

(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
1. März 2001 (01.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/14302 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 45/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08074

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. August 2000 (18.08.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 40 249.3 25. August 1999 (25.08.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): CELANESE CHEMICALS EUROPE GMBH
[DE/DE]; Lurgiallee 14, 60439 Frankfurt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BOHNEN, Hans

[DE/DE]; Grenzstrasse 146, 47441 Moers (DE). SCHA-
LAPSKI, Kurt [DE/DE]; Vennstrasse 5a, D-46147
Oberhausen (DE). FISCHER, Richard [DE/US]; 9809
White Blossom Blvd., Louisville, KY 40241 (US).
WIEBUS, Ernst [DE/DE]; Ferdinandstrasse 77, 46147
Oberhausen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CA, CN, ID,
IN, JP, KR, MX, PL, RO, US, VN, ZA.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE).

Veröffentlicht:

— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALDEHYDES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALDEHYDEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing aldehydes. According to the inventive method, olefinically unsaturated compounds with 3 to 20 carbon atoms are reacted with carbon monoxide and hydrogen at a temperature of 40 to 200 °C and a pressure of 1 to 50 MPa in the presence of an aqueous hydroformylating catalyst system that contains rhodium and arylphosphines. Said catalyst system additionally contains the salts of aromatic sulfonic, carboxylic or phosphonous acids dissolved therein. The invention further relates to a catalyst system that contains rhodium, arylphosphines and the salts of aromatic sulfonic, carboxylic or phosphonous acids.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Aldehyden durch Umsetzung von olefinisch ungesättigten Verbindungen mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei einer Temperatur von 40 bis 200 °C und einem Druck von 1 bis 50 MPa in Gegenwart eines wässrigen, Rhodium und Arylphosphine enthaltenden Hydroformylierungskatalysatorsystems, das zusätzlich Salze aromatischer Sulfon-, Carbon- oder Phosphonigensäuren gelöst enthält sowie eine Katalysatorsystem enthaltend Rhodium, Arylphosphine und Salze aromatischer Sulfon-, Carbon- oder Phosphonigensäuren.



WO 01/14302 A2

Verfahren zur Herstellung von Aldehyden

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden aus olefinisch ungesättigten Verbindungen in Gegenwart gebrauchter, wasserlöslicher Hydroformylierungskatalysatoren oder in Gegenwart stabili-
sierter, frisch einzusetzender wasserlöslicher Hydroformylierungskatalysato-
ren.

10

Es ist bekannt, durch Umsetzungen von Olefinen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff (Hydroformylierung) Aldehyde und Alkohole herzustellen, die ein Kohlenstoffatom mehr als das Ausgangsolefin enthalten. Die Reaktion wird durch Hydridmetallcarbonyle, vorzugsweise solcher der Metalle der VIII.
15 Gruppe des Periodensystems der Elemente, katalysiert. Neben Kobalt, das als Katalysatormetall in großem Umfang technisch Anwendung findet, hat gerade Rhodium in den letzten 10 Jahren zunehmend an Bedeutung gewon-
nen. Im Gegensatz zu Kobalt gestattet Rhodium die Reaktion bei niedrigen Drücken durchzuführen. Ferner bildet Rhodium als Katalysatorbestandteil
20 aus gradkettigen, endständigen Olefinen vorzugsweise n-Aldehyde und nur in untergeordnetem Maße iso-Aldehyde. Schließlich ist auch die Hydrierung der Olefine zu gesättigten Kohlenwasserstoffen deutlich niedriger als bei An-
wendungen von Kobalt-Katalysatoren.

25 Bei den in der Technik eingeführten Verfahren ist der Rhodium-Katalysator ein durch zusätzliche Liganden, insbesondere tertiäre organische Phosphine oder Phosphite modifiziertes Hydridorhodiumcarbonyl. Meist liegen die Li-
ganden im Überschuß vor, so daß das Katalysatorsystem aus Komplexver-
bindungen und freiem Liganden besteht, wobei das Katalysatorsystem in
30 dem organischen Reaktionsprodukt gelöst vorliegt. Der Einsatz der beschrie-
benen Rhodium-Katalysatoren ermöglicht es, die Hydroformylierungsreaktio-
nen bei Drücken unter 30 MPa durchzuführen.

Schwierigkeiten verursachen bei diesem, auch als homogen bezeichneten Verfahren jedoch die Abtrennung der Reaktionsprodukte und die Wiedergewinnung der im Reaktionsprodukt homogen gelösten Katalysatoren. Im allgemeinen destilliert man hierzu das Umsetzungsprodukt aus dem Reaktionsgemisch ab. In der Praxis kann dieser Weg wegen der thermischen Empfindlichkeit der gebildeten Aldehyde und Alkohole aber nur bei der Hydroformylierung niedriger Olefine, d.h. Olefine mit bis zu etwa 8 Kohlenstoffatomen im Molekül, beschritten werden. Außerdem hat sich gezeigt, daß die thermische Belastung des Destillationsgutes auch zu erheblichen Katalysatorverlusten durch Zersetzung der Rhodium-Komplexverbindungen führt.

Die geschilderten Mängel werden durch Anwendungen von Katalysatorlösungen vermieden, die in Wasser löslich sind, wie in DE-PS 2627354 beschrieben. Die Löslichkeit der Rhodium-Komplexverbindungen wird hierbei durch Verwendung sulfonierter Triarylphosphine als Komplexbestandteile erreicht. Die Abtrennung des Katalysators vom Reaktionsprodukt nach Beendigung der Umsetzung erfolgt bei dieser Verfahrensvariante einfach durch Phasentrennung der wäßrigen von der organischen Phase, d.h. ohne Destillation und damit ohne zusätzlichen thermischen Verfahrensschritt. Ein weiteres Merkmal dieser Arbeitsweise ist, daß mit hoher Selektivität aus geradketigen endständigen Olefinen n-Aldehyde und nur in ganz untergeordnetem Maß iso-Aldehyde gebildet werden. Als Komplexbestandteile wasserlöslicher Rhodium-Komplexverbindungen werden vorzugsweise sulfonierte, daneben auch, wie z.B. aus der DE-A1 31 35 127 bekannt ist, carboxylierte Triarylphosphine eingesetzt. Neben den einzähnigen Phosphinliganden haben auch mehrzähnige, wasserlösliche Phosphinliganden wie z.B. sulfoniertes oder carboxyliertes 2,2'-Bis(diphenylphosphinomethyl)-1,1'-binaphthyl in den letzten Jahren Anwendungen gefunden. Beschrieben werden diese zum Beispiel in EP-PS 571819.

Bei kontinuierlicher Arbeitsweise oder bei wiederholtem Einsatz derselben Katalysatorlösung nimmt im Laufe der Zeit die Aktivität des Katalysatorsystems ab und ebenso seine Fähigkeit, mit hoher Selektivität unverzweigte Aldehyde zu bilden. Dieser Aktivitäts- und Selektivitätsverlust hat verschiedene Gründe. Zu den Ursachen gehören Katalysatorgifte wie Eisencarbonyle, die sich durch Einwirkung von Synthesegas auf die Transportleitungen oder das Reaktormaterial bilden oder auch höhersiedende Kondensationsprodukte, die aus den Aldehyden entstehen. Aktivitäts- und selektivitätsmindernd wirkt auch die Abnahme des Verhältnisses von Phosphin zu Rhodium bei längerer Anwendung des Katalysatorsystems. Dies ist eine Folge von Abbau und Oxidationsprozessen, denen die sulfonierten oder carboxylierten Phosphine unterworfen sind. Im Verlauf dieser Reaktionen werden aus den sulfonierten Verbindungen z.B. Phosphinoxid, Phosphinsulfid, α -Hydroxybutyldisulfophenyl-phosphinoxid, disulfophosphinige Säure und Disulfophenylphosphinsäure, jeweils in Form ihrer Salze, gebildet.

Weder Phosphinoxid und Phosphinsulfid noch Salze der Disulfophenylphosphinsäure sind allein oder zusammen mit Rhodium wirksam. α -Hydroxybutyldisulfophenyl-phosphinoxid hat sogar einen stark desaktivierenden Einfluß auf das Katalysatorsystem. Das gleiche gilt auch für Clusterverbindungen des Rhodiums, die sich nach langen Reaktionszeiten aus der katalytisch wirksamen Rhodiumkomplexverbindung bilden können. Um die ursprüngliche Aktivität und Selektivität des Katalysatorsystems wiederzuerhalten, kann man die unwirksam gewordenen Katalysatorbestandteile, ohne sie aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen, bis zur Einstellung der Anfangskonzentration durch frische Rhodiumverbindungen und/oder frisches Phosphin ersetzen. Letzteres hat den Nachteil, daß die Salzfracht durch die Zufuhr von frischem Liganden erhöht wird, was zu einem schnelleren Überschreiten der Löslichkeitsgrenzen des Liganden bzw. dessen Abbauprodukten führt. Die Verkürzung des Lebenszyklus der Katalysatorlösung oder der Katalysatorstandzeit ist die Folge.

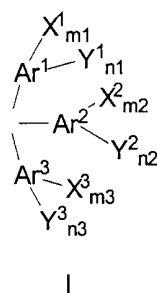
Schließlich sind als Umwandlungsprodukte auch noch sulfonierte bzw. carboxylierte Alkyl-arylphosphine zu erwähnen, die hemmend auf die Hydroformylierungsreaktion einwirken. Diese gemischten, aliphatischen –
5 aromatischen Phosphine bilden sich im Laufe der Umsetzung der Olefine mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff aus den sulfonierten bzw. carboxylierten Triarylphosphin durch Austausch von Arylresten gegen Alkylgruppen, wobei die Alkylgruppen sich von dem Olefin ableiten, das hydroformyliert wird. So entsteht z.B. bei der Reaktion von Propylen in Gegenwart sulfonierter oder
10 carboxylierter Triphenylphosphins disulfoniertes bzw. dicarboxyliertes n-Propyl-diphenyl-phosphin. Die gemischten, aliphatischen-aromatischen Phosphine ergeben mit Rhodium katalytisch inaktive Komplexverbindungen mit der Folge, daß Reaktionsgeschwindigkeit und Katalysatoraktivität deutlich abnehmen.

15 Aus EP-B1- 0 544 091 ist ein Verfahren zur Entfernung sulfonierter oder carboxylierter Alkyl-arylphosphine bekannt, bei dem der gebrauchten Katalysatorlösung (der sogenannte Altkontakt oder die sogenannte Altkontaktlösung) Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure oder ungesättigte
20 cyclische Verbindungen, die sich von Maleinsäureanhydrid ableiten lassen, zugesetzt werden. Durch die Maleinsäureanhydridzugabe läßt sich die Aktivität der Altkatalysatorlösung erheblich steigern. Das bekannte Verfahren ermöglicht jedoch nur die Regenerierung der Altkontaktlösung. Ob allerdings ein solcher Zusatz zu einer frisch angesetzten Katalysatorlösung (der sogenannten Frischkontaktlösung), die bisher noch nicht im Hydroformylierungsverfahren eingesetzt wurde, zu einer Verlängerung der Katalysatorstandzeit und damit zu einer Stabilisierung der Katalysatorsystems führt, wird in EP-B1-0 544 091 nicht offenbart.

30 Wenn im folgenden von einer Stabilisierung der Frischkontaktlösung gesprochen wird, so ist damit das Aufrechterhalten der ursprünglichen, an der Frischkontaktlösung beobachteten Aktivitäts-, Produktivitäts- und Selektiv-

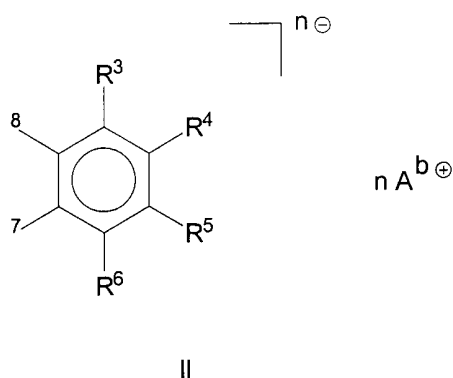
tätszahlen auch nach mehrfachem Wiedereinsatz der Kontaktlösung gemeint. Als Folge der Stabilisierung läßt sich die Standzeit der Kontaktlösung erheblich verlängern.

- 5 Es bestand daher die Aufgabe ein Hydroformylierungsverfahren bereitzustellen, in dem gebrauchte, reaktivierte wasserlöslichen Hydroformylierungskatalysatoren oder stabilisierte, frisch angesetzte wasserlösliche Hydroformylierungskatalysatoren eingesetzt werden, die sich durch eine verlängerte Katalysatorstandzeit auszeichnen. Der Einsatz von Katalysatorlösungen mit
- 10 einer verlängerten Standzeit bedeutet einen erheblichen wirtschaftlichen Vorteil, da die Anzahl der Katalysatorwechsel so wie die damit verbundene Aufarbeitung erschöpfter Katalysatorlösungen deutlich vermindert werden kann.
- 15 Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden durch Umsetzung olefinisch ungesättigter Verbindungen mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei einer Temperatur von 40 bis 200°C und einem Druck von 1 bis 50 MPa in Gegenwart wäßriger Hydroformylierungskatalysatorsysteme, die Rhodium und Arylphosphine der allgemeinen Formel I,
- 20



- 25 wobei Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 jeweils eine Phenyl- oder Naphthyl-gruppe, Y^1, Y^2, Y^3 jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen,

eine geradkettige oder verzweigte Alkoxygruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, ein Halogenatom, eine OH-, CN-, NO₂- oder NR¹R²-Gruppe, in der R¹ und R² jeweils für eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen stehen, bedeuten, X¹, X², X³ für einen Carboxylat- (-COO⁻) und/oder einen Sulfonat-(-SO₃⁻) Rest steht, m₁, m₂, m₃ gleiche oder verschiedene Zahlen von 0 bis 3 sind, wobei mindestens eine Zahl m₁, m₂, m₃ gleich oder größer als 1 ist, und n₁, n₂, n₃ gleiche oder verschiedene ganze Zahlen von 0 bis 5 sind, komplexgebunden und gegebenenfalls im Überschuß enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man der wäßrigen Lösung der Hydroformylierungskatalysatorsysteme Salze der allgemeinen Formel II zusetzt,



in der R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, ein Halogen, eine C₁-C₁₀ Alkylgruppe, eine C₆-C₂₀ Arylgruppe, eine C₆-C₂₀ Arylalkylgruppe, eine C₆-C₂₀-Alkylarylgruppe, eine annelierte Arylgruppe im Falle von zwei benachbarten Resten, eine Sulfonsäuregruppe, eine Carboxylatgruppe oder eine Phosphonigsäuregruppe stehen, a und b gleich 1 oder 2 sind, und A ein Element der 1. oder 2. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, das Ammoniumkation oder ein quatäres Ammoniumsalz der allgemeinen Formel NR⁹R¹⁰R¹¹R¹², worin R⁹, R¹⁰, R¹¹ und R¹² gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine C₁-C₁₀ Alkylgruppe, eine C₆-C₂₀ Arylgruppe, eine C₆-C₂₀ Arylalkylgruppe oder eine C₆-C₂₀ Alkylarylgruppe bedeuten, ist.

Bilden bei den Salzen der allgemeinen Formel II zwei benachbarte Reste R³,

R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 einen annelierten Ring, so leiten sich die bevorzugten Verbindungen von dem Naphthalin- oder Anthracen- oder Phenanthren-Gerüst ab.

- 5 Unter den Verbindungen der allgemeinen Formel II fallen beispielsweise
Benzolsulfonsäure-Natriumsalz
Benzolsulfonsäure-Kaliumsalz
Benzolsulfonsäure-Tetrabutylammoniumsalz
Benzolsulfonsäure-Ammoniumsalz
- 10 Benzol-1,2-disulfonsäure-Dinatriumsalz
Benzol-1,2-disulfonsäure-Dikaliumsalz
Benzol-1,3-disulfonsäure-Dinatriumsalz
Benzol-1,3-disulfonsäure-Dikaliumsalz
Benzolphosphonigsäure-Natriumsalz
- 15 Benzoessäure-Natriumsalz
Benzoessäure-Kaliumsalz
Benzoessäure-Ammoniumsalz
Tetrabutylammonium-p-toluolsulfonat
2-Naphthylamin-6,8-disulfonsäure-Kaliumsalz
- 20 1-Naphthylamin-4-sulfonsäure-Natriumsalz

- Überraschenderweise führt der Zusatz der Salze der allgemeinen Formel II zu einer gebrauchten, deaktivierten Altkatalysatorlösung zu einer deutlichen Wiederbelebung des Katalysatorsystems. Aktivität und Selektivität erlangen
- 25 durch die erfindungsgemäße Maßnahme vielfach ihre ursprünglichen Werte wieder. Besonders hervorzuheben ist, daß die Reaktivierung des Katalysators während seines Einsatzes erfolgen kann, so daß eine Abtrennung der Katalysatorlösung vom Reaktionsgemisch oder eine Unterbrechung der laufenden Synthese nicht erforderlich ist. Überdies verbleibt der Zusatz in der
- 30 wäßrigen Katalysator haltigen Phase und ist so vom Wertprodukt leicht abzutrennen. Dadurch unterscheidet sich die neue Arbeitsweise vorteilhaft von

der Hydroformylierung in homogener Phase unter Verwendung von Rhodium/Arylphosphin-Katalysatoren.

Es war auch nicht zu vermuten, daß sich durch den erfindungsgemäßem
5 Zusatz die Aktivitäts-, Produktivitäts- und Selektivitätszahlen bei Altkontaktlösungen wiederherstellen lassen und bei Frischkontaktlösungen sich über einen langen Zeitraum durch einen verlangsamten Ligandenabbau auf dem ursprünglichen hohen Niveau halten lassen.

10 Ein Verfahren zur Regenerierung gebrauchter wasserlöslicher Hydroformylierungskatalysatorsysteme und/oder zur Stabilisierung frischer wasserlöslicher Hydroformylierungskatalysatorsysteme unter Zusatz der Salze der allgemeinen Formel II sind Gegenstand einer am gleichen Tag eingereichten Patentanmeldung.

15 Es ist nicht erforderlich, daß die erfindungsgemäß zugeführten Salze der allgemeinen Formel II in Wasser leicht löslich sind. Es reicht aus, daß sie, wenn auch nur in geringer Menge, in die wäßrige Phase übergehen und in dem Maße, in dem sie verbraucht oder gebunden werden, wieder in die wäßrige
20 Phase übergehen. Vorzugsweise verwendet man jedoch Salze der allgemeinen Formel II, die im allgemeinen in Wasser leicht und in der organischen Phase schwer löslich sind. Ihr Zusatz wirkt sich daher auf das in der wäßrigen Phase vorliegende Hydroformylierungskatalysatorsystem positiv aus, während man gleichzeitig die Anreicherung dieser Salze in der organischen
25 Phase vermeidet.

Die dem wäßrigen Hydroformylierungskatalysatorsystem zugesetzten Salze der allgemeinen Formel II werden als 0,1 bis 40 Gew.-%ige wäßrige Lösung zudosiert. Vorzugsweise wird die Salzlösung der allgemeinen Formel II als 1
30 bis 10 Gew.-%ige Lösung eingesetzt. Nach Zugabe der wäßrigen Salzlösung zu der wäßrigen Lösung des Hydroformylierungskatalysatorsystems beträgt das Molverhältnis von dem zugesetzten Salz der allgemeinen Formel II zu

dem im Katalysatorsystem gelösten Arylphosphin der allgemeinen Formel I mindestens 0,01, im allgemeinen von 0,01 bis 100, vorzugsweise von 0,1 bis 10. Höhere Molverhältnisse bewirken im allgemeinen keine weitere Aktivitäts-, Produktivitäts- und Selektivitätssteigerung und erhöhen nur die Salzfracht im wäßrigen Katalysatorsystem, während bei einem zu kleinen Molverhältnis kein ausreichend positiver Effekt erzielt wird.

Die wäßrige Lösung der Salze der allgemeinen Formel II kann in einem Schritt zugegeben werden, sie kann aber auch über einen längeren Zeitraum zudosiert werden. Bevorzugt wird Benzolsulfonsäure-Natriumsalz, Benzolsulfonsäure-Tetrabutylammoniumsalz, Benzoessäure-Ammoniumsalz und Tetrabutylammonium-p-toluolsulfonat eingesetzt. Besonders bewährt hat sich der Zusatz einer wäßrigen Lösung von Benzolsulfonsäure-Natriumsalz.

Man kann auch wäßrige Lösungen von Mischungen der Salze der allgemeinen Formel II verwenden, im allgemeinen setzt man aber eine Lösung ein, die nur ein Salz der allgemeinen Formel II enthält.

Schließlich ist es auch möglich, die Salze der Verbindungen der allgemeinen Formel II als Feststoff auf einmal oder portionsweise zu der wäßrigen Katalysatorlösung hinzuzugeben, wenngleich diese Ausführungsform einen höheren Dosieraufwand erfordert und daher weniger bevorzugt ist.

Das Mischen von wäßriger Katalysatorphase mit der wäßrigen Salzlösung ist einfach durchzuführen. Temperatur und Druck sind für das Mischen nicht kritisch. Im allgemeinen wird bei Temperaturen von 0 bis 150°C gearbeitet, wobei Temperaturen von 100°C und mehr selbstverständlich die Anwendung erhöhten Drucks erfordern. Die wäßrige Salzlösung oder das feste Salz kann aber auch während der Hydroformylierungsreaktion in den Reaktor über den Katalysatorkreislauf zudosiert werden.

Durch den erfindungsgemäßen Zusatz des Salzes der allgemeinen Formel II läßt sich die Aktivität und Produktivität einer gebrauchten wäßrigen Hydroformylierungskatalysatorlösung deutlich erhöhen. Im allgemeinen beobachtet man Aktivitätssteigerungen und Produktivitätssteigerungen von bis zu 45 %, bezogen auf eine Altkatalysatorlösung, die nicht nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt wurde.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß bei der Zugabe der Salze der allgemeinen Formel II zu einer frisch bereiteten, wäßrigen Katalysatorlösung ein Stabilisierungseffekt eintritt, der zu einer deutlich verlängerten Standzeit der Katalysatorlösung führt. Die Abbaureaktionen des wasserlöslichen Liganden, die bei häufiger Rezirkulierung des wäßrigen Katalysatorsystems in dem Hydroformylierungsprozeß im verstärkten Maße beobachtet wird, kann durch den Zusatz der Salze der allgemeinen Formel II deutlich verlangsamt werden. Unter analogen Hydroformylierungsbedingungen ist daher der Aktivitätsverlust deutlich weniger stark ausgeprägt als bei einer Katalysatorlösung, der nicht eine wäßrige Lösung von Salzen der allgemeinen Formel II zugesetzt wurde. Dieser Effekt ist besonders stark ausgeprägt bei Tri(m-sulfophenyl)-phosphin als wasserlöslicher Ligand und Benzolsulfonsäure-natriumsalz als Zusatz.

Auch im Falle der Stabilisierung einer frischen Katalysatorlösung kann das Salz der allgemeinen Formel II als Feststoff oder vorzugsweise als wäßrige Lösung in einem Schritt zu der Katalysatorlösung hinzugegeben werden. Vorzugsweise wird man jedoch diese Lösung des Salzes der allgemeinen Formel II über einen längeren Zeitraum zudosieren. Zur Stabilisierung kann man auch wäßrige Lösungen einsetzen, die Mischungen der Salze der allgemeinen Formel II enthalten. Im allgemeinen verwendet man aber eine Lösung, die genau ein Salz der allgemeinen Formel II enthält.

30

Das erfindungsgemäße Hydroformylierungsverfahren wird unter Zusatz der Salze der allgemeinen Formel II in den oben beschriebenen Mengen durch-

geführt. Die olefinische 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 olefinische Verbindungen mit endständiger Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung.

Beispiele für α -olefinische Verbindungen (mit endständiger Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung) sind Alkene, Alkylalkanoate, Alkylalkylether und Alkenole, insbesondere solche mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen. Ohne Anspruch auf Vollständigkeit seien als α -olefinische Verbindungen Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Octadecen, 2-Äthyl-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.

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. Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich mit besonderem Erfolg bei der Hydroformylierung olefinischer Verbindungen mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen einsetzen.

25

Die Herstellung der Aldehyde erfolgt in Gegenwart einer wäßrigen Phase, die mindestens eine Rhodiumverbindung als Katalysator gelöst enthält. Dabei ist anzunehmen, daß sich in Gegenwart von Synthesegas aus dem wasserlöslichen Arylphosphin der allgemeinen Formel I und der eingesetzten Rhodiumverbindung unter den Bedingungen der Hydroformylierungsreaktion katalytisch wirksame Rhodium-Komplexverbindungen bilden, die Kohlen-

30

monoxid und das Arylphosphin der allgemeinen Formel I als Liganden enthalten und in der wäßrigen Phase gelöst vorliegen. Im allgemeinen enthält die wäßrige Katalysatorlösung einen Überschuß an den Arylphosphinen der allgemeinen Formel I, die ebenfalls als Gemische vorliegen können.

5

Ferner enthält die wäßrige Katalysatorlösung erfindungsgemäß ein oder mehrere Salze der allgemeinen Formel II, die entweder direkt der wäßrigen Katalysatorlösung zugesetzt werden oder aber auch erst während der Hydroformylierung zugesetzt werden.

10

Die organische Phase besteht im wesentlichen aus dem Einsatzolefin und/oder dem Reaktionsprodukt der Hydroformylierung, gegebenenfalls einem oder mehreren organischen Lösungsvermittlern sowie gegebenenfalls einem organischen Lösungsmittel. Bewährt haben sich kationische Lösungsvermittler der allgemeinen Formel $[A-N(R^{13}R^{14}R^{15})]^+E^-$, in der A für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 25 Kohlenstoffatomen steht, R^{13} , R^{14} , und R^{15} gleich oder verschieden sind und geradkettigen oder verzweigten Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten und E insbesondere für Sulfat, Tetrafluoroborat, Acetat, Methosulfat, Benzolsulfonat, Alkylbenzolsulfonat, Toluolsulfonat, Lactat oder Citrat steht.

20

Arbeitet man in Gegenwart eines Lösungsmittels, so verwendet man inerte aliphatische Verbindungen, wie Alkane, zum Beispiel C_5 - C_9 Alkane wie Cyclohexan und n-Pentan, oder aromatische Verbindungen, wie Toluol, Xylol Ethylbenzol, Mesitylen oder Chlorbenzol.

25

Das Volumenverhältnis von organischer Phase zu der wäßrigen Katalysatorlösung liegt im allgemeinen zwischen 5 : 1 und 1 : 5. Bevorzugt ist ein Bereich von 3 : 1 bis 1 : 2. Ein höherer Anteil der organischen Phase führt im allgemeinen zu einer Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit während man bei einem geringeren Anteil der organischen Phase einen höheren Rhodiumaustrag in die organische Phase beobachtet.

30

Rhodium gelangt entweder als Metall oder als Verbindung zum Einsatz. In metallischer Form verwendet man es entweder als feinverteilte Partikel oder in dünner Schicht auf einem Träger, wie Aktivkohle, Calciumcarbonat, Aluminiumsilikat, Tonerde niedergeschlagen. Als Rhodiumverbindungen eignen sich Salze aliphatischer Mono- und Polycarbonsäuren, wie Rhodium-2-ethylhexanoat, Rhodiumacetat, Rhodiumoxalat, Rhodiumpropionat oder Rhodiummalonat. Weiterhin können Rhodiumsalze anorganischer Wasserstoff- und Sauerstoffsäuren, wie Rhodiumnitrat oder Rhodiumsulfat, die verschiedenen Rhodiumoxide oder auch Rhodiumcarbonylverbindungen wie $\text{Rh}_3(\text{CO})_{12}$ oder $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ oder Komplexverbindungen des Rhodiums, z.B. Cyclooctadienyl-rhodiumverbindungen oder Rhodiumacetylacetonat, eingesetzt werden. Rhodiumhalogenverbindungen kommen wegen des korrosiven Verhaltens der Halogenidionen weniger in Betracht.

Bevorzugt werden Rhodiumoxid und insbesondere Rhodiumacetat und Rhodium-2-ethylhexanoat.

Die Rhodiumkonzentration beträgt 150 bis 800, vorzugsweise 200 bis 400, mg Rhodium, bezogen auf 1 Kilogramm wäßriger Katalysatorphase.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren liegt der Rhodiumaustrag aus der wäßrigen Phase in die organische Phase im allgemeinen unterhalb von 1 ppm, bezogen auf die organische Phase.

Der pH-Wert der wäßrigen Katalysatorlösung liegt im allgemeinen oberhalb von 3, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 8. Gegebenfalls ist der Einsatz einer wäßrigen Pufferlösung zur Einhaltung eines bestimmten pH-Wertes erforderlich. Als Pufferlösungen werden wäßrige Lösungen von Alkali- oder Erdalkalisalzen, wie zum Beispiel von Phosphaten, Hydrogenphosphaten, Carbonaten, Hydrogencarbonaten, Boraten, Acetaten eingesetzt.

Es hat sich bewährt Rhodium und die Arylphosphine der allgemeinen Formel I nicht in stöchiometrischem Verhältnis, also entsprechend der chemischen Zusammensetzung der Rhodium-Komplexverbindung zu verwenden, die sich im Laufe des Präformierungs- oder Hydroformylierungsschrittes bildet, sondern das Arylphosphin der allgemeinen Formel II im Überschuß einzusetzen. Dabei kann das Molverhältnis von Rhodium zu dem Arylphosphin der allgemeinen Formel I, auch ausgedrückt als das Verhältnis von Rhodium zu Phosphor (III), in weiten Grenzen variieren. Im allgemeinen verwendet man je mol Rhodium etwa 1 bis 5000 mol Phosphor (III). Bevorzugt wird ein Molverhältnis Phosphor (III) zu Rhodium von 1 bis 200 und insbesondere von 50 bis 150. Den eigentlichen Hydroformylierungskatalysator plus überschüssigem Arylphosphin der allgemeinen Formel I bezeichnet man auch als Katalysatorsystem.

Die Umsetzung der Olefine mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid (Synthesegas) erfolgt bei einem Druck von 1 bis 50, bevorzugt von 2 bis 20 und insbesondere 3 bis 8 MPa und bei einer Temperatur von 40 bis 200°C, insbesondere von 80 bis 150°C und besonders von 110 bis 130°C. Hohe Drücke fördern die Aktivität des Katalysatorsystems vermindern jedoch das Selektivitätsverhältnis von geradkettigem Aldehyd zu verzweigtem Aldehyd. Bei zu niedrigen Temperaturen ist die Reaktionsgeschwindigkeit unannehmbar langsam, wohingegen bei zu hohen Temperaturen die Katalysatorschädigung ein nicht akzeptables Ausmaß erreicht. Die optimalen Hydroformylierungsbedingungen, insbesondere die Rhodiumkonzentration, der Druck und die Temperatur hängen von der einzusetzenden olefinischen Verbindung ab. Reaktive Olefine, wie zum Beispiel Propylen, Buten-1, Penten-1, Hexen-1, Butadien-1,3, erfordern nur geringe Rhodiumkonzentrationen, niedrige Drücke und niedrige Temperaturen. Hingegen benötigt die Umsetzung reaktionsträger, olefinischer Verbindungen, zum Beispiel von Buten-2 und anderer Olefine mit innenständiger Doppelbindung, höhere Rhodiumkonzentrationen, Drücke und Temperaturen.

Der Katalysator kann dem Reaktionsgemisch auch präformiert zugesetzt werden. Dazu wird zunächst die wäßrige Rhodium, vorzugsweise als Rhodium-2-ethylhexanoat, die Arylphosphine der allgemeinen Formel I und die Salze der allgemeinen Formel II enthaltende Lösung mit Synthesegas bei
5 erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck über einen Zeitraum von 0,1-10 Stunden behandelt. Im allgemeinen entsprechen die Bedingungen der Präformierung denen der eigentlichen Hydroformylierung in Gegenwart der umzusetzenden olefinischen Verbindung, die sich an den Präformierungsschritt anschließt.

10

Die Zusammensetzung des Synthesegases, d.h. das Verhältnis von Kohlenmonoxid zu Wasserstoff kann in weiten Grenzen variiert werden. Im allgemeinen setzt man Synthesegas ein, in dem das Volumenverhältnis von Kohlenmonoxid zu Wasserstoff 1 : 1 beträgt oder von diesem Wert nur wenig
15 abweicht. Im allgemeinen verwendet man während der Präformierung und der Hydroformylierung Synthesegas gleicher Zusammensetzung.

Die Umsetzung kann sowohl absatzweise als auch kontinuierlich durchgeführt werden. Bei der diskontinuierlichen Fahrweise wird nach Abschluß der
20 Reaktion das Hydroformylierungsgemisch durch Druckentspannung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff befreit.

Nach beendeter Hydroformylierungsreaktion liegt eine flüssige organische, aldehydhaltige obere Phase und eine wäßrige Katalysator haltige untere
25 Phase vor, die durch einfache Phasentrennung voneinander getrennt werden können. Nach erfolgter Phasentrennung wird die wäßrige Katalysator haltige Phase, gegebenenfalls nach Zusatz des Salzes der allgemeinen Formel II, wieder in den Hydroformylierungsprozeß zurückgeschleust.

30 In den folgenden Beispielen wird die Erfindung näher erläutert, sie ist aber selbstverständlich nicht auf die beschriebenen Ausführungsformen beschränkt.

Experimenteller Teil

Zur Beschreibung der Wirksamkeit der jeweiligen Katalysatorlösungen wurden die nachstehenden definierten Größen „Aktivität“ und „Produktivität“ ermittelt

Aktivität: $\text{mol (n+i) Aldehyd / g-Atom Rhodium} \times \text{min}$

Produktivität: $\text{g (n+i) Aldehyd / cm}^3 \text{ Katalysatorlösung} \times \text{h}$

10

Beispiele 1 und 2

Einem mit Rührer ausgerüsteten 1l Edelstahlautoklav werden Propylen und ein aus gleichen Volumenteilen bestehendes CO/H₂-Gemisch in einer solchen Menge zugeleitet, daß 10 NI/h (1 Normliter ist gleich 1 Liter bei einem technischen Druck von 1 at und einer Temperatur von 20°C) Abgas aus dem Reaktor entnommen werden können. Gleichzeitig werden je Stunde 1500 ml wäßrige Katalysatorlösung im Kreis durch den Reaktor geführt. Die Hydroformylierungen wurden kontinuierlich über mehrere Tage durchgeführt.

Die übrigen Reaktionsparameter sind den Tabellen 1 und 2 zu entnehmen. Die Zugabe der Salze der allgemeinen Formel II erfolgte während der Hydroformylierung über den Katalysatorkreislauf. Als Gradmesser für die Zersetzung bei zum Teil deaktivierten Katalysatorlösungen werden in den Tabellen 1 und 2 die prozentualen Anteile vom α -Hydroxybutyldisulfophenylphosphin-oxid als typisches Abbauprodukt des Triphenylphosphin-trisulfonat-tri-Na-Salz (TPPTS) Liganden angegeben.

Beispiel 1: Hydroformylierung von Propylen in Gegenwart einer stark verbrauchten Katalysatorlösung nach Zugabe von Benzolsulfonsäure-Natrium-Salz (BSNS); das Molverhältnis P(III) zu BSNS in der wäßrigen Altkatalysatorlösung beträgt 0,4.

30

Tabelle 1: Hydroformylierung von Propylen in Gegenwart einer stark verbrauchten Katalysatorlösung unter Zugabe von BSNS

Versuchsdauer [h]	24	48	72	96	120
Temperatur [°C]	133	133	133	133	133
Druck [bar]	50	50	50	50	50
Rh-Gehalt [mg/kg]	280	278	275	272	270
P(III) Gehalt [mmol/kg]	150	144	151	151	148
P(III)/Rh [mol : mol]	55	53	56	57	56
C3-Einsatz [g/h]	150	150	150	150	150
α -Hydroxybutyldi-sulphophenylphosphin-oxid [%] ^a	14,2	14,1	14,8	14,5	14,3
BSNS [%] ^a	4,7	6,8	6,8	6,5	6,5
Erhöhung der BSNS-Konzentration [%], bezogen auf die Katalysatorlösung durch Zusatz von BSNS	-	2	-	-	-
Aktivität	11,16	16,49	15,57	15,33	16,29
Produktivität	0,160	0,234	0,219	0,211	0,210
Umsatz [%]	56	65	61	60	61
n/i-Verhältnis	91/9	92/8	92/8	92/8	92/8

5 a) mittels HPLC-Analyse bestimmt.

Beispiel 2: Hydroformylierung von Propylen in Gegenwart einer weniger stark verbrauchten Katalysatorlösung durch die Zugabe von Benzolsulfonsäure-Natrium-Salz (BSNS); das Molverhältnis P(III) zu BSNS in der wäßrigen Katalysatorlösung beträgt 0,45.

10

Tabelle 2: Hydroformylierung von Propylen in Gegenwart einer wenig verbrauchten Katalysatorlösung unter Zugabe von BSNS.

Versuchsdauer [h]	24	48	72	96
Temperatur [°C]	132	132	132	132
Druck [bar]	50	50	50	50
Rh-Gehalt [mg/kg]	275	271	271	271
P(III) Gehalt [mmol/kg]	147	143	143	140
P(III)/Rh [mol : mol]	55	54	54	53
C3-Einsatz [g/h]	150	150	150	150
α -Hydroxybutyldi-sulfophenylphosphin-oxid [%] ^a	12,2	12,1	12,8	12,5
BSNS [%] ^a	3,9	5,8	5,8	5,7
Erhöhung der BSNS-Konzentration [%], bezogen auf die Katalysatorlösung, durch Zusatz von BSNS	-	2	-	-
Aktivität	15,0	18,8	18,7	17,8
Produktivität	0,211	0,264	0,262	0,2250
Umsatz [%]	67	73	73	67
n/i-Verhältnis	91/9	92/8	92/8	92/8

5

a) mittels HPLC-Analyse bestimmt

Die geringere Erschöpfung der eingesetzten Altkatalysatorlösung kommt durch den geringeren Gehalt an α -Hydroxybutyldisulfophenylphosphin-oxid zum Ausdruck.

10

Wie die Tabellen 1 und 2 zeigen, führt die Erhöhung der BSNS-Konzentration um 2 % in der Katalysatorlösung durch die BSNS-Zugabe selbst bei einer stark verbrauchten Altkatalystorlösung zu einer deutlichen Aktivitäts- und Produktivitätssteigerung bezüglich der Butyraldehydbildung, die auch nach mehrfachem Wiedereinsatz auf einem hohen Niveau verbleiben. Ebenfalls nimmt der Gehalt des Abbauproduktes α -Hydroxybutyldisulfophenyl-phosphinoxid trotz häufigem Wiedereinsatz in der Hydroformylierungsreaktion nicht zu.

10

Beispiel 3: Hydroformylierung von Propylen in Gegenwart einer Frischkatalysatorlösung nach Zusatz von p-Toluolsulfonsäure-tetrabutylammonium-Salz (TSTBS); das Molverhältnis P(III) zu TSTBS in der wäßrigen Katalysatorlösung beträgt 5,5.

15

Einem mit Rührer ausgerüsteten 0,2l Edelstahlautoklav werden Propylen und ein aus gleichen Volumenteilen bestehendes CO/H₂-Gemisch in einer solchen Menge zugeleitet, daß 10 NI/h Abgas aus dem Reaktor entnommen werden können. Gleichzeitig werden je Stunde 300 ml wäßrige Katalysatorlösung im Kreis durch den Reaktor geführt. Die Hydroformylierungen wurden halbkontinuierlich über 8 Stunden durchgeführt. Die übrigen Reaktionsparameter sind in der Tabelle 3 zu entnehmen.

20

Tabelle 3: Hydroformylierung von Propylen in Gegenwart einer Frischkatalysatorlösung nach Zugabe von TSTBS.

25

Versuchsdauer [h]	8	8
Temperatur [°C]	122	122
Druck [bar]	50	50
Rh-Gehalt [mg/kg]	260	260
P(III) Gehalt [mmol/kg]	263	255
P(III)/Rh [mol : mol]	104	105
C3-Einsatz [g/h]	40	40
α -Hydroxybutyldi-sulfo-phenylphosphin-oxid [%] ^a	0,39	0,40
Einstellen der TSTBS-Konzentration [%], bezogen auf die Katalysatorlösung, durch Zusatz von TSTBS	-	2
Aktivität	15,08	20,57
Produktivität	0,213	0,242
Umsatz [%]	37	45
n/i-Verhältnis	93/7	93/7

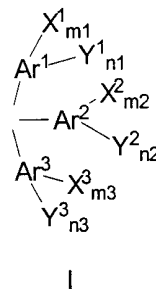
a) mittels HPLC-Analyse bestimmt

- 5 Wie aus der obigen Tabelle 3 ersichtlich, führt der Zusatz von TSTBS ebenfalls zu einer deutlichen Aktivitäts- und Produktivitätssteigerung hinsichtlich der Butyraldehydbildung selbst bei einer Frischkontaktlösung.

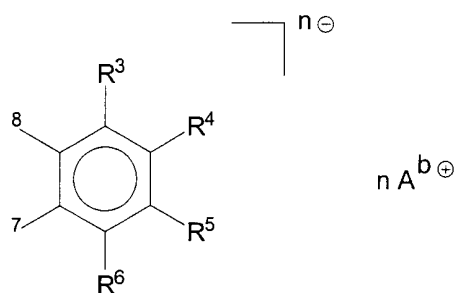
Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung von Aldehyden durch Umsetzung olefinisch ungesättigter Verbindungen mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei einer Temperatur von 40 bis 200°C und einem Druck von 1 bis 50 MPa in Gegenwart wäßriger Hydroformylierungskatalysatorsysteme, die Rhodium und Arylphosphine der allgemeinen Formel I ,



- wobei Ar¹, Ar², Ar³ jeweils eine Phenyl- oder Naphthyl-gruppe, Y¹, Y², Y³ jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, eine geradkettige oder verzweigte Alkoxygruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, ein Halogenatom, eine OH-, CN-, NO₂- oder NR¹R²-Gruppe, in der R¹ und R² jeweils für eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen stehen, bedeuten, X¹, X², X³ für einen Carboxylat- (-COO⁻) und/oder einen Sulfonat-(-SO₃⁻) Rest steht, m₁, m₂, m₃ gleiche oder verschiedene Zahlen von 0 bis 3 sind, wobei mindestens eine Zahl m₁, m₂, m₃ gleich oder größer als 1 ist, und n₁, n₂, n₃ gleiche oder verschiedene ganze Zahlen von 0 bis 5 sind, komplexgebunden und gegebenenfalls im Überschuß enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man der wäßrigen Lösung der Hydroformylierungskatalysatorsysteme Salze der allgemeinen Formel II zusetzt,



II

in der R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, ein Halogen, eine C_1 - C_{10} Alkylgruppe, eine C_6 - C_{20} Arylgruppe, eine C_6 -
 5 C_{20} Arylalkylgruppe, eine C_6 - C_{20} -Alkylarylgruppe, eine annelierte Arylgruppe im Falle von zwei benachbarten Resten, eine Sulfonsäuregruppe, eine Carboxylatgruppe oder eine Phosphonigsäuregruppe stehen, a und b gleich 1 oder 2 sind, und A ein Element der 1. oder 2. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, das Ammoniumkation oder ein quatäres Ammoniumsalz der allgemeinen Formel $NR^9R^{10}R^{11}R^{12}$, worin R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} gleich
 10 oder verschieden sind und Wasserstoff, eine C_1 - C_{10} Alkylgruppe, eine C_6 - C_{20} Arylgruppe, eine C_6 - C_{20} Arylalkylgruppe oder eine C_6 - C_{20} Alkylarylgruppe bedeuten, ist.

15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man je mol des Arylphosphins der allgemeinen Formel I mindestens 0,01 mol des Salzes der allgemeinen Formel II zusetzt.

20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man je mol des Arylphosphins der allgemeinen Formel I von 0,01 bis 100 mol, vorzugsweise 0,1 bis 10 mol des Salzes der allgemeinen Formel II zusetzt.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Salz der allgemeinen Formel II

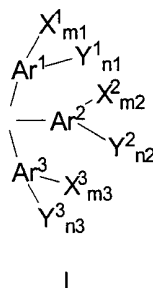
- Benzolsulfonsäure-Natriumsalz, Benzolsulfonsäure-Kaliumsalz, Benzolsulfonsäure-Tetrabutylammoniumsalz, Benzolsulfonsäure-Ammoniumsalz, Benzol-1,2-disulfonsäure-Dinatriumsalz, Benzol-1,2-disulfonsäure-Dikaliumsalz, Benzol-1,3-disulfonsäure-Dinatriumsalz, Benzol-1,3-disulfonsäure-Dikaliumsalz, Benzolphosphonigsäure-Natriumsalz, Benzoesäure-Natriumsalz, Benzoesäure-Kaliumsalz, Benzoesäure-Ammoniumsalz, Tetrabutylammonium-p-toluolsulfonat, 2-Naphthylamin-6,8-disulfonsäure-Kaliumsalz oder 1-Naphthylamin-4-sulfonsäure-Natriumsalz zusetzt.
- 5
- 10 5. Verfahren nach einen oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz der allgemeinen Formel II als wäßrige Lösung der wäßrigen Lösung des Hydroformylierungskatalysatorsystems zugesetzt wird.
- 15 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung die Salze der allgemeinen Formel II in einer Konzentration von 0,1 bis 40 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10%, gelöst enthält.
- 20 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Rhodium in einer Konzentration von 150 bis 800 mg, vorzugsweise 200 bis 400 mg, bezogen auf 1 Kilogramm wäßrige Katalysatorlösung, eingesetzt wird.
- 25 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Arylphosphinen der allgemeinen Formel I zu Rhodium 1 bis 5000, vorzugsweise 1 bis 200 und insbesondere 50 bis 150 beträgt.
- 30 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroformylierung bei Drücken von 2 bis 20, insbesondere von 3 bis 8 MPa erfolgt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroformylierung bei Temperaturen von 80 bis 150°C, insbesondere von 110 bis 130°C erfolgt.

5 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß olefinisch ungesättigte Verbindungen mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11 dadurch gekennzeichnet, daß nach der Hydroformylierung die Abtrennung der wäßrigen Lösung des Hydroformylierungskatalysatorsystems durch Phasentrennung erfolgt.

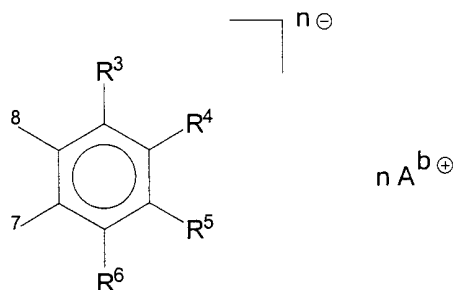
13. Katalysatorsystem enthaltend Rhodium und Arylphosphine der allgemeinen Formel I ,



15

wobei Ar¹, Ar², Ar³ jeweils eine Phenyl- oder Naphthyl-gruppe, Y¹, Y², Y³ jeweils eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, eine geradkettige oder verzweigte Alkoxygruppe mit 1 bis 8 C-Atomen, ein Halogenatom, eine OH-, CN-, NO₂- oder NR¹R²-Gruppe, in der R¹ und R² jeweils für eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen stehen, bedeuten, X¹, X², X³ für einen Carboxylat- (-COO⁻) und/oder einen Sulfonat-(-SO₃⁻) Rest steht, m₁, m₂, m₃ gleiche oder verschiedene Zahlen von 0 bis 3 sind, wobei mindestens eine Zahl m₁, m₂, m₃ gleich oder größer als 1 ist, und n₁, n₂, n₃ gleiche oder verschiedene ganze Zahlen von 0 bis 5 sind, in komplexer Form und gegebenenfalls im Überschuß, dadurch

gekennzeichnet, daß das Katalysatorsystem zusätzlich Salze der allgemeinen Formel II enthält



II

- 5 in der R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, ein Halogen, eine C_1 - C_{10} Alkylgruppe, eine C_6 - C_{20} Arylgruppe, eine C_6 - C_{20} Arylalkylgruppe, eine C_6 - C_{20} -Alkylarylgruppe, eine annelierte Arylgruppe im Falle von zwei benachbarten Resten, eine Sulfonsäuregruppe, eine Carboxylatgruppe oder eine Phosphonigsäuregruppe stehen, a und b gleich
- 10 1 oder 2 sind, und A ein Element der 1. oder 2. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, das Ammoniumkation oder ein quateräres Ammoniumsalz der allgemeinen Formel $NR^9R^{10}R^{11}R^{12}$, worin R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine C_1 - C_{10} Alkylgruppe, eine C_6 - C_{20} Arylgruppe, eine C_6 - C_{20} Arylalkylgruppe oder eine C_6 - C_{20} Alkylarylgruppe
- 15 bedeuten, ist.