldol 2-Propyl-2-Heptenal in derselben Größenordnung liegt, wird deutlich, dass eine Anreicherung von C10-Aldol und weiteren Folgeprodukten als hochsiedenden Flüssigkeiten in den Poren des inerten Trägermaterials stattfindet.

Um weiter die Bedingungen zu bestimmen, unter denen sowohl die Bildung als auch die Anreicherung von hochsiedenden Flüssigkeiten in porösen Netzwerken von inerten Trägermaterialien, wie sie beispielsweise als Folgeprodukte aus Aldehyden gebildet werden, erfolgt, werden das inerte, poröse Trägermaterial und das zu hydroformylierende Substrat, wie beispielsweise Olefine oder olefinhaltige Kohlenwasserstoffgemische variiert. Hochsiedende Verbindungen lassen sich dadurch charakterisieren, dass sie nach

Gleichung 1 abgeschätzt (unter Berücksichtigung, dass Gleichung 1 definitionsgemäß nicht für komplexe Mischungen gilt), einen niedrigeren Dampfdruck bezogen auf den mittleren Porendurchmesser des Trägermaterials aufweisen, als das in der Reaktion gebildete Produkt Aldehyd.

Das Verhalten der katalytisch aktiven Zusammensetzung unter Reaktionsbedingungen wurde mit Hilfe eines operando IR Reaktors in der kontinuierlichen Gasphasen-Hydroformylierung von Propen untersucht. Hierbei wurde die katalytisch aktive Zusammensetzung mittels DRIFTS-Spektroskopie über die gesamte Versuchslaufzeit analysiert und gleichzeitig der Reaktionsfortschritt mittels Online-Gaschromatographie gemessen. Diese spektroskopische Messmethode wird von A. Drochner und G. H. Vogel in Methods in Physical Chemistry 2012, 445 – 475, ISBN 9783527327454 vorgestellt.

Abb. 1 zeigt ausgewählte Spektren in der CO-Region im Bereich von (a) 2200 bis 1950 cm^{-1} und (b) von 1800 bis 1600 cm^{-1}. Aus Abb. 1a ist erkennbar, dass bereits kurz nach dem Einlassen von CO in die Messzelle eine Bande bei 2114 cm^{-1} mit dazugehörender Schulter, die sich bis zu 2050 cm^{-1} erstreckt, bildet. Die maximale Intensität dieser Bande ist bereits nach 6 h erreicht und nimmt danach langsam ab (vgl. zeitlicher Verlauf der Signalintensitäten in Abb. 1c). Die Intensitäten der Banden bei 2066, 2040, 2012 und 1986 cm^{-1} hingegen steigen gemeinsam an. Der zeitliche Verlauf dieser vier Banden bleibt über die gesamte Dauer des Experiments parallel. Die Intensitäten steigen während der ersten 20 h verstärkt an und erreichen nach über 60 h Reaktionszeit annähernd ein konstantes Niveau.

Diese Banden können den bekannten *(ee)*- und *(ea)*-Enantiomeren der katalytisch aktiven Spezies zugeordnet werden, welche durch Aktivierung des Katalysatorvorläuferkomplexes unter Einfluss des Liganden und Synthesegas entstehen, wie bereits durch D. Selent, R. Franke, C. Kubis, A. Spannenberg, W. Baumann, B. Kreidler, A. Börner in *Organometallics* **2011**, 30, 4509 offenbart wird. Die Bande bei 2114 cm^{-1} mitsamt der Schulter stimmt mit Infrarot-Daten von isolierten *gem*-Dicarbonyl $Rh(CO)_2$-Verbindungen überein, wie bereits durch S. M. McClure, M. J. Lundwall, D. W. Goodman in *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2011**, 108,

931 und M. Frank, R. Kühnemuth, M. Bäumer, H.-J. Freund in *Surf. Sci.* **2000**, 454-456, 968 offenbart wird.

Dies deutet auf die Anwesenheit von hochdispersem Rhodium hin, welches vermutlich aus der Katalysatorpräparation stammt. Unabhängig davon wurde keine Bande bei 2080 cm^{-1} gefunden, welche auf linear adsorbiertes CO hindeuten würde und somit ein Anzeichen für das Sintern oder der Bildung von Rhodium-Partikeln wäre, wie durch J. Evans, B. Hayden, F. Mosselmans, A. Murray in *Surf. Sci.* **1992**, 279, 159 und M. Frank, R. Kühnemuth, M. Bäumer, H.-J. Freund in *Surf. Sci.* **1999**, 427-428, 288 offenbart wird.

Abb. 1b zeigt eine signifikante Adsorptionsbande bei 1723 cm^{-1} und eine weitere bei 1670 cm^{-1}. Durch Referenzmessungen können diese Banden den C=O Streckschwingungen von *n*-Butanal (Aldehyd) und 2-Ethylhex-2-enal (Aldolprodukt) zugeordnet werden. Die Intensität der Bande bei 1723 cm^{-1} steigt schnell an und erreicht einen stationären Zustand nach bereits 6 h. Die Bande bei 1670 cm^{-1} hingegen kann erst ab 6 h Reaktionszeit beobachtet werden und ihre Intensität steigt über die gesamte Dauer des Experiments (s. Abb. 1d).

Die Referenzmessungen sind im Detail in Abb. 2 dargestellt. Hier sind die CH- und CO-Streckschwingungsbereiche für folgende Systeme gegenübergestellt: (i) Ein ausgewähltes Spektrum aus dem oben genannten Operando-Experiment, sowie (ii-iv) die reinen Aldehyd- und Aldolprodukte immobilisiert auf kalziniertem Silica 100. Im CH-Schwingungsbereich (s. Abb. 2a) zeigt das Operando-Spektrum die größte Ähnlichkeit mit dem Spektrum von reinem *n*-Butanal (iv). Jedoch zeigen die Spektren von 2-Ethylhex-2-enal (ii) und *iso*-Butanal (iii) keine besonderen Merkmale die eine konkrete Unterscheidung ermöglichen würden. Im CO-Schwingungsbereich (s. Abb. 2b) liegt die intensive Bande bei 1723 cm^{-1} in jedem Produkt vor. Diese Bande ist somit vornehmlich auf den linearen Aldehyd *n*-Butanal zurückzuführen. Umgekehrt kann die beim Operando-Spektrum (i) beobachtete Schulter bei 1670 cm^{-1} nur im Referenzspektrum von 2-Ethylhex-2-enal (ii) gefunden werden und bestätigt dadurch die Anwesenheit des Aldolproduktes im untersuchten System.

Zusätzlich zu den bisher genannten Ergebnissen zeigt Abb. 1d sehr deutlich, dass in den ersten 6 h der Reaktion sowohl die Bildungsgeschwindigkeit des Butanals als auch die des Aldolproduktes am höchsten ist. Nachdem sich die Bildung des Butanals stabilisiert hat (IR-Signal erreicht eine Sättigung) sinkt die Bildungsgeschwindigkeit des Aldols, wenngleich ein stationärer Zustand der Aldolbildung über die gesamte Versuchslaufzeit des Experimentes nicht erreicht wurde. Es fällt jedoch auf, dass die Bildungsgeschwindigkeit stetig sinkt. Somit lässt sich folgern, dass zunächst die Aldehyde gebildet werden bis zu einer Gleichgewichtskonzentration in den Poren des Trägermaterials, und es anschließend über die weitere Reaktionsdauer zur Bildung der Aldolprodukte kommt. Diese Erkenntnisse bekräftigen das Modell von gefüllten Poren, in denen Aldehyd- und Aldolprodukte im Porennetzwerk von SiO_2-geträgerten Rh Katalysatoren während der kontinuierlichen Hydroformylierungsreaktion entstehen und teilweise auskondensieren. Nach Beendigung der Umsetzung wurde die katalytisch aktive Zusammensetzung mit Argon (10 ml min^{-1}) gespült, woraufhin die Gasphasensignale der Edukte verschwinden, jedoch die charakteristischen Schwingungsbanden der Aldehyd- und Aldolprodukte weiterhin messbar sind.

Um das Verhalten der katalytisch aktiven Zusammensetzung in der operando DRIFTS-Zelle zu verifizieren, wurde sie unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen auch in einer klassischen Hydroformylierungsanlage mit Rohrreaktor getestet. Die Versuchsergebnisse aus beiden Anlagen sind in Abb. 3 gegenübergestellt.

Trotz des unterschiedlichen Reaktordesigns sind die Ergebnisse sehr vergleichbar. In beiden Experimenten startet der Propenumsatz bei 0 % und steigt innerhalb der ersten 6 h rapide an. Nach ca. 30 h Versuchslaufzeit wird in beiden Fällen ein stabiler Umsatz von 1,6 % bzw. 2,1 % erzielt. Die Selektivität bezüglich des linearen Butanals erreicht nach etwa 12 h einen konstanten Wert von 98 % bzw. 97 %. Die im Vergleich zu offenbarten Untersuchungen mit Rh-Benzpinalkol basierten Komplexkatalysatoren, die beispielsweise das Bisphophit **3** als Ligand aufweisen, geringere *n*/*iso*-Selektivität ist auf die Reaktionsbedingungen (T = 80 °C, p_{gesamt} = 0,2 MPa) zurückzuführen. Das gezeigte Katalysatorverhalten kann in 3 Phasen unterteilt werden: Innerhalb den ersten 6 h zeigt der Katalysator ein deutliches Aktivierungsverhalten (Phase 1), bei dem sich Umsatz und

n/*iso*-Selektivität zeitlich stark verändern. Zwischen 6 h und 30 h Versuchslaufzeit (Phase 2) sind die Änderungen deutlich weniger ausgeprägt und die Regioselektivität erreicht ein stabiles Niveau, wenngleich die Katalysatoraktivität noch leicht ansteigt. Nach 30 h wird sowohl für den Propenumsatz als auch für die *n*/*iso*-Selektivität ein konstantes Niveau erreicht, welches sich fortwährend nicht mehr signifikant ändert (Phase 3).

Ein Beweis dafür, dass nach erstmaligem Erreichen eines stabilen Betriebspunktes die Ausbildung der kondensierten Aldehyd- und Aldolphase für definierte Reaktionsbedingungen abgeschlossen ist und sich die Katalysatorzusammensetzung fortan nicht mehr drastisch verändert, liefert das Langzeitexperiment im Rohrreaktor. Nach 115 h wurde die Dosierung der Substratgase abgestellt und der Katalysator über Nacht unter Helium gelagert. Nach Wiederanfahren der Reaktion unter identischen Bedingungen zeigt das System das gleiche katalytische Verhalten wie zuvor jedoch ohne ausgeprägte Aktivierungsphase.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sowie deren Verwendung werden nachfolgend beispielhaft beschrieben, ohne dass die Erfindung auf diese beispielhaften Ausführungsformen beschränkt sein soll. Sind nachfolgende Bereiche, allgemeine Formeln oder Verbindungsklassen angegeben, so sollen diese nicht nur die entsprechenden Bereiche oder Gruppen von Verbindungen umfassen, die explizit erwähnt sind, sondern auch alle Teilbereiche und Teilgruppen von Verbindungen, die durch Herausnahme von einzelnen Werten (Bereichen) oder Verbindungen erhalten werden können. Werden im Rahmen der vorliegenden Beschreibung Dokumente zitiert, so soll deren Inhalt, insbesondere in Bezug auf den Sachverhalt, in dessen Zusammenhang das Dokument zitiert wurde, vollständig zum Offenbarungsgehalt der vorliegenden Erfindung gehören. Bei Prozentangaben handelt es sich, wenn nicht anders angegeben, um Angaben in Gewichtsprozent. Werden nachfolgend Mittelwerte angegeben, so handelt es sich, wenn nicht anderes angegeben, um Gewichtsmittel. Werden nachfolgend Parameter angegeben, die durch Messung bestimmt wurden, so wurden die Messungen, wenn nicht anders angegeben, bei einer Temperatur von 25 °C und einem Druck von 101.325 Pa durchgeführt.

Mit dem Begriff „inert“ wird im Sinne der vorliegenden Erfindung die Eigenschaft von Stoffen, Komponenten oder Gemischen verstanden, welche sich dadurch auszeichnet, dass sich keine nachteiligen Auswirkungen oder dem beabsichtigten Reaktionsablauf gegenläufige Effekte einstellen.

Unter Umgebungstemperatur wird im Sinne der vorliegenden Erfindung nicht nur die Temperatur von 25°C bzw. ein Temperaturbereich wenige °C um 25°C aufgefasst, sondern auch Temperaturen oder Temperaturbereiche, die deutlich von 25°C verschieden sind, wie sie beispielsweise in den unterschiedlichen Klimazonen der Erde oder zu den unterschiedlichen Jahreszeiten auf der Erde auftreten.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Zusammensetzung, umfassend:
a) mindestens ein inertes, poröses Trägermaterial;
b) mindestens ein Metall, ausgewählt aus der achten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente;
c) mindestens einer Phosphorhaltigen organischen Verbindung;
d) mindestens eine hochsiedende Flüssigkeit auf dem inerten porösen Trägermaterial,

welche *einen niedrigeren berechneten Dampfdruck gemäß KELVIN-Gleichung (1)*

$$p = p_s \cdot \exp\left(\frac{-2 \cdot \sigma \cdot M}{RT \cdot \delta_l} \cdot \frac{1}{r_{Pore}}\right) \qquad (1)$$

mit p = Sättigungsdampfdruck über einer gekrümmten Flüssigkeitsoberfläche, p_s = Sättigungsdampfdruck über einer nicht gekrümmten Oberfläche, σ = Grenzflächenspannung, M = Molare Masse, R = universelle Gaskonstante, T = Temperatur in °K, δ_l = Dichte der Flüssigkeit, r_{pore} = Porenadius als 0,074 MPa aufweist.

In einer besonderen Ausführungsform ist das inerte poröse Trägermaterial ausgewählt aus der Gruppe umfassend Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Titandioxid, Zirkondioxid, Siliziumcarbid, Aktivkohle, Mischungen aus diesen Komponenten.

In diesen Ausführungsformen weist das inerte, poröse Trägermaterial die texturellen Eigenschaften :
i) mittlerer Porendurchmesser in einem Bereich von 1 bis 430 nm;

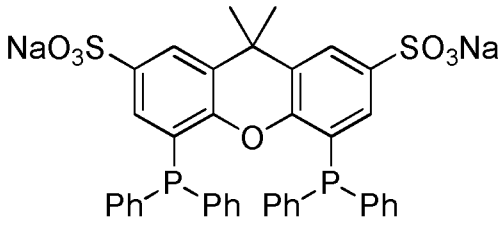
ii) Porenvolumen in einem Bereich von 0,1 bis 2 ml/g;
iii) BET-Oberfläche in einem Bereich von 10 bis 2050 m^2/g
auf, wobei die Bestimmung dieser Werte nach der Hg-Methode gemäß DIN 66133 erfolgt.

In besonders bevorzugten Ausführungsformen wurden als inertes, poröses Trägermaterial makroporöses Siliziumdioxid, Aktivkohle verwendet. Nähere Angaben hierzu befinden sich in den nachfolgenden Ausführungsbeispielen.

In einigen Ausführungsformen ist das Metall ausgewählt aus Cobalt, Rhodium, Iridium, Ruthenium, insbesondere ist das ausgewählte Metall Rhodium.

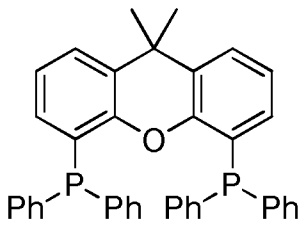
In bevorzugten Ausführungsformen sind die Phosphorhaltigen organischen Verbindungen ausgewählt aus Phosphinen, Phosphiten, Phosphoramiditen.

Insbesondere bevorzugt als Phosphine werden die nachfolgenden Verbindungen:



Ph = Phenyl

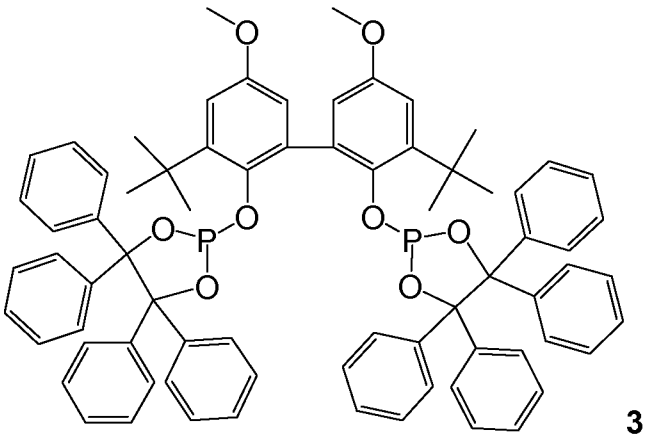
1



Ph = Phenyl

2

verwendet, als Phosphite das Benzpinakol-basierte Bisphosphit der nachfolgenden Formel **3**:



3, wie es in DE 10 2006 058 682 A1 offenbart ist.

Zudem ist ein Verfahren zur Synthese chemischer Verbindungen unter Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, insbesondere der Hydroformylierung von olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen mit Gegenstand dieser Erfindung.

Eine Variante des Verfahrens zur Hydroformylierung von olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen unter Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zeichnet sich dadurch aus, dass es nach Erreichen eines stabilen, stationären Betriebspunktes, gekennzeichnet durch:

I. einen zeitlich konstanten Umsatz;
II. eine zeitlich konstante Regio- oder n/iso-Selektivität;

des zu hydroformylierenden, olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemischs zu den Aldehyden, nach erfolgter Unterbrechung der Zufuhr an olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemisch und eines Gasgemisches aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff durch Zufuhr eines Inertgases, wie z.B. einem Edelgas oder Stickstoff, unter Verbleib von Inertgas im Reaktionsraum sowie einer Absenkung der gewählten Reaktionstemperatur auf Umgebungstemperatur und anschließender erneuter Zufuhr an olefinhaltigem Kohlenwasserstoffgemisch und eines Gasgemisches aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei der ursprünglichen Reaktionstemperatur die Hydroformylierungsreaktion kein Anfahrverhalten, gekennzeichnet durch:

III. einen zeitlich veränderlichen Umsatz bis zum Erreichen eines konstanten Wertes;

IV. eine zeitlich veränderlichen Regio- oder n/iso-Selektivität bis zum Erreichen eines konstanten Wertes;

aufweist.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein mehrphasiges Reaktionsgemisch, beinhaltend:
A) ein olefinhaltiges Kohlenwasserstoffgemisch,
B) ein Gasgemisch umfassend Kohlenmonoxid, Wasserstoff sowie
C) Aldehyde und ihre Folgeprodukte,
wobei die erfindungsgemäße Zusammensetzung anwesend ist.

In einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wird die hochsiedende Flüssigkeit in-situ während der Verwendung in einem Verfahren zur chemischen Synthese gebildet, ganz besonders bei der Verwendung zur Hydroformylierung von olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen.

In einer besonderen Ausführungsform des Verfahrens zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wird die hochsiedende Flüssigkeit während dessen Präparation zugesetzt.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das olefinhaltige Kohlenwasserstoffgemisch ausgewählt aus der Gruppe umfassend:
- Ethen;
- Propen;
- C4-Olefine, C4-Paraffine, mehrfach ungesättigte Verbindungen.

Ausführungsbeispiele:

Alle durchgeführten Arbeiten werden unter Erhaltung der Schutzgasatmosphäre (Argon) durchgeführt.

Experimenteller Teil

Chemikalien

(Acetylacetonato)dicarbonylrhodium(I) ($Rh(acac)(CO)_2$), 9,9-Dimethyl-4,5-bis(di-tert-butyl-phosphino)xanthen (Xantphos, **2**) und Dichlormethan (HPLC Reinheit) wurden von Sigma Aldrich gekauft und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Der Ligand Sulfoxantphos, **1**, wurde gemäß einer Literaturvorschrift durch Sulfonierung von Xantphos hergestellt. Das Benzpinakol-basierte Bisphosphit **3** wurde gemäß DE 10 2006 058 682 A1 synthetisiert. Das makroporöse Siliziumdioxid ist jeweils als Trisopor® 423 (Partikelgröße 100 bis 200 µm, BET-Oberfläche im Bereich von 10 - 30 m^2/g, mittlerer Porendurchmesser 423 nm) von VitroBio GmbH oder als Silica 100, wie es beispielsweise für die präparative Säulenchromatographie verwendet wird, kommerziell erhältlich. Die verwendete Aktivkohle ist kommerziell erhältlich (Partikelgröße 500 µm, BET-Oberfläche im Bereich von 2000 – 2010 m^2/g) und stammt von Blücher GmbH. Das makroporöse Siliziumdioxid - Trisopor® 423 – wie auch Silica 100 wurde jeweils vor der Verwendung zur Herstellung der katalytisch aktiven Zusammensetzung bei 873,15 K für 18 Stunden kalziniert. Ethen (99.95 %), Propen (99,8%), Kohlenstoffmonoxid (99.97 %) und Wasserstoff (99.999 %) wurden von Linde AG bezogen. 2-Methyl-2-pentenal (97 %) wurde bei Sigma Aldrich gekauft. 2-Propyl-2-heptenal wurde gemäß einer Literaturvorschrift hergestellt durch basenkatalysierte Aldolreaktion von frisch aufgereinigtem n-Pentanal. Die gebildeten Aldolprodukte wurden durch nachfolgende Destillation aufgetrennt um eine hohe Reinheit an 2-Propyl-2-heptenal zu erzielen.

Herstellung der katalytisch aktiven Zusammensetzung

Sämtliche Präparationen der katalytisch aktiven Zusammensetzung erfolgten mittels Schlenktechnik unter Argon (99.999%). $Rh(CO)_2(acac)$ wurde in Dichlormethan gelöst und für 5 Min. gerührt. Ein fünffacher Überschuss an Sulfoxantphos **1**, Xantphos **2** bzw. Bisphosphit **3** (Molenverhältnis Ligand/Rhodium = 5) wurde ebenfalls in Dichlormethan vorgelegt, 5 Min. gerührt und zur Rhodium-Precursorlösung gegeben. Nach weiterem Rühren für 5 Min. wurde die benötigte Menge an kalziniertem, makroporösem Siliziumdioxid - Trisopor 423 – oder Silica 100 bzw. Aktivkohle (Massenverhältnis Rhodium/Trägermaterial = 0,2 %) zugesetzt. Die erhaltene Suspension wurde für 10 Min. gerührt. Dichlormethan wurde anschließend unter Vakuum an einem Rotationverdampfer abgezogen, und das resultierende Pulver am Feinvakuum (10 Pa) über Nacht getrocknet bevor es als katalytisch aktive Zusammensetzung zum Einsatz kam. Bei den Zusammensetzungen mit Aldol-Doping wurde 2-Methyl-2-pentenal bzw. 2-Propyl-2-heptenal in definierter Menge zur Rhodium-Ligand-Lösung gegeben bevor das jeweilige Trägermaterial zugesetzt wurde. Nach Rühren für 10 Min. wurde Dichlormethan wiederum am Rotationsverdampfer entfernt, jedoch erfolgte kein zusätzliches Trocknen am Feinvakuum über Nacht.

Katalyse-Experimente

Sämtliche Hydroformylierungsversuche wurden in einem Festbettreaktor durchgeführt. Das trockene Katalysatormaterial wurde in den Rohrreaktor gefüllt und von beiden Seiten mit einem Stück Glaswolle fixiert. Die gesamt Anlage wurde bei Raumtemperatur dreimal mit Helium gespült und anschließend mit dem Reaktionsdruck (Helium) beaufschlagt. Falls innerhalb von 15 Min. kein Druckverlust festzustellen war, wurde der Reaktor auf Reaktionstemperatur aufgeheizt. Nach Einstellen der jeweiligen Volumenströme wurden die Substrate (Ethen, CO und H_2) durch den Reaktor geleitet. Die Eduktdosierung erfolgte über Massendurchflussregler (Bezugsquelle Fa. Bronkhorst). In einem mit Glasperlen gefüllten Mischer wurde der Eduktgasstrom homogenisiert bevor dieser den Rohrreaktor samt Katalysatorschüttung von oben her durchströmte. Der Reaktor bestand aus rostfreiem Edelstahl (Durchmesser 12 mm, Länge 500 mm) und besaß an der

Ausgangseite eine poröse Fritte zur Positionierung des Katalysatormaterials. Durch ein innen liegendes Thermoelement konnte die Temperatur in der Katalysatorschüttung aufgezeichnet werden. Ein 7 µm Filter nach dem Reaktor verhinderte zusätzlich unerwünschtes Austragen von Katalysatormaterial. Der Gesamtdruck in der Versuchsanlage wurde über ein elektronisches Druckhalteventil (Bezugsquelle Fa. Samson) geregelt. Auf der Niederdruckseite wurde der Produktgasstrom mit Hilfe eines Nadelventils aufgeteilt, sodass nur ein kleiner Anteil des Gesamtstromes zum Online-Gaschromatographen (Bezugsquelle Fa. Agilent, Modell 7890A) geleitet wurde. Der größere Anteil wurde direkt in die Abluft geleitet. Durch ein 6-Port-Ventil mit einer 1 ml Probenschleife wurden in regelmäßigen Zeitabständen Proben des Produktgasstroms in den Gaschromatographen injiziert. Die Datenauswertung erfolgte durch die ChemStation Software aus der Fa. Agilent.

Analytik

Die Produktgaszusammensetzung während der Versuchslaufzeit wurde mit einem Online-Gaschromatographen analysiert. Der Gaschromatograph war ausgestattet mit einer GS-GasPro Kapillarsäule (Fa. Agilent Technologies, Länge 30 m, Innendurchmesser 0,32 mm) und einem Flammenionisationsdetektor (FID). Eingestellte Messparameter: Injektortemperatur 523,15 K, Split-Verhältnis 10:1, konstanter Säulenfluss Helium 4,5 ml min^{-1}, Detektortemperatur 533,15 K, Heizrampe: Anfangstemperatur 533,15 K, Haltezeit 2,5 min, Heizen auf 473,15 K mit 20 K min^{-1}, Haltezeit 4 min, Gesamtzeit pro Messung 10 min.

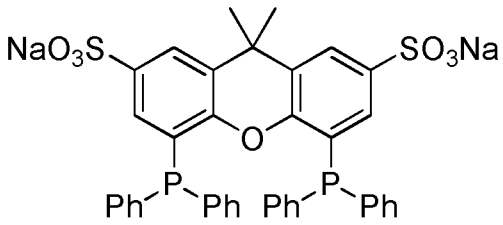
Headspace-GC/MS Analysen wurden an einem Varian 450-Gaschromatographen mit kombiniertem Varian 220-MS Massenspektrometer durchgeführt. Zur Probeninjektion kam ein Combi PAL GC-Autosampler (Bezugsquelle Fa. CTC Analytics) mit beheizbarer, gasdichter Spritze und beheizbarem Schüttler zum Einsatz. Für jede Messung wurden 0,5 g des zu untersuchenden Katalysatormaterials in ein Headspace-Gläschen gefüllt und für 15 Min. auf 403,15 K aufgeheizt. Mit Hilfe der vorgeheizten Spritze (403,15 K) wurden 500 µl Gasproben ins GC injiziert. Zur Auftrennung der Gasmischung wurde eine FactorFour VF-5ms Kapillarsäule (Bezugsquelle Fa. Varian, Länge 30 m,

Innendurchmesser 0,25 mm) verwendet. Die Ionisierung der getrennten Komponenten erfolgte mittels Elektronenstoß-Ionisation. Eingestellte Messparameter: Injektortemperatur 523,15 K, Split-Verhältnis 10:1, konstanter Säulenfluss Helium 1,0 ml min^{-1}. Heizrampe: Anfangstemperatur 313,15 K, Haltezeit 3,0 min, Heizen auf 373,15 K mit 5 K min^{-1}, Haltezeit 10,5 min, Heizen auf 473,15 K mit 10 K min^{-1}, Haltezeit 0,5 min, Gesamtzeit pro Messung 36 min.

Unsere Versuche zur kontinuierlichen Gasphasen-Hydroformylierung kurzkettiger Alkene (C_2-C_4) haben gezeigt, dass rein physisorbierte Rhodium-Ligand Komplexe auf einem hochporösen Trägermaterial durchaus aktiv und selektiv sein können. Die gefundenen n/iso-Selektivitäten (Verhältnis von linearem (n) zum verzweigten (iso) Produkt) waren in allen Fällen vergleichbar mit bekannten Werten aus der Literatur für homogen katalysierte Flüssigphasen-Reaktionen. Zudem zeigten die Katalysatorsysteme auch über längere Versuchslaufzeiten nur leichtes Deaktivierungsverhalten. Durch Wiegen und Headspace-GC/MS Analysen der ausgebauten Katalysatorproben nach Reaktion konnte festgestellt werden, dass sich die Masse des Katalysatormaterials aufgrund der katalytische Umsetzung deutlich erhöht und diese Gewichtszunahme eindeutig auf schwersiedende Folgeprodukte (hauptsächlich Aldolprodukte) zurückzuführen ist, welche durch Neben- und Folgereaktionen der primär gebildeten Aldehyde entstehen und unter den gewählten Reaktionsbedingungen in den Poren der Trägermaterialien verbleiben. Typische Bedingungen unter denen dieses Phänomen beobachtet wurde sind: $T_{Reaktor}$ = 353,15 - 393,15 K und p_{gesamt} = 0,5 – 2 MPa (p_{Alken} = 0,03 – 0,18 MPa).

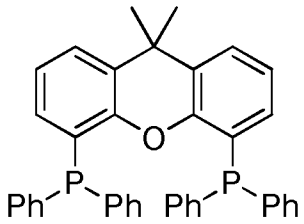
Basierend auf diesen Voruntersuchungen werden in einer Ausführungsform zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung während der Präparation bereits eine definierte Menge von entsprechenden hochsiedenden Flüssigkeiten, wie beispielsweise Aldolprodukte, zugesetzt; sogenanntes Aldol-Doping. Die Menge an zugesetztem Aldolprodukt entsprach der Gewichtszunahme, welche bei einem zuvor getesteten Katalysator mit rein physisorbierter Rhodium-Ligand Spezies nach 70 h Versuchslaufzeit gemessen wurde. In einigen Fällen zeigte sich, dass die „aldol-gedopten“ (gedopt = Zugabe von hochsiedenden Flüssigkeiten während der Präparation der katalytisch aktiven Zusammensetzung) Katalysatoren aktiver und selektiver hinsichtlich

des gebildeten Spektrums an Schwersiedern sind im Vergleich zu Materialien ohne anfängliche Zugabe von Aldol. Hierbei handelte es sich um die Systeme Rh-Sulfoxantphos (SX, **1**) auf dem SiO_2-träger Trisopor 423 (Rh-**1**/Trisopor423) und Rh-Xantphos (X, **2**) auf einem Aktivkohleträger (Rh-**2**/Aktivkohle). Beide Systeme wurden jeweils mit und ohne Zugabe einer gewissen Menge des entsprechenden Aldolproduktes, 2-Methyl-2-pentenal bzw. 2-Propyl-2-heptenal, in der kontinuierlichen Gasphasen-Hydroformylierung von Ethen (Rh-**1**/Trisopor423) bzw. 1-Buten (Rh-**2**/Aktivkohle) getestet.



Ph = Phenyl

1



Ph = Phenyl

2

<u>Schema 2</u>: Sulfoxantphos (1) und Xantphos (2).

Die Ergebnisse für die Hydroformylierung von Ethen mit Rh-**1**/Trisopor423 sind in Abb. 4 gezeigt. Es ist deutlich erkennbar, dass der Katalysator ohne Aldol-Doping eine sehr ausgeprägte Aktivierungsphase aufweist, welche sich nahezu über die gesamte Versuchslaufzeit von 70 h erstreckt. Der hier erzielte Maximalumsatz (X_{max}) liegt bei etwa 1 %. Das gebrauchte Katalysatormaterial war nach der Reaktion um 2,6 Gew-% schwerer als das zu Beginn eingesetzte. Mittels Headspace-GC/MS Analyse konnte diese Gewichtszunahme vor allem den Verbindungen 2-Methyl-2-pentenal, 2-Methyl-2-pentanal, Propanal und einem C_6 Keton zugeordnet werden, welche während der katalytischen Umsetzung von Ethen gebildet wurden und teilweise in den Poren des Katalysatormaterials verblieben (s. Abb. 5).

Mit Hilfe der Headspace-GC/MS Analytik ist es möglich Feststoffzusammensetzungen zu bestimmen solange es sich dabei - mindestens zum Teil - um Verbindungen mit ausreichend großem Dampfdruck handelt. Der zu untersuchende Feststoff wir in ein verschlossenes Probengefäß gefüllt und unter Schütteln erwärmt. Nach einiger Zeit liegt ein Gleichgewicht zwischen dem festen Probenmaterial und gasförmigen Komponenten vor. Über ein Septum im Deckel des Probengefäßes wird eine Probe der Gasphase entnommen und anschließend im GC/MS Spektrometer analysiert. Im ersten Teil (GC) erfolgt die Auftrennung der einzelnen Komponenten der injizierten Gasprobe, wohingegen im zweiten Teil (MS) diese Bestandteile massenspektrometrisch quantifiziert werden. Mit Hilfe von Stoffdatenbanken und/oder Referenzmessungen erfolgt die qualitative Zuordnung der Komponenten.

Verwendet man ein Katalysatorsystem, das bereits während der Präparation mit 2,6 Gew% reinem 2-Methyl-2-pentenal beladen wurde, sogenanntes Aldol-Doping, um Rh-**1** auf Trisopor 423 zu immobilisieren, so lässt sich unter identischen Reaktionsbedingungen ein höherer Maximalumsatz erzielen (X_{max} = 3,1 % bezogen auf des eingesetzte Ethen), der über die Versuchslaufzeit von 70 h nahezu konstant bleibt. Zusätzlich zeigt die anschließende Headspace-Analyse ein verändertes Produktspektrum hinsichtlich der während der Reaktion gebildeten und auf dem Katalysator verbliebenen Komponenten. So ist die Menge an 2-Methyl-2-pentenal nahezu identisch, jedoch wurde deutlich mehr Propanal detektiert und weniger Hydrierprodukt, 2-Methyl-2-pentanal. Eine Integration der Peakflächen liefert ein Verhältnis von Propanal/2-Methyl-2-pentenal bzw. 2-Methyl-2-pentanal/2-Methyl-2-pentenal von 9,7 bzw. 0,11. Beim rein physisorbierten Katalysator, also ohne anfängliche Zugabe von Aldolprodukt, liegen die Verhältnisse bei 0,3 bzw. 0,14. Weiterhin wurde im Fall des „gedopten“ Katalysators die Nebenkomponente C_6 Keton überhaupt nicht detektiert. Somit lässt sich sagen, dass ein gezieltes Aldol-Doping einerseits die Aktivität des geträgerten Katalysators erhöhen und andererseits die Nebenproduktbildung positiv beeinflussen kann.

Ein ähnliches Verhalten wurde für das Katalysatorsystem Rh-**2**/Aktivkohle gefunden, welches in der Hydroformylierung von 1-Buten getestet wurde. Abbildung 6 zeigt die Umsatz-Zeit-Verläufe eines Katalysators ohne und mit anfänglicher Zugabe von 2-Propyl-

2-heptenal. Die Menge an eingesetztem C_{10} Aldolprodukt betrug in diesem Fall 5,2 Gew%, was der gemessenen Gewichtszunahme des rein physisorbierten Katalysatorsystems nach 70 h Versuchslaufzeit entsprach. Auch hier ist deutlich zu erkennen, dass der Katalysator ohne Aldol-Doping ein ausgeprägtes Aktivierungsverhalten aufweist und ein Maximalumsatz von X_{max} = 0,9 % erreicht wird. Im Gegensatz dazu wird durch die anfängliche Zugabe von 2-Propyl-2-heptenal ein leicht höherer Maximalumsatz (X_{max} = 1,1 %) erzielt, welcher sich innerhalb der ersten Stunden einstellt. Mit Fortschreiten der Versuchsdauer wird dann ein ähnlicher Umsatzgrad erreicht wie im Fall des ungedopten Katalysators. Die Regioselektivität zum gewünschten linearen Pentanal ist in beiden Fällen etwa 97 %, was mit den aus der Literatur bekannten Werten bei Verwendung von Rh-**2** Spezies in der homogenen Katalyse übereinstimmt (für das System Rh-**2**/Aktivkohle/C10Aldol wurden sogar leicht höhere Werte erzielt). Eine Analyse des gebildeten Produktspektrums mittels Headspace-GC/MS war in diesem Fall nicht möglich, da die gebildeten Schwersieder einen zu geringen Dampfdruck aufweisen um bei der Messung aus den Poren des Aktivkohleträgers zu verdampfen. Die Messwerte zu den verschiedenen Katalysatorsystemen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Übersicht Kenndaten der getesteten Katalysatorsysteme: (1) Maximalumsatz während Hydroformylierungsexperiment, (2) Massenänderung des eingesetzten Katalysatormaterials nach kompletter Versuchslaufzeit, (3 und 4) Verhältnis von Propanal/2-Methyl-2-pentenal bzw. 2-Methyl-2-pentanal (NK)/2-Methyl-2-pentenal laut GC/MS-Peakflächen.

Katalysator	**Substrat**	**X_{max} / %(1)**	**Δm / %(2)**	**Aldehyd/Aldol(3)**	**NK/Aldol(4)**
Rh-1/Trisopor423	Ethen	1,0	2,6	0,3	0,14
Rh-1/Trisopor423/C6Aldol	Ethen	3,1	- 0,9	9,7	0,11
Rh-2/Aktivkohle	1-Buten	0,9	5,2	n.b.	n.b.
Rh-2/Aktivkohle/C10Aldol	1-Buten	1,1	0,4	n.b.	n.b.

n.b.: Nicht bestimmt;

Sehr hohe Aldol-Beladungen sind kontraproduktiv, da bekannt ist, dass in diesen Fällen ein erhöhtes Rhodium- und Liganden-Leaching auftritt. Im Hinblick auf ein langzeitstabiles System sollte somit eine gewisse Aldol-Beladung nicht überschritten werden.

Die zuvor gezeigten experimentellen Befunde lassen sich mit dem von uns postulierten nachfolgend beschriebenen Modell zum Porenfüllgrad beschreiben.

Der postulierte dynamische Prozess der Porenfüllung mit Aldolkondensations- und anderen hochsiedenden Produkten ist in Abbildung 7 dargestellt. Hierbei handelt es sich um eine stark vereinfachte Darstellung, da eine Physisorption des ligandmodifizierte Katalysatorkomplexes und/oder eine Benetzung mit hochsiedender Flüssigkeit auch auf der Trägeroberfläche stattfinden kann.

Zu Beginn des Experiments liegt lediglich der ausschließlich physisorbierte Katalysatorkomplex vor. Aufgrund der Probenpräparation befinden sich zunächst der Rhodium-Katalysatorkomplex, überschüssiger freier Ligand aufgrund des verwendeten Ligandenüberschusses sowie ggf. Rest Lösungsmittelspuren aus der Imprägnierung in und auf dem Trägermaterial (siehe Abb. 7a).

Nach dem Start der Reaktion beginnt die Bildung des Aldehydes und damit verbundene Folgereaktionen wie die Aldoladdition und –kondensation.

Aufgrund ihrer geringen Flüchtigkeit und des im porösen Netzwerk vorherrschenden Kapillardrucks kondensieren die so gebildeten Hochsieder bis zu einem bestimmten Grad im inneren der Poren.

Gemäß dem klassischen Porenkondensationsverhalten werden zunächst die Mikroporen und im Anschluss die größeren Poren gefüllt. In dieser kondensierten Aldolphase löst sich dann der ursprünglich physisorbierte ligandmodifizierte Rhodiumkomplex und stellt so eine flüssige Phase für die Katalyse zur Verfügung (Immobilisierung des ligandmodifizierten Rhodiumkomplexes) (siehe Abb. 7b). Die so stattfindende Reaktion verhält sich wie eine klassische Reaktion im organischen Lösungsmittel und weist vergleichbare n/iso-Selektivitäten auf. Da der Anteil des gelösten Katalysators zu Beginn eines Langzeitversuchs zunächst einmal gering ist, ist auch der Umsatz bei der Verwendung von makroporösen Trägern gering. Beim weiteren Fortlauf der Reaktion bilden sich nun nach und nach mehr Produkte, also Aldehyde, und aufgrund von Folgereaktionen mehr Aldolprodukte, die dann wiederum in den Poren kondensieren bis sich ein Gleichgewicht zwischen Kondensation und Verdampfung unter den gegebenen Reaktionsbedingungen einstellt.

Von diesem Augenblick an bleibt der Porenfüllgrad auf einem konstanten Niveau, das für einen gegebenen Satz an Reaktionsparametern charakteristisch ist.

In dem kontinuierlich betriebenen Hydroformylierungsexperiment von Ethen unter Verwendung des makropörosen Trägers Trisopor 423 beträgt die zuvor beschriebene Anfangs- und Porenfüllungsphase einige Stunden. Vom Erreichen eines stationären Gleichgewichtszustand unter den gegebenen Reaktionsbedingungen kann man sprechen, wenn die Porenfüllung ihren Gleichgewichtszustand erreicht hat und eine definierte Porenanzahl mit hochsiedenden Komponenten gefüllt ist (siehe Abb. 7c).

In den Fällen, in denen das Aldolprodukt explizit für die Immobilisierung der katalytisch aktiven Zusammensetzung (bestehend aus Rh-Komplex und Ligand) bereits vor der Durchführung der katalytischen Reaktion zugesetzt wird, d.h. während der Präparation, ist ein bestimmter Porenfüllgrad schon zu Reaktionsbeginn erreicht. Dies wiederum führt dazu, dass sich der dynamische Prozess des (zusätzlichen) Porenfüllens und die Einstellung des stationären Gleichgewichtzustandes zwischen Kondensation und Verdampfung verkürzt.

Dies erklärt die geringere Katalysatoraktivität im Fall von Rh-**1**/Trisopor 423 verglichen mit einem System, in dem eine vordefinierten Menge an Aldolprodukt (2-Methyl-2-pentenal) schon während der Katalysatorpräparation und demnach vor der Durchführung des eigentlichen katalytischen Experiments zugesetzt wurde.

Operando DRIFTS-Experimente

Die Charakterisierung des Katalysatormaterials erfolgte mit einem Bruker Vertex 80v IR-Spektrometer, welches durch eine zusätzlichen Aluminiumkammer vor dem Probenraum mit den benötigten Durchführungen ausgestattet ist, um den optischen Pfad während den Messungen evakuieren zu können. DRIFTS (Diffuse Reflexions-Fouriertransformations-infrarotspektroskopie; englisch: diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy) Messungen wurden mit dem „Praying Mantis“ Zubehör und der Hochtemperaturreaktions-kammer (HVC-DRP-4) von Harrick durchgeführt. Die

Reaktionskammer wurde mit einem Thermoelement vom Typ K modifiziert um die Tempe-Temperatur während der Reaktion direkt im Pulver messen zu können. Zum Einstellen der Massendurchflüsse und Drücke wurden Massendurchfluss- und Druckregler von Bronkhorst verwendet. Vor Beginn der Reaktion wurde das Katalysatorpulver unter Argon (5 ml min-1, 2 bar) bei 80 °C für 3 h geheizt um Wasser und Lösungsmittelreste zu entfernen. IR Spektren wurden mit einer spektralen Auflösung von 2 cm-1, 151 Messungen pro Spektrum und einer Detektionsgeschwindigkeit von 40 kHz gemessen. Dies entspricht einer Messdauer von 60 s pro Spektrum. Simultan erfolgten Online-GC Messungen mit einem Agilent 7890A Gaschromatographen, welcher mit nahezu identischem Setup auch für die Analyse der Produktgase an der Rohrreaktor-Anlage verwendet wurde. Als Trennsäule kam eine GS-GasPro Kapillarsäule (Agilent Technologies, Länge 30 m, Innendurchmesser 0,32 mm) zum Einsatz. Die Ofentemperatur war konstant 200 °C und das Messintervall betrug jeweils 10 min.

Experiment im Rohrreaktor

Die katalytische Untersuchung im Rohrreaktor erfolgte in dem zuvor unter Katalyse-Experimente beschriebenen Aufbau. Die verwendete Analytik wurde unverändert übernommen.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung, umfassend:
   a) mindestens ein inertes, poröses Trägermaterial;
   b) mindestens ein Metall, ausgewählt aus der achten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente;
   c) mindestens einer Phosphorhaltigen organischen Verbindung;
   d) mindestens eine hochsiedende Flüssigkeit auf dem inerten porösen Trägermaterial, welche *einen niedrigeren berechneten Dampfdruck gemäß KELVIN-Gleichung (1)*

$$p = p_s \cdot \exp\left(\frac{-2 \cdot \sigma \cdot M}{RT \cdot \delta_l} \cdot \frac{1}{r_{Pore}}\right) \qquad (1)$$

   mit p = Sättigungsdampfdruck über einer gekrümmten Flüssigkeitsoberfläche, p_s = Sättigungsdampfdruck über einer nicht gekrümmten Oberfläche, σ = Grenzflächenspannung, M = Molare Masse, R = universelle Gaskonstante, T = Temperatur in °K, δ_l = Dichte der Flüssigkeit, r_{pore} = Porenadius als 0,074 MPa aufweist.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das inerte, poröse Trägermaterial ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Titandioxid, Zirkondioxid, Siliziumcarbid, Kohle, Mischungen aus diesen Komponenten.

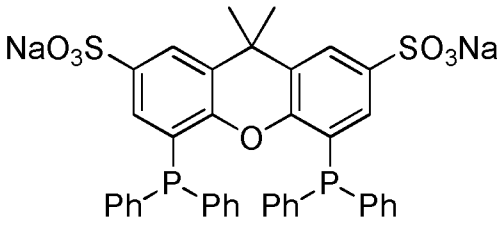
3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei das inerte poröse Trägermaterial die texturellen Eigenschaften :
   i) mittlere Porendurchmesser in einem *Bereich von 1 bis 430 nm;*
   ii) Porenvolumen in einem *Bereich von 0,1 bis 2 ml/g;*
   iii)BET-Oberfläche in einem *Bereich von 10 bis 2050 m^2/g;*
   aufweist.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, wobei das inerte poröse Material Siliziumdioxid oder Aktivkohle aufweist.

5. Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 – 4, wobei das Metall ausgewählt ist aus Cobalt, Rhodium, Iridium, Ruthenium.

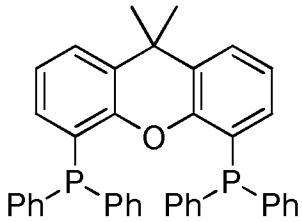
6. Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 – 5, wobei die Phosphorhaltigen organischen Verbindungen ausgewählt sind aus Phosphinen, Phosphiten, Phosphoramiditen.

7. Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 – 6, wobei die Phosphine ausgewählt sind aus:



Ph = Phenyl

1

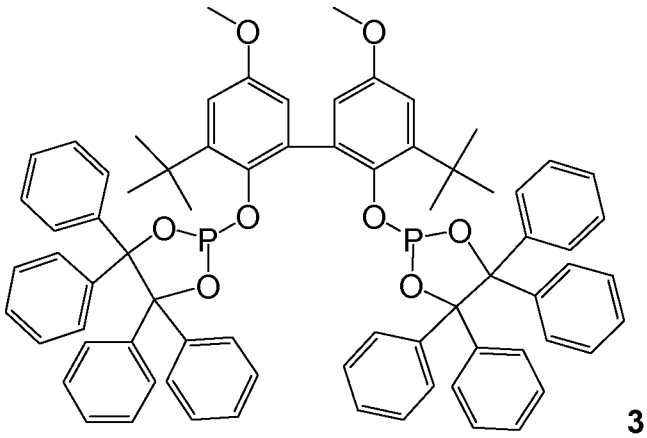


Ph = Phenyl

2

;

die Phosphite ausgewählt sind aus:



3.

8. Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 – 7, wobei die hochsiedende Flüssigkeit in-situ während der Verwendung in einem Verfahren zur chemischen Synthese gebildet wird.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, wobei die hochsiedende Flüssigkeit in-situ während der Hydroformylierung von olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen gebildet wird.

10. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung nach mindestens einem der Ansprüche 1 –7, wobei die hochsiedende Flüssigkeit während dessen Präparation zugesetzt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die hochsiedende Flüssigkeit Aldolprodukte beinhaltet.

12. Mehrphasiges Reaktionsgemisch, beinhaltend:
A) ein olefinhaltiges Kohlenwasserstoffgemisch,
B) ein Gasgemisch umfassend Kohlenmonoxid, Wasserstoff sowie
C) Aldehyde und ihre Folgeprodukte,
wobei eine Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 – 9 anwesend ist.

13. Verfahren zur Synthese chemischer Verbindungen unter Verwendung einer Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 – 9.

14. Verfahren nach Anspruch 13 zur Hydroformylierung von olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen.

15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei es nach Erreichen eines stabilen, stationären Betriebspunktes, gekennzeichnet durch:

I. einen zeitlich konstanten Umsatz;
II. eine zeitlich konstante Regio- oder n/iso-Selektivität;

des zu hydroformylierenden, olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemischs zu den Aldehyden, nach erfolgter Unterbrechung der Zufuhr an olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemisch und eines Gasgemisches aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff durch Zufuhr eines Inertgases, unter Verbleib von Inertgas im Reaktionsraum sowie einer Absenkung der gewählten Reaktionstemperatur auf Umgebungstemperatur und anschließender erneuter Zufuhr an olefinhaltigem Kohlenwasserstoffgemisch und eines Gasgemisches aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei der ursprünglichen Reaktionstemperatur die Hydroformylierungsreaktion kein Anfahrverhalten, gekennzeichnet durch:

III. einen zeitlich veränderlichen Umsatz bis zum Erreichen eines konstanten Wertes;

IV. eine zeitlich veränderlichen Regio- oder n/iso-Selektivität bis zum Erreichen eines konstanten Wertes;

aufweist.

16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei das Inertgas ausgewählt ist aus Edelgasen, Stickstoff.

17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei Helium als Edelgas verwendet wird.

18. Verfahren nach den Ansprüchen 13 – 17, wobei das olefinhaltige Kohlenwasserstoffgemisch ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend:

- Ethen;
- Propen;
- C4-Olefine, C4-Paraffine, mehrfach ungesättigte Verbindungen.

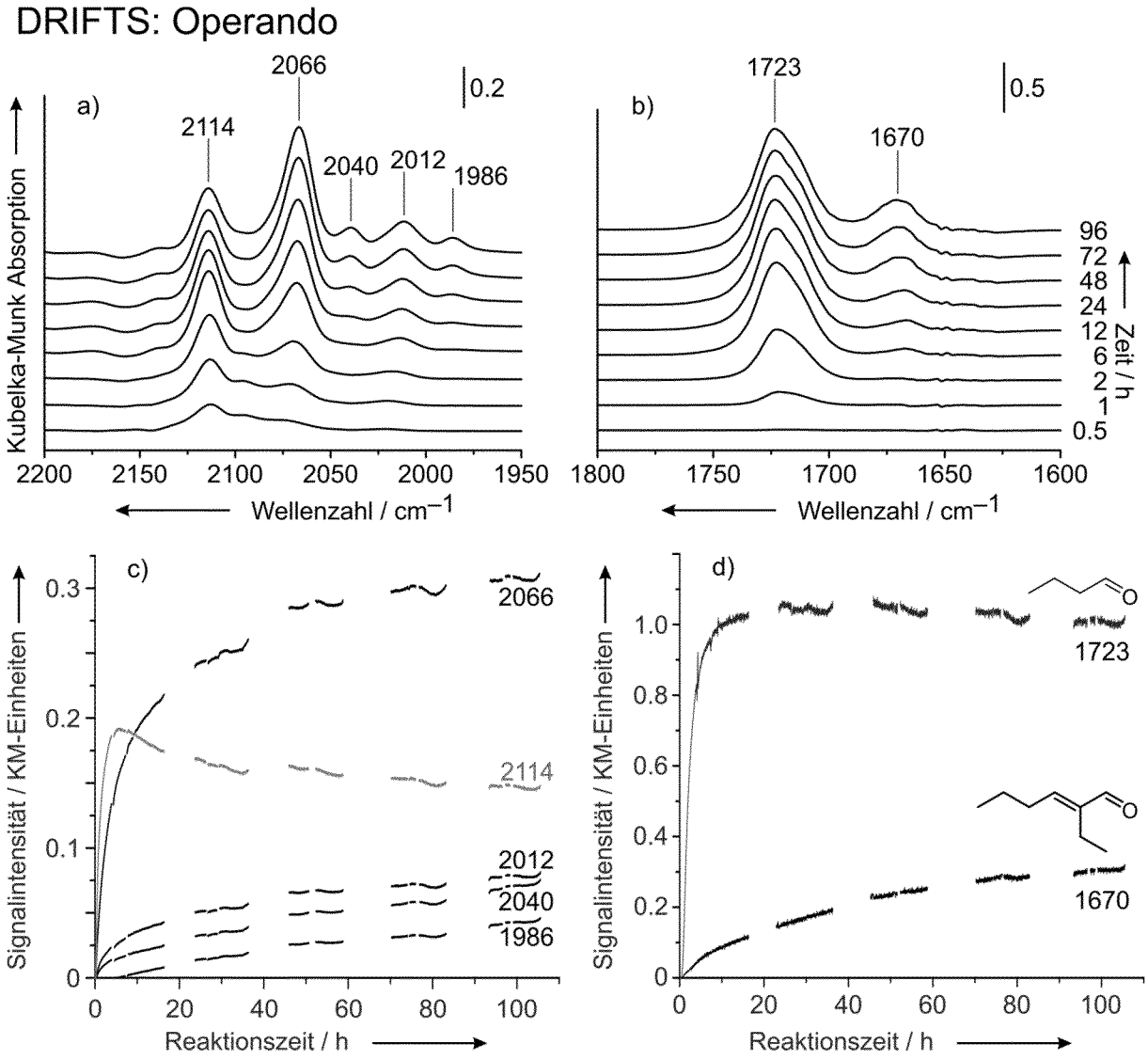


Abbildung 1: Zeitaufgelöste operando DRIFTS-Spektren der CO-Schwingungsregionen zu ausgewählten Zeiten zwischen 30 min und 96 h: (a) Bereich zwischen 1950-2200 cm^{-1}; (b) Bereich zwischen 1600-1800 cm^{-1}; sowie (c) Zeitlicher Verlauf der Signalintensitäten aus (a); und (d) Zeitlicher Verlauf der Signalintensitäten aus (b). IR-Signale wurden täglich für ca. 16 h über eine gesamte Versuchslaufzeit von 110 h aufgezeichnet. In den leeren Bereichen von (c) und (d) findet die katalytische Reaktion weiterhin statt, jedoch konnte aufgrund von apparativen Einschränkungen nicht durchgehend gemessen.

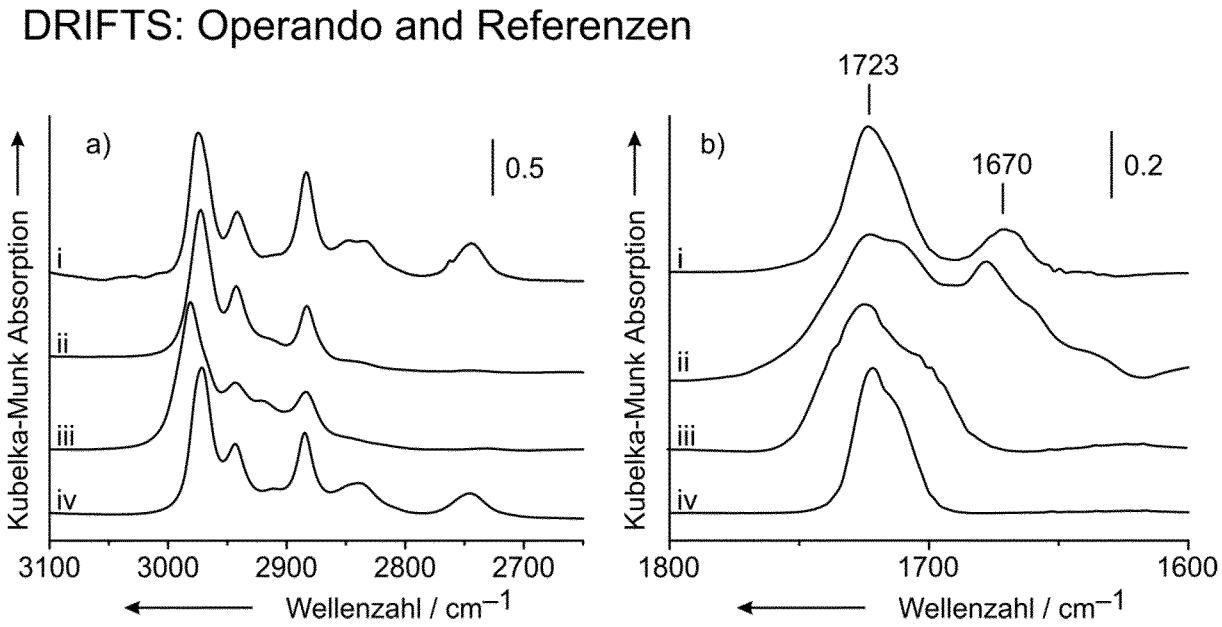


Abbildung 2: DRIFTS-Spektren erhalten (i) operando nach 96 h Reaktion; (ii) für Silica 100 imprägniert mit reinem Aldol (E)-2-Ethylhex-2-enal; (iii) für Silica 100 imprägniert mit reinem iso-Butanal; und (iv) für Silica 100 imprägniert mit reinem n-Butanal.

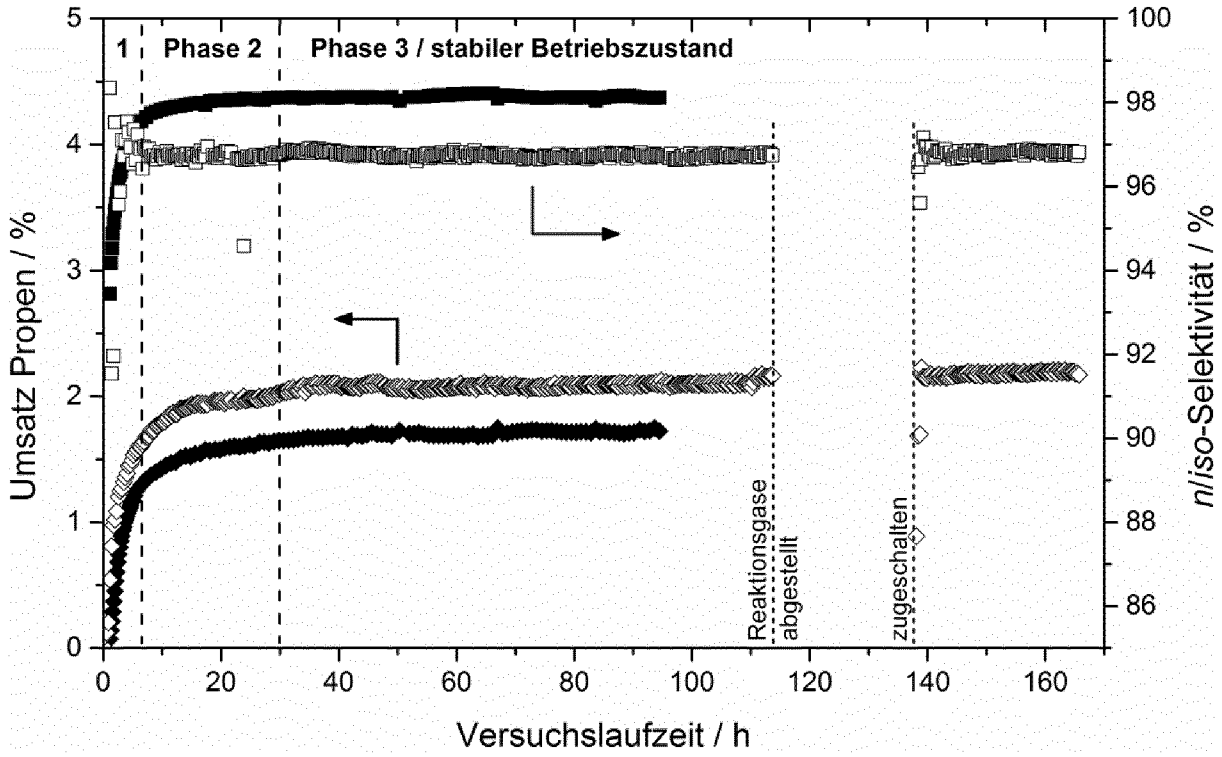


Abbildung 3: Vergleich von Aktivität (M und Λ) und n/iso-Selektivität (∀ und !) bei der Gasphasen-Hydroformylierung von Propen mit identischem Katalysator in einem klassischen Rohrreaktor (offene Symbole: M, ∀) bzw. operando IR-Reaktor (geschlossene Symbole: Λ, !). Parameter: m_{Kat}= 700 mg (für operando IR-Reaktor: 60mg), m_{Rh}= 0.2 Gew-%, Ligand/Rh = 5 mit Ligand **3**, T = 80°C, p = 0,2 MPa, p_{Propen} = 0,04 MPa, p_{H2} = p_{CO} = 0,08 MPa, Verweilzeit = 6s.

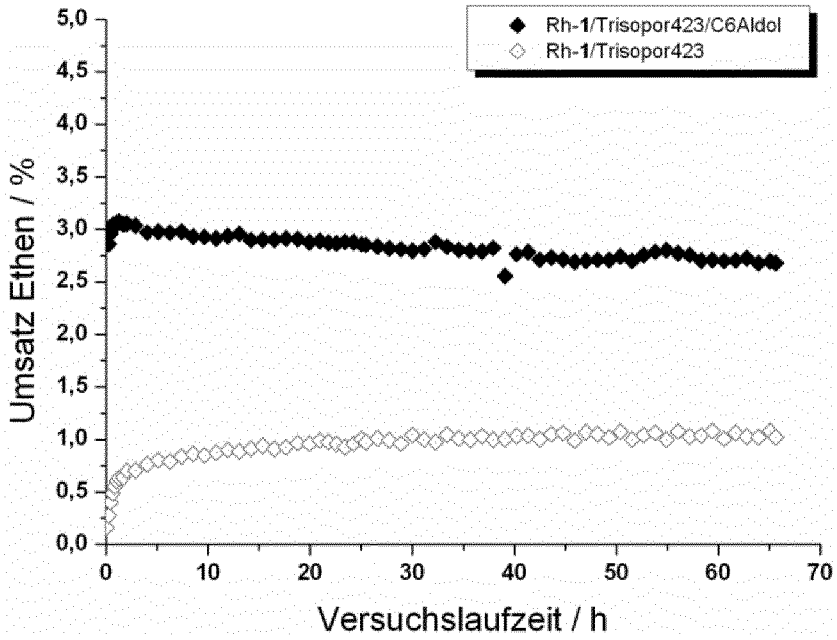


Abbildung 4: Umsatz-Zeit-Diagramm zur Ethen-Hydroformylierung mit Rh-**1** Katalysatoren auf Trisopor 423 mit (◆) und ohne (◇) anfängliche Zugabe von 2-Methyl-2-pentenal. Parameter: m_{Kat}=2.30g (◇) bzw. 2.36g (◆), m_{Rh}=0.2Gew-%, Ligand/Rh=5, $m_{2\text{-}Methyl\text{-}2\text{-}pentenal}$=2.6Gew-%, T=353,15K, p=2,0 MPa, p_{Ethen}=0.1 MPa, p_{H2}=p_{CO}=0,95 MPa, Verweilzeit=30s.

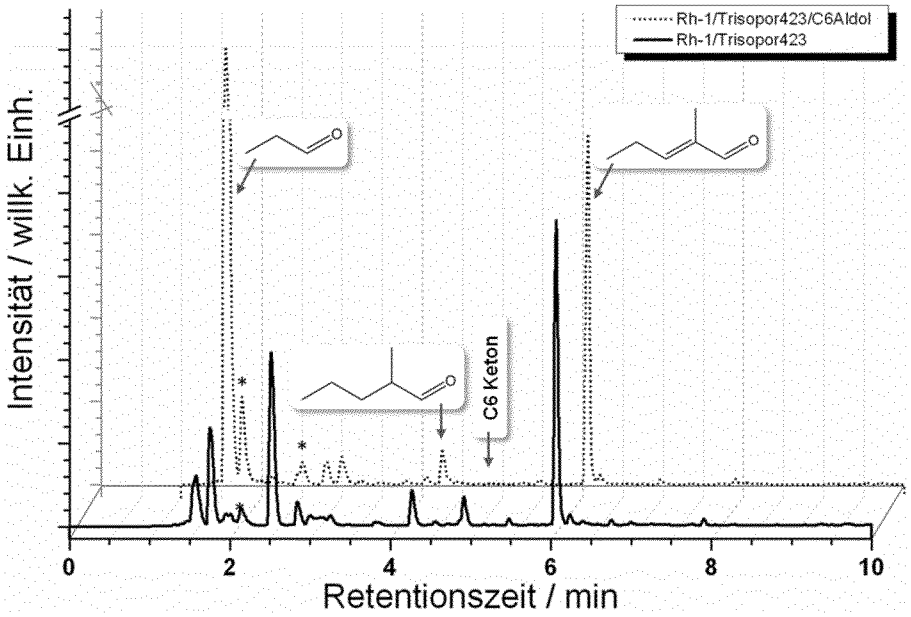


Abbildung 5: Headspace-GC/MS Analyse von Rh-**1** Katalysatoren auf Trisopor 423 mit (- - -) und ohne (—) anfängliche Zugabe von 2-Methyl-2-pentenal nach Einsatz in der Ethen-Hydroformylierung über 70 h. Hauptsignale stammen von 2-Methyl-2-pentenal, 2-Methyl-2-pentanal und Propanal.

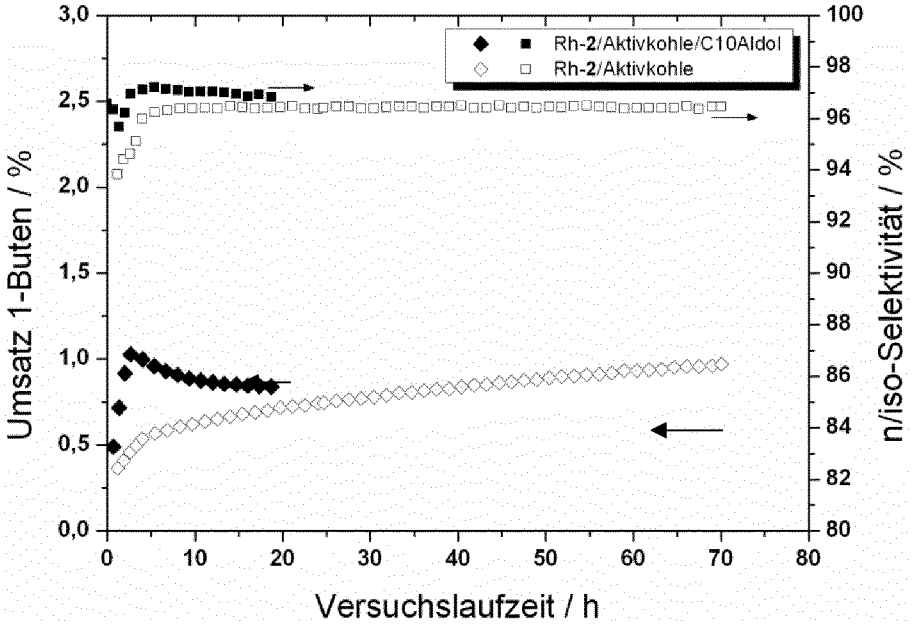


Abbildung 6: Umsatz-Zeit-Diagramm zur 1-Buten-Hydroformylierung mit Rh-**2** Katalysatoren auf einem Aktivkohleträger mit (◆) und ohne (◇) anfängliche Zugabe von 2-Propyl-2-heptenal sowie die n/iso-Selektivität mit (■) und ohne (□) anfängliche Zugabe von 2-Propyl-2-heptenal. Parameter: m_{Kat}=2.30g (◇,□) bzw. 2.42g (◆,■), m_{Rh}=0.2Gew-%, Ligand/Rh=5, $m_{2\text{-Propyl-2-heptenal}}$=5.2Gew-%, T=373,15K, p=1 MPa, $p_{1\text{-Buten}}$=0,18 MPa, p_{H2}=p_{CO}=0,41 MPa, Verweilzeit=20s.

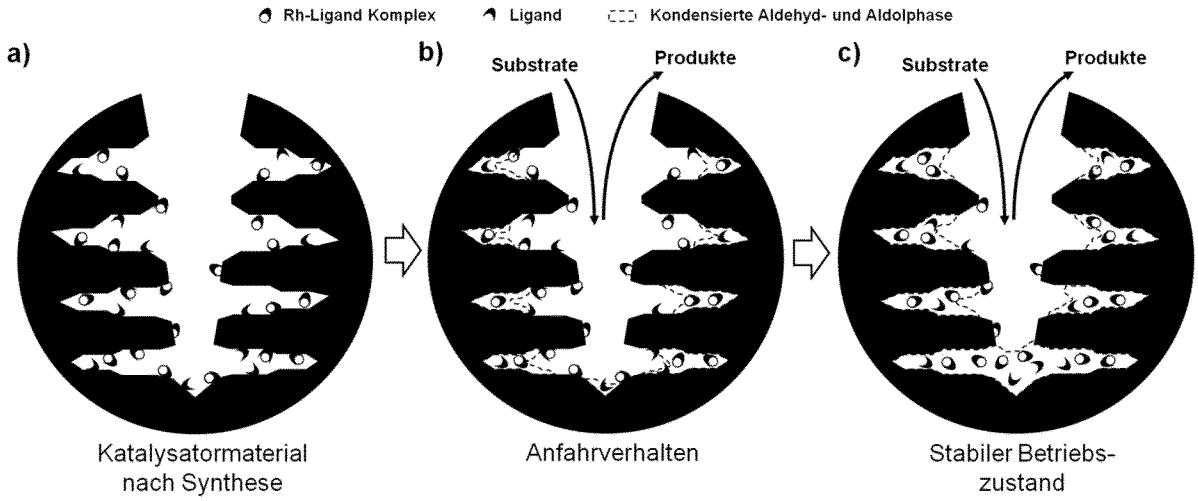


Abbildung 7: Schematische Darstellung des Models zur Porenfüllung

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/075833

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J31/18 B01J31/24 C07C45/50
ADD. B01J21/08 B01J21/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	P RONY: "Diffusion kinetics within supported liquid-phase catalysts", JOURNAL OF CATALYSIS, vol. 14, no. 2, 1 June 1969 (1969-06-01), pages 142-147, XP055125774, ISSN: 0021-9517, DOI: 10.1016/0021-9517(69)90419-9 cited in the application page 142 "Materials"; page 144 page 147 ----- -/--	13-15,18

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [ ] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30 June 2014	08/07/2014

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Goebel, Matthias

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	HANS-WILLI BOHNEN ET AL: "Hydroformylation of alkenes: An industrial view of the status and importance", ADVANCES IN CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, US, vol. 47, 1 January 2002 (2002-01-01), pages 1-64, XP009139447, ISSN: 0360-0564 cited in the application page 2, paragraph 2 page 6; figure 3 page 28, paragraph 3 -----	13-15,18
A	Ulrich Hintermair ET AL: "Transition-Metal Complexes in Supported Liquid Phase and Supercritical Fluids - A Beneficial Combination for Selective Continuous-Flow Catalysis with Integrated Product Separation Strategies for Catalyst Immobilization Using Permanent Separation Barriers" In: Bruno Pignataro (Hrsg): "New Strategies in Chemical Synthesis and Catalysis", 17 April 2012 (2012-04-17), Wiley-VCH, Weinheim (DE), XP055126030, ISBN: 978-3-52-764582-4 pages 273-296, DOI: 10.1002/9783527645824.ch12, pages 274-278 -----	13-15,18

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2013/075833

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: 1-12, 16, 17(fully); 13-15, 18(partly)
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see supplemental sheet PCT/ISA/210

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Box II.2

1-12, 16, 17 (in full); 13-15, 18 (in part)

Continuation of Box II.2

Claims nos.: 1-12, 16, 17 (in full); 13-15, 18 (in part)

1. The present claims 1, 10, 12 and 13 concern a product (as such, its production and/or use, a mixture containing it) which (inter alia) is defined with reference to the following unconventional parameters:

P1 = p =
saturation vapour pressure over a curved liquid surface
<cf.
formula claim 1>
where p<s>= saturation vapour pressure over a non-curved surface,
<sigma> = interfacial surface tension, M = molar mass, R = universal gas constant,
T = temperature in °K, <delta>l , = density of the liquid, r<pore> = pore radius,

which is supposed to define suitable "high-boiling liquids" as such, where P1 < 0.074 MPa.

The use of this unconventional parameter in the present context results in a lack of clarity. The claims do not indicate clearly the products covered by their scope of protection since the parameter cannot be determined reliably and unambiguously with the information contained in the description or by objective methods usual in the technical field in question. Inter alia, the description (page 9) even states explicitly that "physical data are lacking" and thus the data concerning another compound are simply used. On the other hand, the final composition is not defined specifically in the working examples; only arbitrary approximations are used. Also, nowhere is it explained how the metal complexes (a priori of any size) immobilized in the pores are taken into consideration for the calculation. Thus there also appears to be a lack of disclosure or support by the description (PCT Article 5 and PCT Article 6).

In particular, no temperature T is defined in the claim, such that the pressure to be determined is inherently left open.

It is thus impossible to compare the claimed subject matter with the prior art and the application fails to satisfy the clarity requirement of PCT Article 6.

The lack of clarity and support and insufficient disclosure are so serious that they were taken into account when the scope of the search in respect of claims 1, 10, 12 and 13 was determined.

2. In the initial stage of the search, a very large number of documents were found which are significant for the question of novelty. This is also clear from the applicants' explanations and the prior art to which they refer. In particular, "high-boiling" condensation products are without exception encountered in, for example, hydroformylation (cf. page 3, paragraph 2), and SLP catalysts, which contain exactly these "high" boiling liquids, or liquids which boil at a higher temperature than the products, as solvents for the metal phosphine complexes, are made out to be sufficiently well known (cf. page 4, paragraph 4). Furthermore, they are also adequately known from D1 to D3, cited here,

Thus there are so many documents that it is impossible to determine which parts of claims 1, 10 and 12 define the subject matter for which a claim could be substantiated (PCT Article 6). This was taken into account when the scope of the search in respect of these claims was determined.

3. Claim 15 appears to concern a mixed form of hydroformylation methods and catalyst test criteria. However, this mixture of fundamentally different methods renders the claim unclear (PCT Article 6), not to mention claims 16 and 17 which are dependent thereon.

4. The search in respect of the claims was restricted to the examples which were clearly defined, supported and disclosed in the description, taking account of the comments made in points 2 and 3.

5. This concerns all the examples of a method according to claim 13, restricted to hydroformylation and relating exclusively to "aldol doping", i.e. prior charging of the composition with the aldol from the desired hydroformylation product.

6. **No search** could be performed in respect of the subject matter of claims 1 to 12, 16 and 17 (PCT Article 17(2)).

The applicants are advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subject matter that has not been searched. This also applies in cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. However, after entry into the regional phase before the EPO an additional search may be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, C-VI, 7.2) if the defects that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been corrected

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/075833

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B01J31/18 B01J31/24 C07C45/50
ADD. B01J21/08 B01J21/18

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B01J C07C

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	P RONY: "Diffusion kinetics within supported liquid-phase catalysts", JOURNAL OF CATALYSIS, Bd. 14, Nr. 2, 1. Juni 1969 (1969-06-01), Seiten 142-147, XP055125774, ISSN: 0021-9517, DOI: 10.1016/0021-9517(69)90419-9 in der Anmeldung erwähnt Seite 142 "Materials"; Seite 144 Seite 147 ----- -/--	13-15,18

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [ ] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
30. Juni 2014	08/07/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Goebel, Matthias

1

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	HANS-WILLI BOHNEN ET AL: "Hydroformylation of alkenes: An industrial view of the status and importance", ADVANCES IN CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, US, Bd. 47, 1. Januar 2002 (2002-01-01), Seiten 1-64, XP009139447, ISSN: 0360-0564 in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Absatz 2 Seite 6; Abbildung 3 Seite 28, Absatz 3	13-15,18
A	Ulrich Hintermair ET AL: "Transition-Metal Complexes in Supported Liquid Phase and Supercritical Fluids - A Beneficial Combination for Selective Continuous-Flow Catalysis with Integrated Product Separation Strategies for Catalyst Immobilization Using Permanent Separation Barriers" In: Bruno Pignataro (Hrsg): "New Strategies in Chemical Synthesis and Catalysis", 17. April 2012 (2012-04-17), Wiley-VCH, Weinheim (DE), XP055126030, ISBN: 978-3-52-764582-4 Seiten 273-296, DOI: 10.1002/9783527645824.ch12, Seiten 274-278	13-15,18

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/075833

Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. ☒ Ansprüche Nr. 1-12, 16, 17(vollständig); 13-15, 18(teilweise)
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

siehe BEIBLATT PCT/ISA/210

3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

☐ Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchengebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.

☐ Die zusätzlichen Recherchengebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.

☐ Die Zahlung der zusätzlichen Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN **PCT/ISA/** 210

Fortsetzung von Feld II.2

Ansprüche Nr.: 1-12, 16, 17(vollständig); 13-15, 18(teilweise)

1 Die vorliegenden Ansprüche 1 ,10 ,12 und13 beziehen sich auf ein Erzeugnis, (also solches, seine Herstellung bzw. Verwendung, ein Gemisch es enthaltend) das (unter anderem) durch Bezugnahme auf den folgenden unüblichenParameter definiert wird:
P1 = p =
Sättigungsdampfdruck über einer gekrümmten Flüssigkeitsoberfläche
<vgl.
Formel Anspruch 1>
mit p<s> = Sättigungsdampfdruck über einer nicht gekrümmten Oberfläche, <sigma> = Grenzflächenspannung, M = Molare Masse, R = universelle Gaskonstante, T = Temperatur in °K, <delta>l , = Dichte der Flüssigkeit, r<pore> = Porenadius
Dieser soll geeignete "hochsiedende Flüssigkeiten" als solche mit P1 < 0,074 MPa definieren. Die Verwendung dieses unüblichen Parameters im vorliegenden Zusammenhang führt zu einem Mangel an Klarheit. Die Ansprüche geben die Erzeugnisse, die in ihren Schutzbereich fallen, nicht deutlich an, da der Parameter mit den in der Beschreibung enthaltenen Angaben oder durch auf dem technischen Gebiet übliche objektive Verfahren nicht eindeutig und zuverlässig bestimmt werden kann. Unter anderem sagt die Beschreibung auf Seite 9 sogar explizit, dass ein "Mangel an physikalischen Daten" vorliegt, daher schlicht die Daten einer anderen Verbindung genommen werden. Andererseits erfolgt keine konkrete Bestimmung der fertigen Zusammensetzung in den Arbeitsbeispielen, es werden immer nur beliebige Näherungen verwendet. Es wird auch nirgends erläutert, wie die in den Poren immobilisierten Metallkomplexe (a priori beliebiger Größe) bei der Berechnung berücksichtigt werden. Somit scheint auch ein Mangel an Offenbarung bzw. Stützung durch die Beschreibung vorzuliegen (Art. 5 und 6 PCT).
Insbesondere ist keine Temperatur T im Anspruch definiert , so dass der zu bestimmende Druck naturgemäßoffen definiert ist.
Dadurch ist ein Vergleich des beanspruchten Gegenstands mit dem Stand der Technik nicht möglich. Die Anmeldung erfüllt somit nicht das Erfordernis der Klarheit nach Artikel 6 PCT.
Der Mangel an Klarheit und Stützung bzw. die unzureichende Offenbarung sind so schwerwiegend, dass sie bei der Bestimmung des Recherchenumfangs für die Ansprüche 1 ,10 ,12 und13 berücksichtigt wurde(n).
2 In der Anfangsphase der Recherche wurde eine sehr große Zahl von Dokumenten gefunden, die für die Neuheitsfrage von Bedeutung sind. Dies ergibt sich auch aus den Erklärungen der Anmelderin selber, bzw. aus dem von ihr genannten Stand der Technik. Insbesondere sind "hochsiedende" Kondensationsprodukte durchweg in z.B. der Hydroformylierung anzutreffen (vgl. Seite 3, Abs. 2) und SLP-Katalysatoren welche eben jene "hoch-" bzw. höher als die Produkte siedenden Flüssigkeiten als Lösungsmittel für die Metall-Phosphinkomplexe enthalten, sind als hinlänglich bekannt hingestellt (vgl. Seite 4, Abs. 4). Darüber hinaus sind sie auch aus den

WEITERE ANGABEN **PCT/ISA/** 210

hier zitierten Dokumenten D1-D3 hinlänglich bekannt.
Somit liegen so
viele Dokumente vor, dass es unmöglich ist zu bestimmen, welche Teile der Ansprüche 1 ,10 und 12 den Gegenstand definieren, für den ein Schutzanspruch gerechtfertigt wäre (Artikel 6 PCT). Dies wurde bei der Bestimmung des Recherchenumfangs für diese Ansprüche berücksichtigt.
3 Anspruch 15 scheint eine Mischform aus Hydroformylierungsverfahren und Katalysatortestkriterien zu betreffen. Diese Mischung aus grundverschiedenen Verfahren macht den Anspruch jedoch unklar (Art. 6 PCT), erst recht die davon abhängigen Ansprüche16 und17 .
4 Die Recherche zu den Ansprüchen wurde auf die in der Beschreibung klar definierten und gestützten und offenbarten Beispiele beschränkt, unter Berücksichtigung des unter den Punkten 2 und 3 gesagten.
5 Dies sind alle Beispiele eines Verfahrens gemäß Anspruch 13, beschränkt auf Hydroformylierung und betreffend ausschließlich "Aldol-Doping ", d.h.vorherige Beladung der Zusammensetzung mit dem Aldol aus dem gewünschten Produkt der Hydroformylierung.
6 **Keine Recherche** konnte für die Gegenstände der Ansprüche 1-12, 16 und 17 durchgeführt werden (Art. 17(2) PCT).

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT).In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt.Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-IV, 7.2), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.