



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 053 385 A1** 2009.05.20

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 053 385.5**

(22) Anmeldetag: **09.11.2007**

(43) Offenlegungstag: **20.05.2009**

(51) Int Cl.⁸: **C07B 41/06** (2006.01)

C07C 45/50 (2006.01)

B01J 23/46 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01)

(71) Anmelder:

Oxea Deutschland GmbH, 46147 Oberhausen, DE

(72) Erfinder:

**Fischbach, Andreas, Dr., 46147 Oberhausen, DE;
Schmid, Klaus, Dr., 46539 Dinslaken, DE;
Balzarek, Christoph, Dr., 47051 Duisburg, DE;
Dukat, Wolfgang, Dr., 46145 Oberhausen, DE;
Fürmeier, Sandra, Dr., 34132 Kassel, DE; Lukas,
Rainer, Dr., 45133 Essen, DE; Scholz, Horst, 46539
Dinslaken, DE; Storm, Edgar, 46147 Oberhausen,
DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 19 20 960 A

DE 38 33 427 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Aldehyden**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung von Aldehyden durch Zuführen einer organischen Lösung, die mindestens eine Rhodiumverbindung gelöst enthält, zu einer Reaktionszone und Umsetzung von olefinisch ungesättigten Verbindungen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in dieser Reaktionszone in homogener organischer Phase in Gegenwart mindestens einer Rhodiumverbindung und in Abwesenheit von komplexbildenden Verbindungen der Elemente der fünften Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, dadurch gekennzeichnet, dass man der Rhodiumhaltigen organischen Lösung je Mol Rhodium mindestens eine organische Säure oder Mischungen davon auf einen Gesamtgehalt, berechnet als Säureäquivalent, von mehr als 3 Mol bis 3000 Mol zusetzt und anschließend diese Lösung der Reaktionszone zuführt.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden in Gegenwart eines Katalysators auf der Basis von Rhodium und in Abwesenheit von komplexbildenden Verbindungen der Elemente der fünften Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente in einer Reaktionszone, wobei man der Reaktionszone eine Rhodium haltige organische Lösung zuführt, die zuvor mit mindestens einer organischen Säure oder Mischungen davon versetzt wird.

[0002] Als Hydroformylierung oder Oxo-Reaktion bezeichnet man die übergangsmetallkatalysierte Umsetzung von Olefinen oder olefinisch ungesättigten Verbindungen mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid zu Aldehyden und Alkoholen, die ein Kohlenstoffatom mehr als das eingesetzte Olefin enthalten. Der Hydroformylierungsprozess hat mittlerweile erhebliche wirtschaftliche und technische Bedeutung erlangt. Die dabei primär erhaltenen Aldehyde werden als solche verwendet oder stellen wertvolle Vorprodukte für die Gewinnung von beispielsweise Alkoholen, Carbonsäuren, Estern oder Aminen dar.

[0003] Die Hydroformylierung wird durch Hydridometallcarbonyle, vorzugsweise solcher der Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, katalysiert. Neben Kobalt, dem klassischen Katalysatormetall, werden seit einigen Jahren zunehmend Katalysatoren auf Basis von Rhodium eingesetzt. Im Gegensatz zu Kobalt gestattet es Rhodium, die Reaktion bei niedrigerem Druck durchzuführen. Darüber hinaus werden bei Einsatz endständiger Olefine bevorzugt geradkettige n-Aldehyde und nur in untergeordnetem Maße iso-Aldehyde gebildet. Schließlich ist auch die Hydrierung der eingesetzten Olefine zu gesättigten Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Rhodium-Katalysatoren deutlich niedriger als bei Anwendung von Kobalt-Katalysatoren.

[0004] Industriell wird die Hydroformylierung olefinisch ungesättigter Verbindungen unter der katalytischen Wirkung von Rhodiumcarbonyl-Komplexen mit tertiären organischen Phosphinen oder Phosphiten als Liganden durchgeführt. Bei einer Prozessvariante arbeitet man in homogener Phase, d. h., eingesetztes Olefin, Katalysator und Reaktionsprodukte liegen gemeinsam in Lösung vor. Die Reaktionsprodukte werden aus dem Gemisch meist destillativ, seltener nach anderen Verfahren wie Extraktion, abgetrennt. Das in homogener Phase durchgeführte Hydroformylierungsverfahren kann in Form eines Gaskreislaufverfahrens gemäß US 4,247,486 oder in Form eines Flüssigkeitskreislaufverfahrens gemäß US 4,148,830 ausgestaltet werden.

[0005] Nach einer weiteren Verfahrensvariante kann die Rhodium katalysierte Hydroformylierungs-

reaktion auch in Abwesenheit von komplexbildenden Liganden, beispielsweise von Phosphinen oder Phosphiten betrieben werden. Solche, nicht mit Phosphinen oder Phosphiten modifizierten Rhodiumkatalysatoren und ihre Eignung als Hydroformylierungskatalysatoren sind aus der Literatur her bekannt und sie werden als unmodifizierte Rhodiumkatalysatoren bezeichnet. Es wird in der Fachliteratur angenommen, dass die Rhodiumverbindung $\text{HRh}(\text{CO})_4$ die katalytisch aktive Rhodiumspezies bei der Hydroformylierung mit unmodifizierten Rhodiumkatalysatoren ist, obgleich dies aufgrund der vielen in der Reaktionszone nebeneinander ablaufenden Chemismen nicht eindeutig bewiesen ist. Die unmodifizierten Rhodiumkatalysatoren bilden sich unter den Bedingungen der Hydroformylierungsreaktion in der Reaktionszone aus Rhodiumverbindungen, beispielsweise Rhodiumsalzen, wie Rhodium(III)chlorid, Rhodium(III)nitrat, Rhodium(III)acetat, Rhodium(II)acetat, Rhodium(III)sulfat oder Rhodium(III)ammoniumchlorid, aus Rhodiumchalkogeniden, wie Rhodium(III)oxid oder Rhodium(III)sulfid, aus Salzen von Rhodiumsauerstoffsäuren, beispielsweise Rhodaten, aus Rhodiumcarbonylverbindungen, wie $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ und $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ oder aus Organorhodiumverbindungen, wie Rhodiumcarbonylacetonylacetat, Cyclooctadienrhodiumacetat oder -chlorid in Gegenwart von Kohlenmonoxid/Wasserstoffgemischen, die man auch als Synthesegas bezeichnet. Dabei kann die Rhodiumverbindung als Feststoff oder zweckmäßigerweise in Lösung eingesetzt werden. Verfahren zur Hydroformylierung in Gegenwart von unmodifizierten Rhodiumkomplexen sind beispielsweise aus der DE 38 22 038 A1, wobei Rhodium-2-ethylhexanoat eingesetzt wird, oder aus der EP 0 695 734 A1 bekannt, nach der eine Lösung einer zuvor gebildeten Rhodiumcarbonylverbindung in der umzusetzenden olefinisch ungesättigten Verbindung verwendet wird.

[0006] Infolge des Fehlens von stabilisierenden Liganden kann es bei der destillativen Aufarbeitung des Hydroformylierungsrohgemisches, das nach der unmodifizierten Verfahrensvariante erhalten und der Reaktionszone entnommen wurde, zur Abscheidung von metallischem Rhodium kommen. Das in der Aufarbeitungsapparatur des Hydroformylierungsrohgemisches ausgefallene Rhodium kann nicht wieder in den Hydroformylierungsprozess zurückgeführt werden und führt daher zu Rhodiumverlusten, die aufgrund der hohen Edelmetallkosten einen wirtschaftlichen Nachteil bedeuten. Um Rhodiumverluste in der Aufarbeitungsstufe eines rohen Hydroformylierungsrohgemisches, das nach der unmodifizierten Rhodiumhydroformylierung erhalten wurden, zu verringern, schlägt EP 0 695 734 A1 zunächst eine Extraktion mit einer wässrigen Lösung eines wasserlöslichen phosphorhaltigen Komplexbildners vor, wobei Rhodium in die wässrige Phase extrahiert wird und wobei aus dem verbliebenen Hydroformylierungsaustrag Alde-

hyd oder Alkohol isoliert wird. Anschließend wird der wässrige Extrakt mit einer organischen Flüssigkeit in Gegenwart von Kohlenmonoxid oder Kohlenmonoxid haltigen Gasen unter Druck und bei erhöhter Temperatur behandelt, wobei Rhodium als Rhodiumcarbonyl wieder in die organische Phase übergeht, die anschließend wieder der Reaktionszone zugeführt werden kann.

[0007] Neben den Rhodiumabscheidungen, die bei der Aufarbeitung eines rohen, nach der unmodifizierten Rhodiumkatalyse erhaltenen Hydroformylierungsgemisches auftreten können, ist auch beim Einleiten der Rhodium haltigen Lösung in der Reaktionszone mit der Abscheidung von Rhodiummetall nahe des Einleitbereiches zu rechnen. Dieses abgeschiedene Rhodiummetall wandelt sich in der Reaktionszone selbst unter Synthesegasdruck nicht mehr in katalytisch aktives Rhodiumcarbonyl um. Daher steht, bezogen auf den Rhodiumeinsatz, zum einen nur eine geringere Menge an katalytisch aktivem Rhodium zur Verfügung und zum anderen verbleibt das abgeschiedene Rhodiummetall in der Reaktionszone und führt zu Rhodiumverlusten. Nach der DE 19 20 960 A1 ist bei einem kontinuierlich betriebenen, unmodifizierten Hydroformylierungsprozess das Erhitzen der Rhodiumlösung sowie der Mischung aus olefinisch ungesättigter Verbindung und Rhodiumlösung in Abwesenheit von Kohlenmonoxid zu vermeiden. Ebenfalls sollen beim Mischen der Rhodiumlösung mit der olefinisch ungesättigten Verbindung in der Reaktionszone keine hohen Rhodiumkonzentrationen auftreten. DE 19 20 960 A1 empfiehlt daher, Synthesegas, die olefinisch ungesättigte Verbindung und die Rhodiumlösung in der Nähe der Einführung in der Reaktionszone innig zu durchmischen. Dabei wird eine Lösung einer Rhodiumverbindung, beispielsweise von Rhodiumchlorid oder -nitrat, in einem polaren organischen Lösungsmittel der Reaktionszone zugeführt, wobei die Rhodiumverbindung in der olefinisch ungesättigten Verbindung unlöslich sein soll. Beispielsweise wird eine Lösung von Rhodiumacetat in einer Mischung aus Methanol und Essigsäure, in Essigsäure oder in Propionsäure eingesetzt. Der bekannte kontinuierlich betriebene Hydroformylierungsprozess erlaubt Umsatzraten für 1-Octen von 94–96%, bei einer Verweilzeit von etwa 2 Stunden und bei einer Rhodiumkonzentration von 14 ppm, wobei gleichzeitig Rhodiumabscheidungen in der Nähe des Einleitens der Rhodiumlösung in der Reaktionszone reduziert werden können. Es wird ebenfalls darauf hingewiesen, dass die zugesetzte Rhodiumverbindung in der olefinisch ungesättigten Verbindung unlöslich oder nahezu unlöslich sein soll, um hohe Rhodiumkonzentrationen bei dem Vermischen der Rhodiumlösung mit der olefinisch ungesättigten Verbindung zu vermeiden. Bei lokal auftretenden hohen Rhodiumkonzentrationen kann es in Gegenwart der olefinisch ungesättigten Verbindung zur Abscheidung von Rhodiummetall kommen.

[0008] Überraschenderweise wurde gefunden, dass ein gezielter Zusatz einer organischen Säure zu einer Rhodium haltigen organischen Lösung, die anschließend der Reaktionszone zugeführt wird, in einem unmodifizierten Rhodium katalysierten Hydroformylierungsprozess zu einer deutlichen Umsatzsteigerung bei gleich bleibend hoher Selektivität führt, so dass durch den gezielten Säurezusatz die Ausbeute an der gewünschten aldehydischen Verbindung erhöht werden kann. Soll hingegen aufgrund der Anlagenauslegung oder aufgrund von Marktgegebenheiten die absolute Ausbringung an dem gewünschten Aldehyd gleichbleiben, so kann gemäß der erfindungsgemäßen Arbeitsweise der spezifische Rhodiumeinsatz, bezogen auf die hergestellte Aldehydmenge, reduziert werden, was einen erheblichen wirtschaftlichen Vorteil bedeutet.

[0009] Die Erfindung besteht daher in einem Verfahren zur Herstellung von Aldehyden durch Zuführen einer organischen Lösung, die mindestens eine Rhodiumverbindung gelöst enthält, zu einer Reaktionszone und Umsetzung von olefinisch ungesättigten Verbindungen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in dieser Reaktionszone in homogener organischer Phase in Gegenwart mindestens einer Rhodiumverbindung und in Abwesenheit von komplexbildenden Verbindungen der Elemente der fünften Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente. Es ist dadurch gekennzeichnet, dass man der Rhodium haltigen organischen Lösung je Mol Rhodium mindestens eine organische Säure oder Mischungen davon auf einen Gesamtgehalt, berechnet als Säureäquivalent, von mehr als 3 Mol bis 3000 Mol zusetzt und anschließend diese Lösung der Reaktionszone zuführt.

[0010] Die der Reaktionszone zugeführte organische Lösung, die mindestens eine Rhodiumverbindung gelöst enthält, wird im Folgenden auch als Rhodiumlösung bezeichnet. Die Lösungsmittel, die zur Zubereitung dieser Rhodiumlösung eingesetzt werden, haben ein vollständiges Auflösen der Rhodiumverbindung sicherzustellen. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise wasserunlösliche Ketone, Dialkylether, aliphatische Nitrile, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol oder Toluol, die isomeren Xylole oder Mesitylen, gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclopentan oder Cyclohexan oder gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie n-Hexan, n-Heptan oder n-Octan. Auch polare Lösungsmittel, wie aliphatische gesättigte Monoalkohole, beispielsweise, Methanol, Ethanol, Propanol, n- und iso-Butanol, die isomeren Pentanole, 2-Ethylhexanol, Isononanol auf Basis von 3,5,5-Trimethylhexanol, gesättigte mehrwertige Alkohole, wie 1,3-Propanediol, 1,4-Butandiol oder Polyalkylenglykole, wie Ethylenglykol, Triethylenglykol und deren Mono- und Diether, beispielsweise deren Methyl- oder Butylether, oder polare Esterverbindungen wie Texanol® der Firma Eastman sind geeignet. Auch Mischungen von

Lösungsmitteln können eingesetzt werden, solange eine ausreichende Löslichkeit der Rhodiumverbindung sichergestellt ist und sich das Lösungsmittel oder das Lösungsmittelgemisch unter den nachfolgenden Hydroformylierungsbedingungen als inert erweist. Als besonders geeignet haben sich 2-Ethylhexanol oder Toluol als Lösungsmittel zur Zubereitung der Rhodiumlösung erwiesen.

[0011] Als Rhodiumverbindungen, die zur Herstellung der Rhodiumlösung eingesetzt werden, verwendet man Salze aliphatischer Mono- oder Polycarbonsäuren mit 2 bis 13, vorzugsweise 7 bis 11 Kohlenstoffatomen im Molekül. Geeignete Rhodiumsalze sind Rhodiumacetat, Rhodiumpropionat, Rhodiumoxalat, Rhodiummalonat, Rhodium-2-ethylhexanoat, Rhodium-isononanoat, wobei die Isononansäure durch Hydroformylierung von Diisobutylen mit nachfolgender Oxidation des Hydroformylierungsproduktes hergestellt wird, oder Rhodium-isotridecanoat, wobei die Isotridecansäure durch Hydroformylierung von Tetrapropylen und nachfolgende Oxidation des Hydroformylierungsproduktes hergestellt wird. Weiterhin haben sich Carbonylverbindungen des Rhodiums wie Tricarbonylrhodium, $\text{Rh}(\text{CO})_3$, Tetracarbonylrhodium, $[\text{Rh}(\text{CO})_4]_2$, Tetraarhodiumdodekacarbonyl $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ sehr bewährt. Halogencarbonylverbindungen wie Dicarbonylrhodiumbromid, $[\text{Rh}(\text{CO})_2]\text{Br}$ und Dicarbonylrhodiumjodid $[\text{Rh}(\text{CO})_2]\text{I}$, können zwar auch eingesetzt werden, finden wegen des korrosiven Verhaltens der Halogenionen jedoch nur begrenzte Anwendung. Schließlich sind auch komplexe Verbindungen des Rhodiums, insbesondere Rhodium(III)-Verbindungen, geeignete Ausgangsmaterialien zur Herstellung der katalytisch aktiven Metallkomponente im Katalysatorsystem. Diese Verbindungen enthalten ein-, zwei- oder dreibindige Liganden wie β -Diketone, z. B. Acetylaceton, oder aliphatische oder cycloaliphatische und diethylenisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Cyclopentadien und 1,5-Cyclooctadien. Für die Zubereitung der Rhodiumlösung besonders geeignete Rhodiumverbindungen sind die Rhodiumoxide, die Rhodiumcarbonyle, Rhodiumacetat, Rhodium-2-ethylhexanoat, Rhodiumisononanoat und Rhodium(III)-acetylacetonat.

[0012] Die Herstellung der Rhodiumlösung aus der Rhodiumverbindung und dem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch erfolgt in konventioneller Arbeitsweise, beispielsweise durch einfaches Auflösen der frischen Rhodiumverbindung, wobei der Ausschluss von Sauerstoff zu empfehlen ist. Darüber hinaus können auch solche Rhodiumlösungen eingesetzt werden, die bei der Aufarbeitung von gebrauchten Rhodiumkatalysatoren anfallen. Derartige Rhodium haltige organische Lösungen, in denen Rhodiumcarboxylate gelöst vorliegen, können nach den Verfahren gemäß DE 36 26 536 A1 oder DE 38 33 427 A1 gewonnen werden. Dabei wird zunächst eine wässrige Rhodiumlösung in Gegenwart eines Carbo-

xylates oder einer Mischung aus einem Carboxylat und einer Carbonsäure, beispielsweise 2-Ethylhexansäure, oxidiert. Rhodium fällt als wasserunlösliches Carboxylat an, das mit einem wasserunlöslichen Lösungsmittel, beispielsweise Toluol, in die organische Phase extrahiert werden kann. Dabei kann angenommen werden, dass auch die im vorgeschalteten Oxidationsschritt anwesende Carbonsäure sich in dem organischen Lösungsmittel löst. Die nach DE 36 26 536 A1 und DE 38 33 427 A1 erhaltenen Rhodiumlösungen weisen daher schon einen bestimmten Carbonsäureanteil auf und werden nach dem Stand der Technik ohne Nachbehandlung als Katalysatorbestandteil für die Hydroformylierungsreaktion eingesetzt.

[0013] Überraschenderweise wurde gefunden, dass bei Rhodiumlösungen, die bereits eine bestimmte Menge an einer Carbonsäure gelöst enthalten, sich der aktive Zusatz einer organischen Säure auf die Aldehydausbeute in der nachgeschalteten Hydroformylierungsreaktion als vorteilhaft erweist. Erfindungsgemäß wird der Rhodiumlösung eine solche Menge mindestens einer organischen Säure zugesetzt, dass je Mol Rhodium mehr als 3 Mol bis 3000 Mol, vorzugsweise 50 bis 2000 Mol und insbesondere 100 bis 1000 Mol organische Säure, berechnet als Säureäquivalent, vorliegen. Bezogen auf die Rhodiummenge kann der gezielte Zusatz an organischer Säure überraschenderweise über einen weiten Bereich variiert werden, ohne dass es zur nennenswerten Bildung unerwünschter Nebenprodukte, beispielsweise von Hochsiedern, kommt. Überschreitet man jedoch das kritische Molverhältnis, wird der Säuregehalt im Reaktionsgemisch zu hoch, so dass mit Nebenreaktionen mit den bereits gebildeten Aldehyden zu rechnen ist. Ebenfalls verteuert ein zu hoher Säurezusatz unnötig das Hydroformylierungsverfahren. Wird hingegen das kritische Molverhältnis Rhodium zu organischer Säure unterschritten, beobachtet man keinen vorteilhaften Einfluss mehr auf die Aldehydausbeute. Die Zugabe der organischen Säure zu der Rhodiumlösung erfolgt im Allgemeinen bei Raumtemperatur unter konventionellen Bedingungen. Man kann unter Ausschluss von Sauerstoff arbeiten, was jedoch nicht zwingend erforderlich ist.

[0014] Als organische Säuren eignen sich Carbonsäuren mit 2 bis 13, vorzugsweise 5 bis 11 Kohlenstoffatomen im Molekül. Hierunter fallen aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und/oder araliphatische Carbonsäuren. Gut geeignet sind Monocarbonsäuren und Dicarbonsäuren der aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen und/oder araliphatischen Reihe, insbesondere gesättigte aliphatische Mono- und Dicarbonsäuren. Beispielfhaft können Essigsäure, Propionsäure, n-Buttersäure, iso-Buttersäure, n-Valeriansäure, 2-Methylbuttersäure, 2-Ethylhexansäure, Isononansäure, hergestellt durch Hydroformylierung von Diisobutylen und nachfolgen-

de Oxidation des Hydroformylierungsproduktes, oder Isotridecansäure, hergestellt durch Hydroformylierung von Tetrapropylen und nachfolgende Oxidation des Hydroformylierungsproduktes, auf den geforderten Gehalt zugesetzt werden. Als geeignete aliphatische Dicarbonsäuren können Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure oder Adipinsäure zugesetzt werden. Zu den organischen Säuren, die mit Erfolg in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, zählen ebenfalls Sulfonsäuren mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen im Molekül, insbesondere aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und/oder araliphatische Sulfonsäuren, beispielsweise Methansulfonsäure, para-Toluolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure oder Benzoldisulfonsäure. Besonders bewährt hat sich der Zusatz von verzweigten gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren wie 2-Ethylhexansäure oder Isononansäure bei der Zubereitung der Rhodiumlösung. Auch Gemische von organischen Säuren, beispielsweise Gemische aus 2-Ethylhexansäure und Isononansäure, können verwendet werden. Bei dem Zusatz eines Gemisches von organischen Säuren zu der Rhodiumlösung auf den gewünschten Gehalt bezieht sich das zuvor genannte Molverhältnis von Rhodium zu organischer Säure auf den Gesamtgehalt an zugesetzten organischen Säuren, berechnet als Säureäquivalent. Die Rhodiumkonzentration in der Rhodiumlösung, die nach Zusatz der organischen Säure der Reaktionszone zugeführt wird, ist im Vergleich zu den Verhältnissen in der Reaktionszone selbst, in der die Hydroformylierungsreaktion stattfindet, vergleichsweise hoch und beträgt im Allgemeinen 1000 bis 10000 ppm. Nach dem Einleiten der Rhodiumlösung in die Reaktionszone erniedrigt sich die Rhodiumkonzentration infolge der Verdünnung in der zugesetzten olefinisch ungesättigten Verbindung und in dem in der Hydroformylierungsstufe gegebenenfalls anwesenden Lösungsmittel auf einen Gehalt von 1 bis 100 ppm. Unter den in der Reaktionszone herrschenden Bedingungen bildet sich dann aus der in der eingeleiteten Rhodiumlösung gelösten Rhodiumverbindung in Gegenwart von Synthesegas der eigentliche aktive Hydroformylierungskatalysator.

[0015] Das erfindungsgemäße Hydroformylierungsverfahren wird in homogener organischer Phase in Gegenwart mindestens einer Rhodiumverbindung und in Abwesenheit von komplexbildenden Verbindungen der Elemente der fünften Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente durchgeführt. Solche, beispielsweise nicht mit Phosphinen oder Phosphiten modifizierte Rhodiumkatalysatoren und ihre Eignung als Katalysator zur Hydroformylierung sind aus der Literatur bekannt und sie werden als unmodifizierte Rhodiumkatalysatoren bezeichnet. Es wird in der Fachliteratur angenommen, dass die Rhodiumverbindung $\text{HRh}(\text{CO})_4$ die katalytisch aktive Rhodiumspezies bei der Hydroformylierung mit unmodifizierten Rhodiumkatalysatoren ist. Da im Allgemeinen

die Verwendung von nicht mit Phosphinen modifizierten Rhodiumkatalysatoren einen geringeren Rhodiumgehalt erfordert, arbeitet man im Allgemeinen mit einem Rhodiumgehalt von 1 bis 100 ppm, vorzugsweise von 2 bis 30 ppm, bezogen auf das homogene Reaktionsgemisch.

[0016] Der Begriff homogene organische Phase steht für eine im Wesentlichen aus dem Lösungsmittel, falls in der Hydroformylierungsstufe zugesetzt, dem Katalysator, der in der eingeleiteten Rhodiumlösung gelösten Rhodiumverbindung einschließlich des vorhandenen Lösungsmittels und der zugesetzten organischen Säure, der unumgesetzten olefinisch ungesättigten Ausgangsverbindung, dem gebildeten Aldehyd sowie den gebildeten Nebenprodukten zusammengesetzte homogene Lösung. Gegebenenfalls kann sich ein Lösungsmittelzusatz in der Hydroformylierungsstufe als zweckmäßig erweisen. Als Lösungsmittel für die Hydroformylierungsreaktion werden organische Verbindungen eingesetzt, in denen Ausgangsmaterial, einschließlich der über die Rhodiumlösung zugeführten Rhodiumverbindung, des Lösungsmittels und der organischen Säure, Reaktionsprodukt und Katalysator löslich sind. Beispiele für solche Lösungsmittel sind aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol und Toluol oder die isomeren Xylole und Mesitylen. Andere gebräuchliche Lösungsmittel sind Paraffinöl, Cyclohexan, n-Hexan, n-Heptan oder n-Octan, Ether, wie Tetrahydrofuran, Ketone oder Texanol® der Firma Eastman. Der Anteil des Lösungsmittels im Reaktionsmedium kann über einen weiten Bereich variiert werden und beträgt üblicherweise zwischen 10 und 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Reaktionsgemisch.

[0017] Die Umsetzung der Olefine bzw. der olefinisch ungesättigten Verbindungen mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid zu Aldehyden erfolgt bei Temperaturen von 20 bis 180°C, bevorzugt 50 bis 150°C und insbesondere 100 bis 150°C und Drücken von 0,1 bis 70 MPa, vorzugsweise 0,1 bis 60 MPa und insbesondere 0,1 bis 30 MPa. Die im Einzelfall anzuwendenden Reaktionsbedingungen hängen auch von der Art der umzusetzenden olefinisch ungesättigten Verbindung ab. So lassen sich reaktionsfähige Einsatzstoffe bereits bei relativ niedrigen Temperaturen und Drücken und in Gegenwart geringer Katalysatormengen umsetzen, während reaktionsträgere Verbindungen entsprechend energischere Reaktionsbedingungen erfordern.

[0018] Die Zusammensetzung des Synthesegases, d. h. die Anteile von Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Gasgemisch, kann in weiten Grenzen variiert werden. Im Allgemeinen setzt man Gemische ein, in denen das Molverhältnis von Kohlenmonoxid zu Wasserstoff 5:1 bis 1:5 beträgt. Üblicherweise ist dieses Verhältnis 1:1 oder weicht von diesem Wert nur we-

nig ab.

[0019] Die olefinische Verbindung kann als solche oder in Lösung der Reaktionszone zugeführt werden. Geeignete Lösungsmittel sind Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Acetophenon, niedrigere aliphatische Nitrile wie Acetonitril, Propionitril oder Benzotrinitril, Dimethylformamid, lineare oder verzweigte gesättigte aliphatische Monohydroxyverbindungen wie Methanol, Ethanol, Propanol und Isopropanol, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol oder Toluol und gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclopentan oder Cyclohexan.

[0020] Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden. Die Gewinnung der gewünschten Aldehyde aus dem rohen Hydroformylierungsprodukt erfolgt nach konventionellen Verfahren, beispielsweise durch Destillation. Aldehyd und weitere flüchtige Komponenten werden als Kopfprodukt abgezogen und, bei Bedarf, einer weiteren Feinreinigung unterzogen. Die eingesetzten Rhodiummengen fallen im Destillationsrückstand an und werden nach bekannten Verfahren zurückgewonnen.

[0021] Die Anwendung des neuen Verfahrens ist nicht auf bestimmte olefinisch ungesättigte Verbindungen als Ausgangsstoffe beschränkt. Die olefinisch ungesättigte Verbindung kann eine oder mehr als eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthalten. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung kann endständig oder innenständig (interne Olefine) angeordnet sein. Bevorzugt sind olefinisch ungesättigte Verbindungen mit endständiger Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung oder cyclische olefinisch ungesättigte Verbindungen mit unsubstituierten Doppelbindungen.

[0022] Beispiele für α -olefinische Verbindungen (mit endständiger Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung) sind Alkene, Alkylalkanoate, Alkylalkylether und Alkenole, insbesondere solche mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit seien als α -olefinische Verbindungen Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Octadecen, 2-Ethyl-1-hexen, Styrol, 3-Phenyl-1-propen, Allylchlorid, 1,4-Hexadien, 1,3-Butadien, 1,7-Octadien, 3-Cyclohexyl-1-buten, Hex-1-en-4-ol, Oct-1-en-4-ol, Vinylcyclohexen, n-Propyl-7-octenoat, 7-Octensäure, 5-Hexenamid genannt.

[0023] Als Beispiele weiterer geeigneter olefinischer Verbindungen seien Buten-2, Diisobutylen, Tripropylen, Raffinat II (Gemisch aus 1-Buten, 2-Buten und Butan), Octol oder Dimersol (Dimerisierungsprodukte von Butenen), Tetrapropylen, Cyclohexen, Dicyclopentadien, acyclische, cyclische oder bicyclische Terpene, wie Myrcen, Limonen und Pinen erwähnt. Die

Hydroformylierung wird bevorzugt mit olefinisch ungesättigten Verbindungen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen im Molekül durchgeführt.

[0024] Im Folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand einiger Beispiele näher erläutert, es ist jedoch nicht auf die beschriebenen Ausführungsformen beschränkt.

Beispiele

Allgemeine Arbeitsvorschrift

[0025] In einem 1 L Edelstahlautoklaven wurden 300 g Olefin innerhalb von 30 Minuten auf 130°C erhitzt und mit einem Synthesegasdruck (Molverhältnis $\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$) von 23 MPa beaufschlagt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurde die zuvor in eine externe Vorlage eingefüllte Rhodiumlösung spontan mittels eines Synthesegasdifferenzdrucks von 3 MPa in den Autoklaven gedrückt. Die Hydroformylierung wurde für mindestens 2 h bei 130°C und 26 MPa durchgeführt. Proben wurden nach 30 und 60 Minuten gezogen und gaschromatographisch analysiert. Nach 120 Minuten Reaktionszeit lagen die Umsätze an Cyclohexen bzw. 1-Hexen bei über 98%.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Hydroformylierung von Cyclohexen

[0026] Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift wurde Cyclohexen in Gegenwart von 3 ppm Rhodium in Form von Rhodium-2-Ethylhexanoat zur Reaktion gebracht. In der über die externe Vorlage zugeführten Rhodiumlösung mit 2-Ethylhexanol als Lösungsmittel lag ein molares Verhältnis von Rhodium zu 2-Ethylhexansäure von 1 zu 3 vor. Weitere 2-Ethylhexansäure wurde der Rhodiumlösung vor dem Einleiten in den Autoklaven nicht zugesetzt. Nach 60 Minuten lag der Cyclohexenumsatz bei 70,4%, gaschromatographisch ermittelt. Die Selektivität zu Formylcyclohexan lag bei 94,7%, gaschromatographisch ermittelt und entspricht einer Ausbeute von 66,7%, gaschromatographisch ermittelt.

[0027] Die spezifische Katalysatoraktivität lag bei 26,47 mol Olefin $(\text{mmol Rh} \cdot \text{h})^{-1}$. Dieser Wert kann als Referenzwert mit „100“ angesetzt werden.

Beispiel 2

Hydroformylierung von Cyclohexen mit Zusatz von 2-Ethylhexansäure

[0028] Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift wurde Cyclohexen in Gegenwart von 3 ppm Rhodium in Form von Rhodium-2-Ethylhexanoat zur Reaktion gebracht. In der über die externe Vorlage zugeführten Rhodiumlösung mit 2-Ethylhexanol als

Lösungsmittel wurde vor dem Einleiten in den Autoklaven durch Zugabe von 2-Ethylhexansäure ein molares Verhältnis von Rhodium zu 2-Ethylhexansäure von 1:125 eingestellt. Nach 60 Minuten lag der Cyclohexenumsatz bei 72,0%, gaschromatographisch ermittelt. Die Selektivität zu Formylcyclohexan lag bei 95,7%, gaschromatographisch ermittelt und entspricht einer Ausbeute von 68,9%, gaschromatographisch ermittelt.

[0029] Die spezifische Katalysatoraktivität lag bei 27,07 mol Olefin·(mmol Rh·h)⁻¹, entsprechend einer Zunahme um 2,3 Prozentpunkte, bezogen auf den Referenzwert.

Beispiel 3

Hydroformylierung von Cyclohexen mit Zusatz von 2-Ethylhexansäure

[0030] Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift wurde Cyclohexen in Gegenwart von 3 ppm Rhodium in Form von Rhodium-2-Ethylhexanoat zur Reaktion gebracht. In der über die externe Vorlage zugeführten Rhodiumlösung mit 2-Ethylhexanol als Lösungsmittel wurde vor dem Einleiten in den Autoklaven durch Zugabe von 2-Ethylhexansäure ein molares Verhältnis von Rhodium zu 2-Ethylhexansäure von 1:2877 eingestellt. Nach 60 Minuten lag der Cyclohexenumsatz bei 78,9%, gaschromatographisch ermittelt. Die Selektivität zu Formylcyclohexan lag bei 95,9%, gaschromatographisch ermittelt und entspricht einer Ausbeute von 75,7%, gaschromatographisch ermittelt.

[0031] Die spezifische Katalysatoraktivität lag bei 29,67 mol Olefin·(mmol Rh·h)⁻¹, entsprechend einer Zunahme um 12,1 Prozentpunkte, bezogen auf den Referenzwert.

Beispiel 4

Hydroformylierung von 1-Hexen mit Zusatz von 2-Ethylhexansäure

[0032] Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift wurde 1-Hexen in Gegenwart von 3 ppm Rhodium in Form von Rhodium-2-Ethylhexanoat zur Reaktion gebracht. In der über die externe Vorlage zugeführten Rhodiumlösung mit 2-Ethylhexanol als Lösungsmittel wurde vor dem Einleiten in den Autoklaven durch Zugabe von 2-Ethylhexansäure ein molares Verhältnis von Rhodium zu 2-Ethylhexansäure von 1:125 eingestellt. Nach 30 Minuten lag der 1-Hexenumsatz bei 57,1%, gaschromatographisch ermittelt. Die Aldehydselektivität zu n/i-Heptanal lag bei 62,3%, gaschromatographisch ermittelt und entspricht einer Ausbeute an n/i-Heptanal von 35,6%, gaschromatographisch ermittelt.

[0033] Die spezifische Katalysatoraktivität lag bei 20,94 mol Olefin·(mmol Rh·h)⁻¹. Dieser Wert kann als Referenzwert mit „100“ angesetzt werden.

Beispiel 5

Hydroformylierung von 1-Hexen mit Zusatz von 2-Ethylhexansäure

[0034] Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift wurde 1-Hexen in Gegenwart von 3 ppm Rhodium in Form von Rhodium-2-Ethylhexanoat zur Reaktion gebracht. In der über die externe Vorlage zugeführten Rhodiumlösung mit 2-Ethylhexanol als Lösungsmittel wurde vor dem Einleiten in den Autoklaven durch Zugabe von 2-Ethylhexansäure ein molares Verhältnis von Rhodium zu 2-Ethylhexansäure von 1:2877 eingestellt. Nach 30 Minuten lag der 1-Hexenumsatz bei 60,7%, gaschromatographisch ermittelt. Die Aldehydselektivität zu n/i-Heptanal lag bei 67,3%, gaschromatographisch ermittelt und entspricht einer Ausbeute an n/i-Heptanal von 39,3%, gaschromatographisch ermittelt.

[0035] Die spezifische Katalysatoraktivität lag bei 22,26 mol Olefin·(mmol Rh·h)⁻¹, entsprechend einer Zunahme um 6,3 Prozentpunkte, bezogen auf den Referenzwert.

[0036] Wie die erfindungsgemäßen Beispiele belegen, kann überraschenderweise durch einen gezielten Zusatz an 2-Ethylhexansäure zu der der Reaktionszone zugeführten Rhodiumlösung sowohl der Umsatz an olefinisch ungesättigter Verbindung als auch die Selektivität zu den gewünschten Aldehyden in der Hydroformylierungsreaktion erhöht werden, so dass sich insgesamt die Aldehydausbeute verbessert. Soll hingegen die absolute Aldehydausbringung gleichbleiben, kann nach dem erfindungsgemäßen Verfahren der spezifische Rhodiumeinsatz verringert werden.

[0037] Trotz des Zusatzes vergleichsweise hoher Säuremengen wird keine auffallend hohe Hochsiederbildung während der Hydroformylierungsreaktion beobachtet.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- US 4247486 [0004]
- US 4148830 [0004]
- DE 3822038 A1 [0005]
- EP 0695734 A1 [0005, 0006]
- DE 1920960 A1 [0007, 0007]
- DE 3626536 A1 [0012, 0012]
- DE 3833427 A1 [0012, 0012]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Aldehyden durch Zuführen einer organischen Lösung, die mindestens eine Rhodiumverbindung gelöst enthält, zu einer Reaktionszone und Umsetzung von olefinisch ungesättigten Verbindungen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in dieser Reaktionszone in homogener organischer Phase in Gegenwart mindestens einer Rhodiumverbindung und in Abwesenheit von komplexbildenden Verbindungen der Elemente der fünften Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, **dadurch gekennzeichnet**, dass man der Rhodiumhaltigen organischen Lösung je Mol Rhodium mindestens eine organische Säure oder Mischungen davon auf einen Gesamtgehalt, berechnet als Säureäquivalent, von mehr als 3 Mol bis 3000 Mol zusetzt und anschließend diese Lösung der Reaktionszone zuführt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man der Rhodiumhaltigen organischen Lösung je Mol Rhodium die organische Säure oder Mischungen davon auf einen Gesamtgehalt, berechnet als Säureäquivalent, von 50 bis 2000 Mol und vorzugsweise von 100 bis 1000 Mol zusetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als organische Säuren Carbonsäuren mit 2 bis 13, vorzugsweise 5 bis 11, Kohlenstoffatomen im Molekül oder Sulfonsäuren mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen im Molekül verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Carbonsäuren gesättigte aliphatische Monocarbonsäuren oder Dicarbonsäuren verwendet.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als gesättigte aliphatische Monocarbonsäuren Essigsäure, Propionsäure, n-Buttersäure, iso-Buttersäure, n-Valeriansäure, 2-Methylbuttersäure, 2-Ethylhexansäure, Isononansäure, hergestellt durch Hydroformylierung von Diisobutylen und nachfolgende Oxidation des Hydroformylierungsproduktes, oder Isotridecansäure, hergestellt durch Hydroformylierung von Tetrapropylen und nachfolgende Oxidation des Hydroformylierungsproduktes, verwendet.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als gesättigte aliphatische Dicarbonsäuren Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure oder Adipinsäure verwendet.

7. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Sulfonsäuren aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und/oder araliphatische Sulfonsäuren verwendet.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als Sulfonsäuren Methansulfonsäure, para-Toluolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure oder Benzoldisulfonsäure verwendet.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Rhodiumgehalt in der der Reaktionszone zugeführten Rhodiumhaltigen organischen Lösung 1000 bis 10000 ppm beträgt.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die der Reaktionszone zugeführte Rhodiumhaltige organische Lösung ein polares Lösungsmittel enthält.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man als polares Lösungsmittel 2-Ethylhexanol oder Isononanol auf Basis von 3,5,5-Trimethylhexanol verwendet.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass in der Reaktionszone die Umsetzung der olefinisch ungesättigten Verbindungen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei Temperaturen von 20 bis 180°C, bevorzugt von 50 bis 150°C und insbesondere von 100 bis 150°C und bei Drücken von 0,1 bis 70 MPa, bevorzugt von 0,1 bis 60 MPa und insbesondere von 0,1 bis 30 MPa erfolgt.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass in der Reaktionszone die Umsetzung der olefinisch ungesättigten Verbindungen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei einem Rhodiumgehalt von 1 bis 100 ppm, vorzugsweise von 2 bis 30 ppm, jeweils bezogen auf das homogene Reaktionsgemisch, erfolgt.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die olefinisch ungesättigten Verbindungen 2 bis 12 Kohlenstoffatome im Molekül enthalten.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen