(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 25 419 T2** 2007.10.04

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 360 002 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 25 419.8**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US01/08181**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 916 655.2**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/068252**
(86) PCT-Anmeldetag: **14.03.2001**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **20.09.2001**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **12.11.2003**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **20.12.2006**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.10.2007**

(51) Int Cl.[8]: ***B01J 31/00*** (2006.01)

(30) Unionspriorität:
526638 **15.03.2000** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR

(73) Patentinhaber:
Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corp., Danbury, Conn., US

(74) Vertreter:
Fleischer, Godemeyer, Kierdorf & Partner, Patentanwälte, 51429 Bergisch Gladbach

(72) Erfinder:
ARGYROPOULOS, Nicholas, John, Scott Depot, WV 25560, US; KANEL, Scott, Jeffrey, Hurricane, WV 25526, US; TULCHINSKY, Leo, Michael, Charleston, WV 25314, US; MILLER, James, David, Charleston, WV 25314, US; MORRISON, Lee, Donald, Hurricane, WV 25526, US; FOLEY, Paul, Midland, Michigan 49642, US; BRYANT, Robert, David, South Charleston, WV 25309-2419, US

(54) Bezeichnung: **VERBESSERTE, DURCH METALL-LIGAND KOMPLEX KATALYSIERTE VERFAHREN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Kurze Zusammenfassung der Erfindung

Technisches Gebiet

[0001] Diese Erfindung bezieht sich auf verbesserte mit Metall-Organophosphorligand-Komplex katalysierte Verfahren. Spezieller bezieht sich diese Erfindung auf mit Metall-Organophosphorligand-Komplex katalysierte Verfahren, in welchen das gewünschte Produkt zusammen mit irgendwelchen Organophosphorligandzersetzungsprodukten und Reaktionsnebenprodukten selektiv extrahiert und von der Reaktionsproduktflüssigkeit durch Phasentrennung abgetrennt werden kann.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Es ist in der Technik bekannt, dass verschiedene Produkte hergestellt werden können, indem ein oder mehrere Reaktanten in Gegenwart eines Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysators umgesetzt werden. Stabilisierung des Katalysators und des Organophosphorliganden bleibt jedoch ein wesentliches Interesse in der Technik. Offensichtlich ist Katalysatorstabilität ein Kernpunkt beim Einsatz eines jeden Katalysators. Verlust von Katalysator oder katalytischer Aktivität infolge von unerwünschten Reaktionen der sehr teuren Metallkatalysatoren kann für die Herstellung des gewünschten Produkts nachteilig sein. Des weiteren erhöhen sich offensichtlich die Herstellungskosten des Produktes, wenn die Produktivität des Katalysators abnimmt.

[0003] Zum Beispiel ist eine Ursache der Organophosphorligandzersetzung und Katalysatordeaktivierung von mit Metall-Organophosphorligand-Komplex katalysierten Hydroformylierungsverfahren teilweise in den Verdampferbedingungen begründet, die während z. B. der Verdampfung, die bei der Abtrennung und Gewinnung des Aldehydproduktes aus der Reaktionsproduktmischung eingesetzt wird, vorliegen. Wenn ein Verdampfer verwendet wird, um die Abtrennung des Aldehydproduktes aus dem Verfahren zu erleichtern, wird eine raue Umgebung mit einer hohen Temperatur und einem niedrigeren Kohlenmonoxidpartialdruck als er während der Hydroformulierung eingesetzt wird erzeugt und es wurde herausgefunden, dass, wenn ein aktivierter Organophosphor-Rhodium-Katalysator unter solche Verdampferbedingungen gesetzt wird, er mit der Zeit mit einer erhöhten Geschwindigkeit deaktivieren wird. Es wird ferner geglaubt, dass diese Deaktivierung wahrscheinlich durch die Bildung einer inaktiven oder weniger aktiven Rhodiumspezies bewirkt wird. Dies ist insbesondere ersichtlich, wenn der Kohlenmonoxidpartialdruck sehr niedrig oder nicht vorhanden ist. Es wurde auch beobachtet, dass das Rhodium bei ausgedehntem Aussetzen an solche Verdampferbedingungen empfindlich für Ausfällung wird.

[0004] Es wird zum Beispiel theoretisiert, dass unter rauen Bedingungen, wie sie etwa in einem Verdampfer vorliegen, der aktive Katalysator, von dem man glaubt, dass er unter Hydroformylierungsbedingungen einen Komplex aus Rhodium, Organophosphorligand, Kohlenmonoxid und Wasserstoff enthält, zumindest etwas von seinem koordinierten Kohlenmonoxid verliert und dabei einen Weg für die Bildung eines solchen katalytisch inaktiven oder weniger aktiven Rhodiums frei macht. Demgemäß wäre ein erfolgreiches Verfahren, um solche Zersetzung des Organophosphorliganden und Deaktivierung des Katalysators, wie sie unter rauen Abtrennungsbedingungen in einem Verdampfer auftreten, zu verhindern und/oder zu verringern, in der Technik sehr erwünscht.

[0005] Organophosphorligandzersetzung und Katalysatordeaktivierung von mit Metall-Organophosphorligand-Komplex katalysierten Hydroformulierungsverfahren können unter anderen Prozessbedingungen als die Verdampferbedingungen auftreten. Die Ausbildung von Organophosphorligandzersetzungsprodukten ebenso wie Reaktionsnebenprodukten in der Reaktionsproduktflüssigkeit kann einen schädlichen Einfluss auf das Verfahren haben, z. B. nimmt die Katalysatoreffizienz, der Umsatz von Ausgangsmaterial und die Produktselektivität ab.

[0006] In U.S. Patent Nr. 5,648,554 ist ein Verfahren zur Hydroformylierung beschrieben, worin der Komplex und die Nebenprodukte unter Verwendung eines polaren Lösungsmittel, gefolgt von Phasentrennung, getrennt werden.

[0007] Demgemäß wäre ein erfolgreiches Verfahren, um solche Ausbildungen von Organophosphorligandzersetzungsprodukten und Reaktionsnebenprodukten in der Reaktionsproduktflüssigkeit zu verhindern und/oder zu verringern, in der Technik sehr erwünscht.

Offenbarung der Erfindung

[0008] Es wurde nun entdeckt, dass in mit Metall-Organophosphorligand-Komplex katalysierten Verfahren das gewünschte Produkt zusammen mit irgendwelchen Organophosphorligandzersetzungsprodukten und Reaktionsnebenprodukten selektiv extrahiert und von der Reaktionsproduktflüssigkeit durch Phasentrennung abgetrennt werden kann. Mit der Durchführung dieser Erfindung ist es nun möglich, das gewünschte Produkt zusammen mit irgendwelchen Organophosphorligandzersetzungsprodukten und Reaktionsnebenprodukten von der Reaktionsproduktflüssigkeit ohne die Notwendigkeit, Verdampfungsabtrennung und die rauen Bedingungen, die damit verbunden sind, einzusetzen, abzutrennen. Diese Erfindung stellt ein sehr günstiges Trennverfahren bereit, das Zersetzung des Organophosphorliganden und Deaktivierung des Katalysators, wie sie unter rauen Bedingungen bei Verdampfungstrennung auftreten, verhindert und/oder vermindert. Diese Erfindung stellt auch ein sehr günstiges Trennverfahren bereit, das die Ausbildung von Organophosphorligandzersetzungsprodukten und Reaktionsnebenprodukten in der Reaktionsproduktflüssigkeit verhindert und/oder vermindert.

[0009] Diese Erfindung bezieht sich zum Teil auf ein Verfahren zur Abtrennung eines oder mehrerer Organophosphorligandzersetzungsprodukte, eines oder mehrerer Reaktionsnebenprodukte und eines oder mehrerer Produkte, wobei diese Produkte einen oder mehrere Formylester und/oder Derivate davon enthalten, aus einer Reaktionsproduktflüssigkeit, die einen oder mehrere nicht umgesetzte ungesättigte Reaktanten, wobei diese Reaktanten einen oder mehrere ungesättigte Ester und/oder Derivate davon enthalten, einen Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysator, optional freien Organophosphorliganden, dieses eine oder diese mehreren Organophosphorligandzersetzungsprodukte, dieses eine oder diese mehreren Reaktionsnebenprodukte, dieses eine oder diese mehreren Produkte, ein polares Lösungsmittel und ein unpolares Lösungsmittel enthält, wobei dieses Verfahren umfasst: (1) Mischen dieser Reaktionsproduktflüssigkeit, um durch Phasentrennung eine polare Phase, die diesen einen oder diese mehreren nicht umgesetzten ungesättigten Reaktanten, diesen Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysator, diesen optionalen freien Organophosphorliganden und dieses polare Lösungsmittel enthält, und eine unpolare Phase, die dieses eine oder diese mehreren Organophosphorligandzersetzungsprodukte, dieses eine oder diese mehreren Reaktionsnebenprodukte, dieses eine oder diese mehreren Produkte und dieses unpolare Lösungsmittel enthält, zu erhalten, und (2) Gewinnen dieser unpolaren Phase aus dieser polaren Phase, wobei (i) die Selektivität der polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf das eine oder die mehreren Produkte durch das folgende Verteilungskoeffizientenverhältnis Ef1 ausgedrückt wird:

$$Ef1 = \frac{\text{Verteilungskoeffizient Kp1 des Organophosphorliganden}}{\text{Verteilungskoeffizient Kp2 des einen oder der mehreren Produkte}},$$

in welchem dieser Verteilungskoeffizient Kp1 das Verhältnis der Konzentration des Organophosphorliganden in der polaren Phase nach Extraktion zu der Konzentration des Organophosphorliganden in der unpolaren Phase nach Extraktion ist, dieser Verteilungskoeffizient Kp2 das Verhältnis der Konzentration der Produkte in der polaren Phase nach Extraktion zu der Konzentration der Produkte in der unpolaren Phase nach Extraktion ist und dieses Ef1 einen Wert von größer als etwa 2,5 hat, (ii) die Selektivität der polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf das eine oder die mehreren Organophosphorligandzersetzungsprodukte durch das folgende Verteilungskoeffizientenverhältnis Ef2 ausgedrückt wird:

$$Ef2 = \frac{\text{Verteilungskoeffizient Kp1 des Organophosphorliganden}}{\text{Verteilungskoeffizient Kp3 des einen oder der mehreren Organophosphorligandzersetzungsprodukte}},$$

in welchem dieser Verteilungskoeffizient Kp1 wie oben definiert ist, dieser Verteilungskoeffizient Kp3 das Verhältnis der Konzentration der Organophosphorligandzersetzungsprodukte in der polaren Phase nach Extraktion zu der Konzentration der Organophosphorligandzersetzungsprodukte in der unpolaren Phase nach Extraktion ist und dieses Ef2 einen Wert von größer als etwa 2,5 hat, und (iii) die Selektivität der polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf das eine oder die mehreren Reaktionsnebenprodukte durch das

folgende Verteilungskoeffizientenverhältnis Ef3 ausgedrückt wird:

$$Ef3 = \frac{\text{Verteilungskoeffizient Kp1 des Organophosphorliganden}}{\text{Verteilungskoeffizient Kp4 des einen oder der mehreren Reaktionsnebenprodukte}},$$

in welchem dieser Verteilungskoeffizient Kp1 wie oben definiert ist, dieser Verteilungskoeffizient Kp4 das Verhältnis der Konzentration der Reaktionsnebenprodukte in der polaren Phase nach Extraktion zu der Konzentration der Reaktionsnebenprodukte in der unpolaren Phase nach Extraktion ist und dieses Ef3 einen Wert von größer als etwa 2,5 hat.

[0010] Diese Erfindung bezieht sich auch zum Teil auf ein Verfahren zur Abtrennung eines oder mehrerer Organophosphorligandzersetzungsprodukte, eines oder mehrerer Reaktionsnebenprodukte und eines oder mehrerer Produkte, wobei diese Produkte einen oder mehrere Formylester und/oder Derivate davon enthalten, aus einer Reaktionsproduktflüssigkeit, die einen oder mehrere nicht umgesetzte ungesättigte Reaktanten, wobei diese ungesättigten Reaktanten einen oder mehrere ungesättigte Ester und/oder Derivate davon enthalten, einen Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysator, optional freien Organophosphorliganden, dieses eine oder diese mehreren Organophosphorligandzersetzungsprodukte, dieses eine oder diese mehreren Reaktionsnebenprodukte, dieses eine oder diese mehreren Produkte und ein polares Lösungsmittel enthält, wobei dieses Verfahren umfasst: (1) Mischen dieser Reaktionsproduktflüssigkeit mit einem unpolaren Lösungsmittel, um durch Phasentrennung eine polare Phase, die diesen einen oder diese mehreren nicht umgesetzten ungesättigten Reaktanten, diesen Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysator, diesen optionalen freien Organophosphorliganden und dieses erste polare Lösungsmittel enthält, und eine unpolare Phase, die dieses eine oder diese mehreren Organophosphorligandzersetzungsprodukte, dieses eine oder diese mehreren Reaktionsnebenprodukte, dieses eine oder diese mehreren Produkte und dieses unpolare Lösungsmittel enthält, zu erhalten, und (2) Gewinnen dieser unpolaren Phase aus dieser polaren Phase, wobei (i) die Selektivität der polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf das eine oder die mehreren Produkte durch das oben definierte Verteilungskoeffizientenverhältnis Ef1 ausgedrückt wird, das einen Wert von größer als etwa 2,5 hat, (ii) die Selektivität der polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf das eine oder die mehreren Organophosphorligandzersetzungsprodukte durch das oben definierte Verteilungskoeffizientenverhältnis Ef2 ausgedrückt wird, das einen Wert von größer als etwa 2,5 hat, und (iii) die Selektivität der polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf das eine oder die mehreren Reaktionsnebenprodukte durch das oben definierte Verteilungskoeffizientenverhältnis Ef3 ausgedrückt wird, das einen Wert von größer als etwa 2,5 hat.

[0011] Diese Erfindung bezieht sich ferner zum Teil auf ein Verfahren zur Herstellung eines oder mehrerer Produkte, wobei diese Produkte einen oder mehrere Formylester und/oder Derivate davon enthalten, umfassend: (1) Umsetzen eines oder mehrerer ungesättigten Reaktanten, wobei dieses ungesättigten Reaktanten einen oder mehrere ungesättigte Ester und/oder Derivate davon enthalten, in Gegenwart von einem Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysator, optional freiem Organophosphorliganden, einem polaren Lösungsmittel und einem unpolaren Lösungsmittel, um eine mehrphasige Reaktionsproduktflüssigkeit zu bilden, und (2) Trennen dieser mehrphasigen Reaktionsproduktflüssigkeit, um mindestens eine polare Phase, die einen oder mehrere nicht umgesetzte ungesättigte Reaktanten, diesen Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysator, diesen optionalen freien Organophosphorliganden und dieses polare Lösungsmittel enthält, und mindestens eine unpolare Phase, die ein oder mehrere Organophosphorligandzersetzungsprodukte, ein oder mehrere Reaktionsnebenprodukte, dieses eine oder diese mehreren Produkte und dieses unpolare Lösungsmittel enthält, zu erhalten, wobei (i) die Selektivität der mindestens einen polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf das eine oder die mehreren Produkte durch das oben definierte Verteilungskoeffizientenverhältnis Ef1 ausgedrückt wird, das einen Wert von größer als etwa 2,5 hat, (ii) die Selektivität der mindestens einen polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf das eine oder die mehreren Organophosphorligandzersetzungsprodukte durch das oben definierte Verteilungskoeffizientenverhältnis Ef2 ausgedrückt wird, das einen Wert von größer als etwa 2,5 hat, und (iii) die Selektivität der mindestens einen polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf das eine oder die mehreren Reaktionsnebenprodukte durch das oben definierte Verteilungskoeffizientenverhältnis Ef3 ausgedrückt wird, das einen Wert von größer als etwa 2,5 hat.

[0012] Diese Erfindung bezieht sich auch noch ferner zum Teil auf ein Verfahren zur Herstellung eines oder mehrerer Produkte, wobei diese Produkte einen oder mehrere Formylester und/oder Derivate davon enthalten, umfassend: (1) Umsetzen eines oder mehrerer ungesättigten Reaktanten, wobei dieses ungesättigten Reaktanten einen oder mehrere ungesättigte Ester und/oder Derivate davon enthalten, in Gegenwart von einem Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysator, optional freiem Organophosphorliganden und einem polaren Lösungsmittel, um eine Reaktionsproduktflüssigkeit zu bilden, (2) Mischen dieser Reaktionsproduktflüssigkeit mit einem unpolaren Lösungsmittel, um eine mehrphasige Reaktionsproduktflüssigkeit zu bilden, und (3) Trennen dieser mehrphasigen Reaktionsproduktflüssigkeit, um mindestens eine polare Phase, die einen oder mehrere nicht umgesetzte ungesättigte Reaktanten, diesen Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysator, diesen optionalen freien Organophosphorliganden und dieses polare Lösungsmittel enthält, und mindestens eine unpolare Phase, die ein oder mehrere Organophosphorligandzersetzungsprodukte, ein oder mehrere Reaktionsnebenprodukte, dieses eine oder diese mehreren Produkte und dieses unpolare Lösungsmittel enthält, zu erhalten, wobei (i) die Selektivität der mindestens einen polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf das eine oder die mehreren Produkte durch das oben definierte Verteilungskoeffizientenverhältnis Ef1 ausgedrückt wird, das einen Wert von größer als etwa 2,5 hat, (ii) die Selektivität der mindestens einen polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf das eine oder die mehreren Organophosphorligandzersetzungsprodukte durch das oben definierte Verteilungskoeffizientenverhältnis Ef2 ausgedrückt wird, das einen Wert von größer als etwa 2,5 hat, und (iii) die Selektivität der mindestens einen polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf das eine oder die mehreren Reaktionsnebenprodukte durch das oben definierte Verteilungskoeffizientenverhältnis Ef3 ausgedrückt wird, das einen Wert von größer als etwa 2,5 hat.

[0013] Diese Erfindung bezieht sich zum Teil auf ein Verfahren zur Abtrennung eines oder mehrerer Organophosphorligandzersetzungsprodukte, eines oder mehrerer Reaktionsnebenprodukte und eines oder mehrerer Produkte, wobei diese Produkte einen oder mehrere Formylester und/oder Derivate davon enthalten, aus einer Reaktionsproduktflüssigkeit, die einen oder mehrere nicht umgesetzte ungesättigte Reaktanten, wobei dieses ungesättigten Reaktanten einen oder mehrere ungesättigte Ester und/oder Derivate davon enthalten, einen Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysator, optional freien Organophosphorliganden, dieses eine oder diese mehreren Organophosphorligandzersetzungsprodukte, dieses eine oder diese mehreren Reaktionsnebenprodukte, dieses eine oder diese mehreren Produkte, ein erstes polares Lösungsmittel und ein zweites polare Lösungsmittel enthält, wobei dieses Verfahren umfasst: (1) Mischen dieser Reaktionsproduktflüssigkeit, um durch Phasentrennung eine polare Phase, die diesen einen oder diese mehreren nicht umgesetzten ungesättigten Reaktanten, diesen Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysator, diesen optionalen freien Organophosphorliganden, dieses erste polare Lösungsmittel und dieses zweite polare Lösungsmittel enthält, und eine unpolare Phase, die dieses eine oder diese mehreren Organophosphorligandzersetzungsprodukte, dieses eine oder diese mehreren Reaktionsnebenprodukte und dieses eine oder diese mehreren Produkte enthält, zu erhalten, und (2) Gewinnen dieser unpolaren Phase aus dieser polaren Phase, wobei (i) die Selektivität der polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf das eine oder die mehreren Produkte durch das oben definierte Verteilungskoeffizientenverhältnis Ef1 ausgedrückt wird, das einen Wert von größer als etwa 2,5 hat, (ii) die Selektivität der polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf das eine oder die mehreren Organophosphorligandzersetzungsprodukte durch das oben definierte Verteilungskoeffizientenverhältnis Ef2 ausgedrückt wird, das einen Wert von größer als etwa 2,5 hat, und (iii) die Selektivität der polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf das eine oder die mehreren Reaktionsnebenprodukte durch das oben definierte Verteilungskoeffizientenverhältnis Ef3 ausgedrückt wird, das einen Wert von größer als etwa 2,5 hat.

[0014] Diese Erfindung bezieht sich auch zum Teil auf ein Verfahren zur Abtrennung eines oder mehrerer Organophosphorligandzersetzungsprodukte, eines oder mehrerer Reaktionsnebenprodukte und eines oder mehrerer Produkte, wobei diese Produkte einen oder mehrere Formylester und/oder Derivate davon enthalten, aus einer kontinuierlich erzeugten Reaktionsproduktflüssigkeit, die einen oder mehrere nicht umgesetzte ungesättigte Reaktanten, wobei dieses ungesättigten Reaktanten einen oder mehrere ungesättigte Ester und/oder Derivate davon enthalten, einen Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysator, optional freien Organophosphorliganden, dieses eine oder diese mehreren Organophosphorligandzersetzungsprodukte, dieses eine oder diese mehreren Reaktionsnebenprodukte, dieses eine oder diese mehreren Produkte und ein erstes polares Lösungsmittel enthält, wobei dieses Verfahren umfasst: (1) Mischen dieser Reaktionsproduktflüssigkeit mit einem zweiten polaren Lösungsmittel, um durch Phasentrennung eine polare Phase, die diesen einen oder diese mehreren nicht umgesetzten ungesättigten Reaktanten, diesen Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysator, diesen optionalen freien Organophosphorliganden, dieses erste polare Lösungsmittel und dieses zweite polaren Lösungsmittel enthält, und eine unpolare Phase, die dieses eine oder diese mehreren Organophosphorligandzersetzungsprodukte, dieses eine oder diese mehreren Reaktionsnebenpro-

dukte und dieses eine oder diese mehreren Produkte enthält, zu erhalten, und (2) Gewinnen dieser unpolaren Phase aus dieser polaren Phase, wobei (i) die Selektivität der polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf das eine oder die mehreren Produkte durch das oben definierte Verteilungskoeffizientenverhältnis Ef1 ausgedrückt wird, das einen Wert von größer als etwa 2,5 hat, (ii) die Selektivität der polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf das eine oder die mehreren Organophosphorligandzersetzungsprodukte durch das oben definierte Verteilungskoeffizientenverhältnis Ef2 ausgedrückt wird, das einen Wert von größer als etwa 2,5 hat, und (iii) die Selektivität der polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf das eine oder die mehreren Reaktionsnebenprodukte durch das oben definierte Verteilungskoeffizientenverhältnis Ef3 ausgedrückt wird, das einen Wert von größer als etwa 2,5 hat.

[0015] Diese Erfindung bezieht sich ferner zum Teil auf ein Verfahren zur Herstellung eines oder mehrerer Produkte, wobei diese Produkte einen oder mehrere Formylester und/oder Derivate davon enthalten, umfassend: (1) Umsetzen eines oder mehrerer ungesättigten Reaktanten, wobei dieses ungesättigten Reaktanten einen oder mehrere ungesättigte Ester und/oder Derivate davon enthalten, in Gegenwart von einem Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysator, optional freiem Organophosphorliganden, einem ersten polaren Lösungsmittel und einem zweiten polaren Lösungsmittel, um eine mehrphasige Reaktionsproduktflüssigkeit zu erhalten, und (2) Trennen dieser mehrphasigen Reaktionsproduktflüssigkeit, um mindestens eine polare Phase, die einen oder mehrere nicht umgesetzten ungesättigte Reaktanten, diesen Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysator, diesen optionalen freien Organophosphorliganden, dieses erste polare Lösungsmittel und dieses zweite polare Lösungsmittel enthält, und mindestens eine unpolare Phase, die ein oder mehrere Organophosphorligandzersetzungsprodukte, ein oder mehrere Reaktionsnebenprodukte und dieses eine oder diese mehreren Produkte enthält, zu erhalten, wobei (i) die Selektivität der mindestens einen polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf das eine oder die mehreren Produkte durch das oben definierte Verteilungskoeffizientenverhältnis Ef1 ausgedrückt wird, das einen Wert von größer als etwa 2,5 hat, (ii) die Selektivität der mindestens einen polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf das eine oder die mehreren Organophosphorligandzersetzungsprodukte durch das oben definierte Verteilungskoeffizientenverhältnis Ef2 ausgedrückt wird, das einen Wert von größer als etwa 2,5 hat, und (iii) die Selektivität der mindestens einen polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf das eine oder die mehreren Reaktionsnebenprodukte durch das oben definierte Verteilungskoeffizientenverhältnis Ef3 ausgedrückt wird, das einen Wert von größer als etwa 2,5 hat.

[0016] Diese Erfindung bezieht sich auch noch ferner zum Teil auf ein Verfahren zur Herstellung eines oder mehrerer Produkte, wobei diese Produkte einen oder mehrere Formylester und/oder Derivate davon enthalten, umfassend: (1) Umsetzen eines oder mehrerer ungesättigten Reaktanten, wobei dieses ungesättigten Reaktanten einen oder mehrere ungesättigte Ester und/oder Derivate davon enthalten, in Gegenwart von einem Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysator, optional freiem Organophosphorliganden und einem ersten polaren Lösungsmittel, um eine Reaktionsproduktflüssigkeit zu erhalten, (2) Mischen dieser Reaktionsproduktflüssigkeit mit einem zweiten polaren Lösungsmittel, um eine mehrphasige Reaktionsproduktflüssigkeit zu bilden, und (3) Trennen dieser mehrphasigen Reaktionsproduktflüssigkeit, um mindestens eine polare Phase, die einen oder mehrere nicht umgesetzte ungesättigte Reaktanten, diesen Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysator, diesen optionalen freien Organophosphorliganden, dieses erste polare Lösungsmittel und dieses zweite polare Lösungsmittel enthält, und mindestens eine unpolare Phase, die ein oder mehrere Organophosphorligandzersetzungsprodukte, ein oder mehrere Reaktionsnebenprodukte und dieses eine oder diese mehreren Produkte enthält, zu erhalten, wobei (i) die Selektivität der mindestens einen polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf das eine oder die mehreren Produkte durch das oben definierte Verteilungskoeffizientenverhältnis Ef1 ausgedrückt wird, das einen Wert von größer als etwa 2,5 hat, (ii) die Selektivität der mindestens einen polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf das eine oder die mehreren Organophosphorligandzersetzungsprodukte durch das oben definierte Verteilungskoeffizientenverhältnis Ef2 ausgedrückt wird, das einen Wert von größer als etwa 2,5 hat, und (iii) die Selektivität der mindestens einen polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf das eine oder die mehreren Reaktionsnebenprodukte durch das oben definierte Verteilungskoeffizientenverhältnis Ef3 ausgedrückt wird, das einen Wert von größer als etwa 2,5 hat.

[0017] Diese Erfindung bezieht sich zum Teil auf ein Verfahren zur Abtrennung eines oder mehrerer Organophosphorligandzersetzungsprodukte, eines oder mehrerer Reaktionsnebenprodukte und eines oder mehrerer Produkte, wobei diese Produkte einen oder mehrere Formylester und/oder Derivate davon enthalten, aus einer Reaktionsproduktflüssigkeit, die einen oder mehrere nicht umgesetzte ungesättigte Reaktanten, wobei dieses ungesättigten Reaktanten einen oder mehrere ungesättigte Ester und/oder Derivate davon enthalten, einen Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysator, optional freien Organophosphorliganden, dieses eine oder diese mehreren Organophosphorligandzersetzungsprodukte, dieses eine oder diese mehreren

Reaktionsnebenprodukte, dieses eine oder diese mehreren Produkte und ein polares Lösungsmittel enthält, wobei dieses Verfahren umfasst: (1) Mischen dieser Reaktionsproduktflüssigkeit, um durch Phasentrennung eine polare Phase, die diesen einen oder diese mehreren nicht umgesetzten ungesättigten Reaktanten, diesen Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysator, diesen optionalen freien Organophosphorliganden und dieses polare Lösungsmittel enthält, und eine unpolare Phase, die dieses eine oder diese mehreren Organophosphorligandzersetzungsprodukte, dieses eine oder diese mehreren Reaktionsnebenprodukte und dieses eine oder diese mehreren Produkte enthält, zu erhalten, und (2) Gewinnen dieser unpolaren Phase aus dieser polaren Phase, wobei (i) die Selektivität der polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf das eine oder die mehreren Produkte durch das oben definierte Verteilungskoeffizientenverhältnis Ef1 ausgedrückt wird, das einen Wert von größer als etwa 2,5 hat, (ii) die Selektivität der polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf das eine oder die mehreren Organophosphorligandzersetzungsprodukte durch das oben definierte Verteilungskoeffizientenverhältnis Ef2 ausgedrückt wird, das einen Wert von größer als etwa 2,5 hat, und (iii) die Selektivität der polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf das eine oder die mehreren Reaktionsnebenprodukte durch das oben definierte Verteilungskoeffizientenverhältnis Ef3 ausgedrückt wird, das einen Wert von größer als etwa 2,5 hat.

[0018] Diese Erfindung bezieht sich auch zum Teil auf ein Verfahren zur Herstellung eines oder mehrerer Produkte, wobei diese Produkte einen oder mehrere Formylester und/oder Derivate davon enthalten, umfassend: (1) Umsetzen eines oder mehrerer ungesättigten Reaktanten, wobei dieses ungesättigten Reaktanten einen oder mehrere ungesättigte Ester und/oder Derivate davon enthalten, in Gegenwart von einem Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysator, optional freiem Organophosphorliganden und einem polaren Lösungsmittel, um eine mehrphasige Reaktionsproduktflüssigkeit zu bilden, und (2) Trennen dieser mehrphasigen Reaktionsproduktflüssigkeit, um mindestens eine polare Phase, die einen oder mehrere nicht umgesetzte ungesättigte Reaktanten, diesen Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysator, diesen optionalen freien Organophosphorliganden und dieses polare Lösungsmittel enthält, und mindestens eine unpolare Phase, die ein oder mehrere Organophosphorligandzersetzungsprodukte, ein oder mehrere Reaktionsnebenprodukte und dieses eine oder diese mehreren Produkte enthält, zu erhalten, wobei (i) die Selektivität der mindestens einen polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf das eine oder die mehreren Produkte durch das oben definierte Verteilungskoeffizientenverhältnis Ef1 ausgedrückt wird, das einen Wert von größer als etwa 2,5 hat, (ii) die Selektivität der mindestens einen polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf das eine oder die mehreren Organophosphorligandzersetzungsprodukte durch das oben definierte Verteilungskoeffizientenverhältnis Ef2 ausgedrückt wird, das einen Wert von größer als etwa 2,5 hat, und (iii) die Selektivität der mindestens einen polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf das eine oder die mehreren Reaktionsnebenprodukte durch das oben definierte Verteilungskoeffizientenverhältnis Ef3 ausgedrückt wird, das einen Wert von größer als etwa 2,5 hat.

Detaillierte Beschreibung

[0019] Die Verfahren dieser Erfindung können asymmetrisch oder nicht asymmetrisch sein, wobei die bevorzugten Verfahren nicht asymmetrisch sind, und sie können in jeder beliebigen kontinuierlichen oder halbkontinuierlichen Art und Weise durchgeführt werden. Die Extraktion und Auftrennung sind entscheidende Merkmale dieser Erfindung und sie können wie hierin beschrieben durchgeführt werden. Die Verarbeitungstechniken, die in dieser Erfindung verwendet werden, mögen irgendwelchen der bekannten Verarbeitungstechniken, die zuvor in üblichen Verfahren eingesetzt wurden, entsprechen. Ebenso ist die Art oder Reihenfolge der Zugabe der Reaktionsbestandteile und des Katalysators auch nicht entscheidend und kann in jeder beliebigen üblichen Art und Weise bewerkstelligt werden. Wie hierin verwendet, ist beabsichtigt, dass der Begriff "Reaktionsproduktflüssigkeit" eine Reaktionsmischung, die eine Menge von irgendeinem oder mehreren der folgenden enthält, umfasst, aber nicht darauf beschränkt ist: (a) Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysator, (b) freier Organophosphorligand, (c) Produkt(e), Organophosphorligandzersetzungsprodukt(e) und Nebenprodukt(e), die in der Reaktion gebildet wurden, (d) nicht umgesetzter(n) Reaktant(en), z.B. Ester von Undecensäure, und (e) Lösungsmittel. Mit der Durchführung dieser Erfindung ist es nun möglich, das eine oder die mehreren Produkte, Organophosphorligandzersetzungsprodukte und Reaktionsnebenprodukte von dem Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysator und den nicht umgesetzten Reaktanten ohne die Notwendigkeit der Verdampfungstrennung und der rauen Bedingungen, die damit verbunden sind, abzutrennen. Wie hierin verwendet, ist beabsichtigt, dass der Begriff "Organophosphorligandzersetzungsprodukte" irgendeines oder alle Produkte umfasst, aber nicht darauf beschränkt ist, die aus der Zersetzung von freiem Organophosphorliganden und Organophosphorliganden, der mit Metall komplexiert ist, resultieren, z. B. phosphorhaltige Säuren, Aldehydsäuren und ähnliche. Wie hierin verwendet, ist beabsichtigt, dass der Begriff "Reaktionsnebenprodukte" irgendeines oder alle Produkte umfasst, aber nicht darauf beschränkt ist, die aus der Reaktion eines oder mehrerer Reaktanten, um ein oder mehrere Produkte zu ergeben, resultieren, z. B. Produkt-Dimere, Produkt-Tri-

mere, Isomerisationsprodukte, Hydrierungsprodukte und ähnliche.

Hydroformylierungsschritt oder -stufe

[0020] Das Hydroformylierungsverfahren umfasst Umsetzen eines oder mehrerer substituierten oder unsubstituierten ungesättigten Ester, z.B. Ester von Undecensäure, wie etwa Ester von 10-Undecensäure, zu einem oder mehreren substituierten oder unsubstituierten Formylestern, z.B. Formylundecanoaten, wie etwa 11-Formylundecanoat, in einem oder mehreren Schritten oder Stufen. Wie hierin verwendet, ist beabsichtigt, dass der Begriff "Hydroformylierung" umfasst, aber nicht beschränkt ist auf alle zulässigen Hydroformylierungsverfahren, die Umsetzen eines oder mehrerer substituierten oder unsubstituierten ungesättigten Ester, z.B. Ester von Undecensäure, zu einem oder mehreren substituierten oder unsubstituierten Formylestern, zum Beispiel Formylundecanoaten, beinhalten. Im Allgemeinen umfasst der Hydroformylierungsschritt oder die Hydroformylierungsstufe Umsetzen eines oder mehrerer substituierten oder unsubstituierten ungesättigten Ester, z.B. Ester von Undecensäure, mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators, um einen oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Formylester, z.B. Formylundecanoate, herzustellen.

[0021] Bevorzugte Verfahren sind solche, die Hydroformylierungsverfahren mit Katalysatorflüssigkeitsrückgewinnung beinhalten.

[0022] Im Allgemeinen beinhalten solche Hydroformylierungsverfahren mit Katalysatorflüssigkeitrückgewinnung die Herstellung von Aldehyden durch Umsetzen einer olefinischen ungesättigten Verbindung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysators in einem flüssigen Medium, das auch ein Lösungsmittel für den Katalysator und den Liganden enthält. Vorzugsweise ist auch freier Organophosphorligand in dem flüssigen Hydroformylierungsreaktionsmedium vorhanden. Der Recyclingvorgang beinhaltet im Allgemeinen Entnehmen eines Teils des flüssigen Reaktionsmediums, das den Katalysator und das Aldehydprodukt enthält, aus dem Hydroformylierungsreaktor (d.h. der Reaktionszone), entweder kontinuierlich oder mit Unterbrechungen, und Gewinnen des Aldehydprodukts daraus gemäß der Trenntechniken dieser Erfindung.

[0023] In einer bevorzugten Ausführungsform umfassen die Hydroformylierungsreaktionsmischungen, die hierin einsetzbar sind, jede Mischung, die aus irgendeinem entsprechenden Hydroformylierungsverfahren stammt, die mindestens eine gewisse Menge von vier verschiedenen Hauptbestandteilen oder Komponenten enthält, d.h. das Aldehydprodukt, einen Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysator, freien Organophosphorliganden und ein organisches lösendes Mittel, z.B. polares Lösungsmittel, für diesen Katalysator und diesen freien Liganden, wobei diese Bestandteile denen entsprechen, die in dem Hydroformylierungsverfahren, aus welchem die Hydroformylierungsreaktionsmischung als Ausgangsmaterial stammen kann, eingesetzt werden und/oder dadurch erzeugt werden. Es ist selbstverständlich, dass die Hydroformylierungsreaktionsmischungszusammensetzungen, die hierin einsetzbar sind, geringfügige Mengen von zusätzlichen Bestandteilen, wie etwa solchen, die entweder mit Absicht in den Hydroformylierungsverfahren eingesetzt worden sind oder in situ während dieses Verfahrens gebildet worden sind, enthalten können und normalerweise enthalten werden. Beispiele für solche Bestandteile, die auch vorhanden sein können, umfassen nicht umgesetztes olefinisches Ausgangsmaterial, Kohlenmonoxid und Wasserstoffgase und Produkte des in situ gebildeten Typs, wie etwa gesättigte Kohlenwasserstoffe und/oder nicht umgesetzte isomerisierte Olefine, die den olefinischen Ausgangsmaterialien entsprechen, und hochsiedende flüssige Aldehydkondensationsnebenprodukte, ebenso wie andere inerte Co-Lösungsmittel, zum Beispiel Stoffe des unpolaren Lösungsmitteltyps und Kohlenwasserstoffadditive, falls eingesetzt.

[0024] Die substituierten oder unsubstituierten olefinischen Reaktanten, die in den Hydroformylierungsverfahren (und anderen geeigneten Verfahren) dieser Erfindung eingesetzt werden können, umfassen sowohl optisch aktive (prochirale und chirale) als auch nicht optisch aktive (achirale) Ester von Undecensäure. Solche olefinisch ungesättigten Verbindungen können endständig oder im Inneren ungesättigt sein und können geradkettige, verzweigtkettige oder cyclische Strukturen aufweisen, ebenso sind Olefinmischungen umfasst. Außerdem können Mischungen aus zwei oder mehr unterschiedlichen olefinischen ungesättigten Verbindungen als das Ausgangsmaterial verwendet werden, falls gewünscht. Vorzugsweise werden die Ester von Undecensäure aus Ricinusöl durch Umesterung des Triglycerids mit einem Alkohol, gefolgt von Pyrolyse des resultierenden Ricinolsäureesters, um Heptanal und den gewünschten Ester von 10-Undecensäure zu ergeben, hergestellt. Alternativ werden die Ester von Undecensäure aus Ricinusöl durch Cracken von Ricinusöl hergestellt, um 3 Äquivalente Heptanal und 1 Äquivalent eines Triglycerids mit dreifacher Ungesättigtheit herzustellen, das zu dem gewünschten Ester von 10-Undecensäure hydroformyliert werden kann. Siehe zum Beispiel Kirk Othmer,

Encyclopedia of Chemical Technology, vierte Auflage, 1996, Band 5, S. 302–320.

[0025] Bevorzugte ungesättigte Reaktanten umfassen ungesättigte Ester und/oder Derivate davon. Wie hierin verwendet, umfassen Derivate von ungesättigten Estern, zum Beispiel ungesättigte Säuren und Salze der ungesättigten Säuren. Es ist nicht beabsichtigt, dass diese Erfindung in irgendeiner Art und Weise durch die zulässigen Derivate von ungesättigten Estern beschränkt werden soll.

[0026] Bevorzugte ungesättigte Ester umfassen Ester von Undecensäure, die durch die Formel CH_2=CH-$(CH_2)_7$-CH_2-C(O)-OR dargestellt werden, worin R gleich Wasserstoff oder ein substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoff mit einer Kohlenstoffatomanzahl ist, die ausreichend ist, um diesen ungesättigten Ester mit einem polaren Lösungsmittel mischbar zu machen und diesen Formylester mit einem unpolaren Lösungsmittel mischbar zu machen. Typischerweise enthält R etwa 6 oder 7 bis etwa 30 Kohlenstoffatome.

[0027] Beispiele für geeignete substituierte und unsubstituierte olefinische Ausgangsmaterialien umfassen solche zulässigen substituierten und unsubstituierten ungesättigten Ester, einschließlich Ester von Undecensäure, die in Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Springer Verlag KG, 4. Auflage, beschrieben sind, dessen einschlägige Teile hierin durch Bezugnahme aufgenommen sind.

[0028] Beispielhafte Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysatoren, die in den Verfahren, die von dieser Erfindung umfasst sind, einsetzbar sind, ebenso wie Verfahren zu ihrer Herstellung sind in der Technik wohl bekannt und umfassen solche, die in den unten erwähnten Patenten offenbart sind. Im Allgemeinen können solche Katalysatoren vorgebildet werden oder in situ gebildet werden, wie in solchen Referenzen beschrieben ist, und sie bestehen im Wesentlichen aus Metall in komplexer Kombination mit einem Organophosphorliganden. Die aktive Spezies kann auch Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff direkt an das Metall gebunden enthalten.

[0029] Der Katalysator, der in den Verfahren nützlich ist, umfasst einen Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysator, der optisch aktiv oder nicht optisch aktiv sein kann. Die zulässigen Metalle, die die Metall-Organophosphorligand-Komplexe ausmachen, umfassen Metalle der Gruppen 8, 9 und 10, ausgewählt aus Rhodium (Rh), Cobalt (Co), Iridium (Ir), Ruthenium (Ru), Eisen (Fe), Nickel (Ni), Palladium (Pd), Platin (Pt), Osmium (Os) und Mischungen derselben, wobei die bevorzugten Metalle Rhodium, Cobalt, Iridium und Ruthenium, bevorzugter Rhodium, Cobalt und Ruthenium, insbesondere Rhodium sind. Andere zulässige Metalle umfassen Gruppe-11-Metalle, ausgewählt aus Kupfer (Cu), Silber (Ag), Gold (Au) und Mischungen daraus und auch Gruppe-6-Metalle, ausgewählt aus Chrom (Cr), Molybdän (Mo), Wolfram (W) und Mischungen daraus. Mischungen von Metallen der Gruppen 6, 8, 9, 10 und 11 können auch in dieser Erfindung verwendet werden. Die zulässigen Organophosphorliganden, die die Metall-Organophosphorligand-Komplexe und freien Organophosphorliganden ausmachen, umfassen Organophosphine, z. B. Bisphosphine und Triorganophosphine, und Organophosphite, z. B. Mono-, Di-, Tri- und Polyorganophosphite. Andere zulässige Organophosphorliganden umfassen zum Beispiel. Organophosphonite, Organophosphinite und Organophosphoramide und ähnliche. Falls gewünscht, können Mischungen solcher Liganden in dem Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysator und/oder freien Liganden eingesetzt werden und solche Mischungen können gleich oder unterschiedlich sein. Es ist nicht beabsichtigt, diese Erfindung in irgendeiner Art und Weise durch zulässige Organophosphorliganden oder Mischungen davon zu beschränken. Es wird bemerkt, dass die erfolgreiche Durchführung dieser Erfindung nicht von der exakten Struktur der Metall-Organophosphorligand-Komplex-Spezies, die in ihren einkernigen, zweikernigen und/oder höherkernigen Formen vorliegen können, abhängt und nicht darin begründet ist. Tatsächlich ist die exakte Struktur nicht bekannt. Obwohl es nicht beabsichtigt ist, hierin durch irgendeine Theorie oder mechanistische Ausführung gebunden zu sein, scheint es, dass die katalytische Spezies in ihrer einfachsten Form im Wesentlichen aus dem Metallkomplex in Kombination mit dem Organophosphorliganden und Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff, falls verwendet, besteht.

[0030] Der Begriff "Komplex" wie hierin und in den Ansprüchen verwendet, bedeutet eine Koordinationsverbindung, die durch die Vereinigung von einem oder mehreren elektronenreichen Molekülen oder Atomen, die zur unabhängigen Existenz fähig sind, mit einem oder mehreren elektronenarmen Molekül oder Atomen, wobei jedes von diesen auch zur unabhängigen Existenz fähig ist, gebildet wird. Zum Beispiel können die Organophosphorliganden, die hierin einsetzbar sind, ein oder mehrere Phosphordonoratome enthalten, wobei jedes ein verfügbares oder ungeteiltes Elektronenpaar aufweist, das jeweils fähig ist, eine koordinative kovalente Bindung unabhängig voneinander oder möglicherweise zusammen (z. B. über Chelatbildung) mit dem Metall zu bilden. Kohlenmonoxid (das auch richtigerweise als ein Ligand klassifiziert wird) kann auch vorhanden und mit dem Metall komplexiert sein. Die letztendliche Zusammensetzung des Komplexkatalysators kann auch einen zusätzlichen Liganden, z. B. Wasserstoff oder ein Anion, das die Koordinationsstellen oder Kernladung

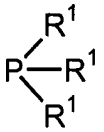
des Metalls absättigt, enthalten. Beispielhafte zusätzliche Liganden umfassen zum Beispiel Halogen (Cl, Br, I), Alkyl, Aryl, substituiertes Aryl, Acyl, CF_3, C_2F_5, CN, $(R)_2PO$ und $RP(O)(OH)O$ (worin jedes R gleich oder unterschiedlich ist und ein substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoffrest, z. B. Alkyl oder Aryl, ist), Acetat, Acetylacetonat, SO_4, PF_4, PF_6, NO_2, NO_3, CH_3O, $CH_2=CHCH_2$, $CH_3CH=CHCH_2$, C_6H_5CN, CH_3CN, NO, NH_3, Pyridin, $(C_2H_5)_3N$, Monoolefine, Diolefine und Triolefine, Tetrahydrofuran und ähnliche. Es ist natürlich klar, dass die Komplexspezies vorzugsweise frei von irgendeinem zusätzlichen organischen Liganden oder Anion sind, die den Katalysator vergiften oder eine übermäßig nachteilige Wirkung auf das Katalysatorleistungsvermögen haben könnten. Es ist in den mit Metall-Organophosphorligand-Komplex katalysierten Verfahren, z. B. Hydroformylierung, bevorzugt, dass die aktiven Katalysatoren frei von Halogen und Schwefel sind, die direkt an das Metall gebunden sind, obwohl dies nicht unbedingt notwendig sein muss. Bevorzugte Komplexe umfassen neutrale Metallkomplexe, in denen das zentrale Metall und seine umgebenden Liganden eine neutrale Spezies bilden. Diese neutralen Metallkomplexe sollten von ionischen Metallkomplexen der Art, die in WO 97/15543, veröffentlicht am 1. Mai 1997, beschrieben sind, unterschieden werden. Bevorzugte Metall-Ligand-Komplex-Katalysatoren umfassen Rhodium-Organophosphinligand-Komplex-Katalysatoren und Rhodium-Organophosphitligand-Komplex-Katalysatoren.

[0031] Die Anzahl zur Verfügung stehender Koordinationsstellen an solchen Metallen ist in der Technik wohl bekannt. Somit können die katalytische Spezies eine Komplexkatalysatormischung in ihren monomeren, dimeren oder höherkernigen Formen enthalten, die vorzugsweise durch mindestens ein organophosphorhaltiges Molekül gekennzeichnet sind, das pro ein Molekül Metall, z. B. Rhodium, komplexiert ist. Zum Beispiel gilt, dass die katalytische Spezies des bevorzugten Katalysators, der in einer Hydroformylierungsreaktion eingesetzt wird, zusätzlich zu den Organophosphorliganden in Anbetracht des Kohlenmonoxid- und Wasserstoffgases, die bei der Hydroformylierungsreaktion eingesetzt werden, mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff komplexiert sein kann.

[0032] Die Organophosphine und Organophosphite, die als der Ligand des Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysators und/oder freier Ligand der Verfahren dieser Erfindung dienen können, können vom achiralen (optisch inaktiven) oder chiralen (optisch aktiven) Typ sein und sind in der Technik wohl bekannt. Mit "freier Ligand" ist Ligand gemeint, der nicht mit dem Metall, z. B. Metallatom, des Komplexkatalysators komplexiert ist (damit verknüpft oder daran gebunden ist). Wie hierin bemerkt, können die Verfahren dieser Erfindung und insbesondere das Hydroformylierungsverfahren in Anwesenheit von freiem Organophosphorliganden durchgeführt werden. Achirale Organophosphine und Organophosphite sind bevorzugt.

[0033] Unter den Organophosphinen, die als der Ligand des Metall-Organophosphin-Komplex-Katalysators und/oder freier Organophosphinligand der Ausgangsmaterialien der Reaktionsmischung dienen können, sind Triorganophosphine, Trialkylphosphine, Alkyldiarylphosphine, Dialkylarylphosphine, Dicycloalkylarylphosphine, Cycloalkyldiarylphosphine, Triaralkylphosphine, Trialkarylphosphine, Tricycloalkylphosphine und Triarylphosphine, Alkyl- und/oder Arylbisphosphine und -bisphosphinmonooxide und ähnliche. Natürlich kann jeder der Kohlenwasserstoffreste von solchen tertiären nichtionischen Organophosphinen, falls gewünscht, mit irgendeinem geeigneten Substituenten, der das gewünschte Ergebnis der Hydroformylierungsreaktion nicht übermäßig nachteilig beeinflusst, substituiert sein. Die Organophosphinliganden, die in den Reaktionen einsetzbar sind, und/oder Verfahren zu ihrer Herstellung sind in der Technik bekannt. Bestimmte ionische Organophosphine, wie etwa einfach substituierte ionische Organophosphine, erfahren ein "Durcheinanderwerfen", bei dem sich Substituenten austauschen, was in einer Mischung von ionischen Organophosphinen resultiert, die zur Phasentrennung unerwünscht ist. In einer Ausführungsform dieser Erfindung ist der Organophosphinligand kein ionischer Organophosphinligand.

[0034] Veranschaulichende Triorganophosphinliganden können durch die Formel dargestellt werden:



(I)

worin jedes R^1 gleich oder unterschiedlich ist und ein substituierter oder unsubstituierter monovalenter Kohlenwasserstoffrest, z. B. ein Alkyl- oder Arylrest, ist. Geeignete Kohlenwasserstoffreste können 1 bis 24 Kohlenstoffatome oder mehr enthalten. Veranschaulichende Substituentengruppen, die an den Arylresten vorhanden sein können, umfassen z. B. Alkylreste, Alkoxyreste, Silylreste, wie etwa $-Si(R^2)_3$; Aminoreste, wie etwa $-N(R^2)_2$; Acylreste, wie etwa $-C(O)R^2$; Carboxyreste, wie etwa $-C(O)OR^2$; Acyloxyreste, wie etwa $-OC(O)R^2$;

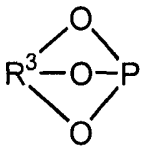
Amidoreste, wie etwa $-C(O)N(R^2)_2$ und $-N(R^2)C(O)R^2$; Sulfonylreste, wie etwa $-SO_2R^2$; Etherreste, wie etwa $-OR^2$; Sulfinylreste, wie etwa $-SOR^2$; Sulfenylreste, wie etwa $-SR^2$, ebenso wie Halogen-, Nitro-, Cyano-, Trifluormethyl- und Hydroxyreste und ähnliche, worin jedes R^2 unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche substituierte oder unsubstituierte monovalente Kohlenwasserstoffreste darstellt, unter der Voraussetzung, dass in Aminosubstituenten, wie etwa $-N(R^2)_2$, jedes R^2 zusammen genommen auch eine divalente verbrückende Gruppe darstellen kann, die einen heterocyclischen Rest mit dem Stickstoffatom bildet, und in Amidosubstituenten, wie etwa $C(O)N(R^2)_2$ und $-N(R^2)C(O)R^2$, jedes R^2, das an N gebunden ist, auch Wasserstoff sein kann. Veranschaulichende Alkylreste umfassen z. B. Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl. Veranschaulichende Arylreste umfassen z. B. Phenyl, Naphthyl, Diphenyl, Fluorphenyl, Difluorphenyl, Benzoyloxyphenyl, Carboethoxyphenyl, Acetylphenyl, Ethoxyphenyl, Phenoxyphenyl, Hydroxyphenyl, Carboxyphenyl, Trifluormethylphenyl, Methoxyethylphenyl, Acetamidophenyl, Dimethylcarbamylphenyl, Tolyl, Xylyl und ähnliche.

[0035] Veranschaulichende spezielle Organophosphine umfassen z. B. Triphenylphosphin, Tris-p-tolylphosphin, Tris-p-methoxyphenylphosphin, Tris-p-fluorphenylphosphin, Tris-p-chlorphenylphosphin, Trisdimethylaminophenylphosphin, Propyldiphenylphosphin, t-Butyldiphenylphosphin, n-Butyldiphenylphosphin, n-Hexyldiphenylphosphin, Cyclohexyldiphenylphosphin, Dicyclohexylphenylphosphin, Tricyclohexylphosphin Tribenzylphosphin ebenso wie die Alkali- und Erdalkalimetallsalze von sulfonierten Triphenylphosphinen, z. B. von (Tri-m-sulfophenyl)phosphin und von (m-Sulfophenyl)diphenylphosphin, und ähnliche.

[0036] Spezieller umfassen veranschaulichende Metall-Organophosphin-Komplex-Katalysatoren und veranschaulichende freie Organophosphinliganden z. B. solche, die in U.S.-Patenten Nrn. 3,527,809, 4,148,830, 4,247,486, 4,283,562, 4,400,548, 4,482,749 und 4,861,918 offenbart sind, deren Offenbarungen hierin durch Bezugnahme aufgenommen sind.

[0037] Unter den Organophosphiten, die als der Ligand des Metall-Organophosphit-Komplex-Katalysators und/oder freier Organophosphitligand der Ausgangsmaterialien der Reaktionsmischung dienen können, sind Monoorganophosphite, Diorganophosphite, Triorganophosphite und Organopolyphosphite. Die Organophosphitliganden, die in dieser Erfindung einsetzbar sind, und/oder Verfahren zu ihrer Herstellung, sind in der Technik bekannt.

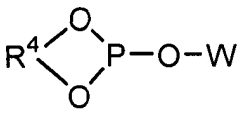
[0038] Stellvertretende Monoorganophosphite können solche umfassen, die die Formel aufweisen:



(II)

worin R^3 einen substituierten oder unsubstituierten trivalenten Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen oder mehr darstellt, wie etwa trivalente acyclische und trivalente cyclische Reste, z. B. trivalente Alkylenreste, wie etwa solche, die sich von 1,2,2-Trimethylolpropan ableiten, und ähnliche, oder trivalente Cycloalkylenreste, wie etwa solche, die sich von 1,3,5-Trihydroxycyclohexan ableiten, und ähnliche. Solche Monoorganophosphite sind detaillierter beschrieben z. B. in U.S.-Patent Nr. 4,567,306 zu finden, dessen Offenbarung hierin durch Bezugnahme aufgenommen ist.

[0039] Stellvertretende Diorganophosphite können solche umfassen, die die Formel aufweisen:



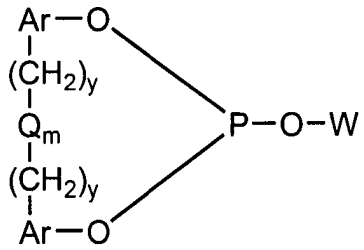
(III)

worin R^4 einen substituierten oder unsubstituierten divalenten Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen oder mehr darstellt und W einen substituierten oder unsubstituierten monovalenten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder mehr darstellt.

[0040] Stellvertretende substituierte und unsubstituierte monovalente Kohlenwasserstoffreste, die durch W in der obigen Formel (III) dargestellt werden, umfassen Alkyl- und Arylreste, während stellvertretende substituierte und unsubstituierte divalente Kohlenwasserstoffreste, die durch R^4 dargestellt werden, divalente acycli-

sche Reste und divalente aromatische Reste umfassen. Veranschaulichende divalente acyclische Reste umfassen z. B. Alkylen-, Alkylen-oxy-alkylen-, Alkylen-NX-alkylen-, worin X gleich Wasserstoff oder ein substituierter oder unsubstituierter monovalenter Kohlenwasserstoffrest ist, Alkylen-S-alkylen- und Cycloalkylen-Reste und ähnliche. Die bevorzugteren divalenten acyclischen Reste sind die divalenten Alkylenreste, wie etwa solche, die vollständiger z. B. in U.S.-Patenten Nrn. 3,415,906 und 4,567,302 und ähnlichen offenbart sind, deren Offenbarungen hierin durch Bezugnahme aufgenommen sind. Veranschaulichende divalente aromatische Reste umfassen z. B. Arylen, Bisarylen, Arylen-alkylen, Arylen-alkylen-arylen, Arylen-oxy-arylen, Arylen-NX-arylen, worin X wie oben definiert ist, Arylen-S-arylen und Arylen-S-alkylen und ähnliche. Bevorzugter ist R^4 ein divalenter aromatischer Reste, wie etwa solche, die vollständiger z. B. in U.S.-Patenten Nrn. 4,599,206 und 4,717,775 und ähnlichen offenbart sind, deren Offenbarungen hierin durch Bezugnahme aufgenommen sind.

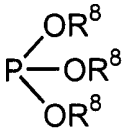
[0041] Stellvertretend für eine bevorzugtere Klasse von Diorganophosphiten sind solche der Formel:



(IV)

worin W wie oben definiert ist, jedes Ar gleich oder unterschiedlich ist und einen substituierten oder unsubstituierten Arylrest darstellt, jedes y gleich oder unterschiedlich ist und ein Wert von 0 oder 1 ist, Q eine divalente verbrückende Gruppe, ausgewählt aus $-C(R^5)_2-$, -O-, -S-, $-NR^6-$, $Si(R^7)_2-$ und -CO-, darstellt, worin jedes R^5 gleich oder unterschiedlich ist und Wasserstoff, Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Tolyl und Anisyl darstellt, R^6 Wasserstoff oder einen Methylrest darstellt, jedes R^7 gleich oder unterschiedlich ist und Wasserstoff oder einen Methylrest darstellt und m ein Wert von 0 oder 1 ist. Solche Diorganophosphite sind detaillierter z. B. in U.S.-Patenten Nrn. 4,599,206, 4,717,775 und 4,835,299 beschrieben, deren Offenbarungen hierin durch Bezugnahme aufgenommen sind..

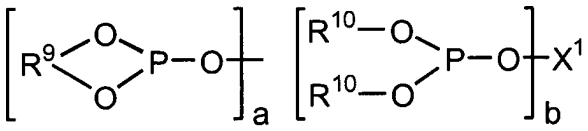
[0042] Stellvertretende Triorganophosphite können solche umfassen, die die Formel aufweisen:



(V)

worin jedes R^8 gleich oder unterschiedlich ist und ein substituierter oder unsubstituierter monovalenter Kohlenwasserstoffrest ist, z. B. ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkaryl- und Aralkylrest, der 1 bis 24 Kohlenstoffatome enthalten kann. Geeignete Kohlenwasserstoffreste können 1 bis 24 Kohlenstoffatome oder mehr enthalten und können solche umfassen, die oben für R^1 in Formel (I) beschrieben sind. Veranschaulichende Triorganophosphite umfassen z. B. Trialkylphosphite, Dialkylarylphosphite, Alkyldiarylphosphite und Triarylphosphite, und ähnliche, wie etwa z. B. Trimethylphosphit, Triethylphosphit, Butyldiethylphosphit, Tri-n-propylphosphit, Tri-n-butylphosphit, Tri-2-ethylhexylphosphit, Tri-n-octylphosphit, Tri-n-dodecylphosphit, Dimethylphenylphosphit, Diethylphenylphosphit, Methyldiphenylphosphit, Ethyldiphenylphosphit, Triphenylphosphit, Trinaphthylphosphit, Bis(3,6,8-tri-t-butyl-2-naphthyl)methylphosphit, Bis(3,6,8-tri-t-butyl-2-naphthyl)cyclohexylphosphit, Tris(3,6-di-t-butyl-2-naphthyl)phosphit, Bis(3,6,8-tri-t-butyl-2-naphthyl)(4-biphenyl)phosphit, Bis(3,6,8-tri-t-butyl-2-naphthyl)phenylphosphit, Bis(3,6,8-tri-t-butyl-2-naphthyl)(4-benzoylphenyl)phosphit, Bis(3,6,8-tri-t-butyl-2-naphthyl)(4-sulfonylphenyl)phosphit und ähnliche. Ein bevorzugtes Triorganophosphit ist Triphenylphosphit. Solche Triorganophosphite sind detaillierter z. B. in U.S.-Patenten Nrn. 3,527,809 und 5,277,532 beschrieben, deren Offenbarungen hierin durch Bezugnahme aufgenommen sind.

[0043] Stellvertretende Organopolyphosphite enthalten zwei oder mehr tertitäre (trivalente) Phosphoratome und können solche umfassen, die die Formel aufweisen:

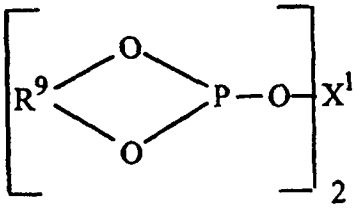


(VI)

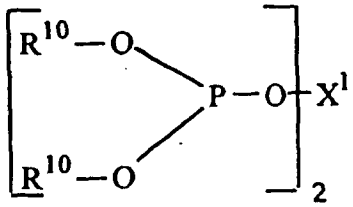
worin X^1 einen substituierten oder unsubstituierten n-valenten verbrückenden Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen darstellt, jedes R^9 gleich oder unterschiedlich ist und ein divalenter Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen ist, jedes R^{10} gleich oder unterschiedlich ist und ein substituierter oder unsubstituierter monovalenter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen ist, a und b gleich oder unterschiedlich sein können und jedes einen Wert von 0 bis 6 haben kann, unter der Voraussetzung, dass die Summe von a + b gleich 2 bis 6 ist und n gleich a + b ist. Natürlich ist es klar, dass, wenn a einen Wert von 2 oder mehr aufweist, jeder R^9-Rest gleich oder unterschiedlich sein kann, und wenn b einen Wert von 1 oder mehr aufweist, jeder R^{10}-Rest auch gleich oder unterschiedlich sein kann.

[0044] Stellvertretende n-valente (vorzugsweise divalente) verbrückende Kohlenwasserstoffreste, die durch X^1 dargestellt werden, ebenso wie stellvertretende divalente Kohlenwasserstoffreste, die durch R^9 oben dargestellt werden, umfassen sowohl acyclische Reste als auch aromatische Reste, wie etwa Alkylen-, Alkylen-Q_m-alkylen-, Cycloalkylen-, Arylen-, Bisarylen-, Arylen-alkylen- und Arylen-$(CH_2)_y$-Q_m-$(CH_2)_y$-arylen-Reste und ähnliche, worin Q, m und y wie oben für Formel (IV) definiert sind. Die bevorzugteren acyclischen Reste, die durch X^1 und R^9 oben dargestellt werden, sind divalente Alkylenreste, während die bevorzugteren aromatischen Reste, die durch X^1 und R^9 oben dargestellt werden, divalente Arylen- und Bisarylenreste sind, wie etwa vollständiger z. B. in U.S.-Patenten Nrn. 4,769,498; 4,774,361; 4,885,401; 5,179,055; 5,113,022; 5,202,297; 5,235,113; 5,264,616 und 5,364,950 und europäischer Patentanmeldung Veröffentlichungsnummer 662,468 und ähnlichen offenbart, deren Offenbarungen hierin durch Bezugnahme aufgenommen sind. Stellvertretende monovalente Kohlenwasserstoffreste, die durch jeden R^{10}-Rest oben dargestellt werden, umfassen Alkyl- und aromatische Reste.

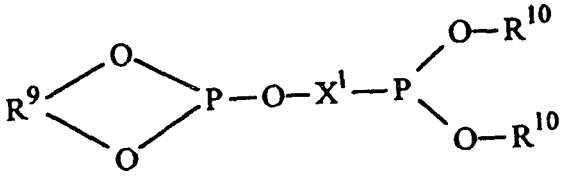
[0045] Veranschaulichende bevorzugte Organopolyphosphite können Bisphosphite, wie etwa solche der Formeln (VII) bis (IX) unten, umfassen:



(VII)



(VIII)

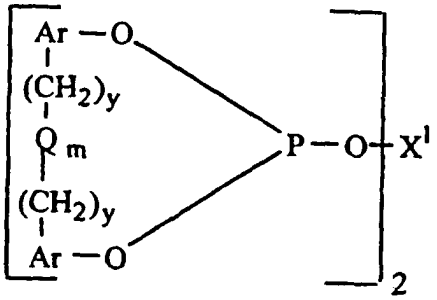


(IX)

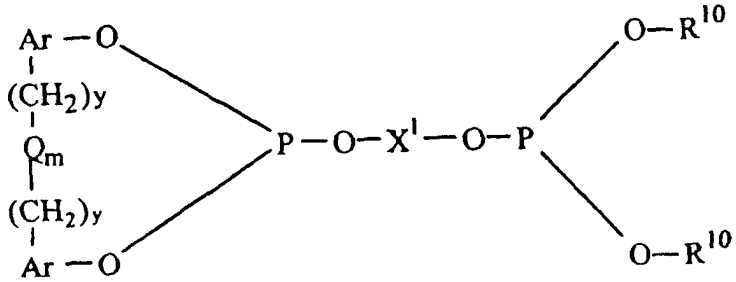
worin jedes R^9, R^{10} und X^1 der Formeln (VII) bis (IX) die gleichen wie oben für Formel (VI) definiert sind. Vorzugsweise stellt jedes R^9 und X^1 einen divalenten Kohlenwasserstoffrest, ausgewählt aus Alkylen, Arylen, Arylen-alkylen-arylen und Bisarylen dar, während jedes R^{10} einen monovalenten Kohlenwasserstoffrest, ausge-

wählt aus Alkyl- und Arylresten, darstellt. Organophosphitliganden solcher Formeln (VI) bis (IX) sind z. B. in U.S.-Patenten Nrn. 4,668,651; 4,748,261; 4,769,498; 4,774,361; 4,885,401, 5,113,022; 5,179,055, 5,202,297; 5,235,113; 5,254,741; 5,264,616; 5,312,996, 5,364,950 und 5,391,801 offenbart zu finden, deren aller Offenbarungen hierin durch Bezugnahme aufgenommen sind.

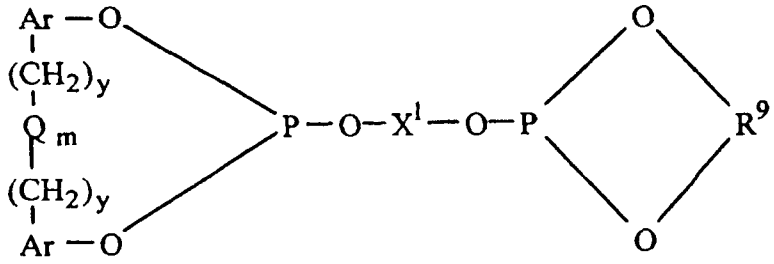
[0046] Stellvertretend für bevorzugtere Klassen von Organobisphosphiten sind solche mit den folgenden Formeln (X) bis (XII)



(X)



(XI)



(XII)

worin Ar, Q, R^9, R^{10}, X^1, m und y wie oben definiert sind. Am meisten bevorzugt stellt X^1 einen divalenten Aryl-$(CH_2)_y$-$(Q)_m$-$(CH_2)_y$-aryl-Rest dar, worin jedes y unabhängig voneinander einen Wert von 0 oder 1 hat; m einen Wert von 0 oder 1 hat und Q gleich -O-, -S- oder -$C(R^5)_2$- ist, worin jedes R^5 gleich oder unterschiedlich ist und einen Wasserstoff- oder Methylrest darstellt. Bevorzugter kann jeder Alkylrest der oben definierten R^{10}-Gruppen 1 bis 24 Kohlenstoffatome enthalten und jeder Arylrest der oben definierten Ar-, X^1-, R^9- und R^{10}-Gruppen der obigen Formeln (VI) bis (XII) kann 6 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten und diese Reste können gleich oder unterschiedlich sein, während die bevorzugten Alkylenreste von X^1 2 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten können und die bevorzugten Alkylenreste von R^9 5 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten können. Außerdem sind die divalenten Ar-Reste und divalenten Arylreste von X^1 der obigen Formeln vorzugsweise Phenylenreste, in welchen die verbrückende Gruppe, dargestellt durch -$(CH_2)_y$-$(Q)_m$-$(CH_2)_y$- an diese Phenylenreste in Positionen gebunden ist, die ortho zu den Sauerstoffatomen der Formeln sind, die die Phenylenreste mit ihren Phosphoratomen der Formeln verbinden. Es ist auch bevorzugt, dass jeder Substituentenrest, wenn er an solchen Phenylenresten vorhanden ist, in der para- und/oder ortho-Position der Phenylenreste in Bezug auf das Sauerstoffatom, das den gegebenen substituierten Phenylenrest an sein Phosphoratom bindet, gebunden ist.

[0047] Natürlich kann jeder der R^3-, R^4-, R^8-, R^9-, R^{10}-, X^1-, X^2-, W-, Q- und Ar-Reste von solchen Organophosphiten der Formeln (II) bis (XII) oben, falls gewünscht, mit irgendeinem geeigneten Substituenten, der 1 bis 30 Kohlenstoffatome enthält und nicht übermäßig nachteilig das gewünschte Ergebnis der Hydroformylierungsreaktion beeinflusst, substituiert sein. Substituenten, die an diese Reste natürlich zusätzlich zu entsprechenden Kohlenwasserstoffresten, wie etwa Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkaryl- und Cyclohexylsubstituenten, vorhanden sein können, können z. B. Silylreste, wie etwa $-Si(R^{12})_3$; Aminoreste, wie etwa $-N(R^{12})_2$; Phosphinreste, wie etwa $-Aryl-P(R^{12})_2$-; Acylreste, wie etwa $-C(O)R^{12}$; Acyloxyreste, wie etwa $-OC(O)R^{12}$; Amidoreste, wie etwa $-CON(R^{12})_2$ und $-N(R^{12})COR^{12}$; Sulfonylreste, wie etwa $-SO_2R^{12}$; Alkoxyreste, wie etwa $-OR^{12}$; Sulfinylreste, wie etwa $-SOR^{12}$; Sulfenylreste, wie etwa $-SR^{12}$; Phosphonylreste, wie etwa $-P(O)(R^{12})_2$; ebenso wie Halogen-, Nitro-, Cyano-, Trifluormethyl-, Hydroxylreste und ähnliche umfassen, wobei jeder R^{12}-Rest gleich oder unterschiedlich ist und einen monovalenten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt (z. B. Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkaryl- und Cyclohexylreste), unter der Voraussetzung, dass in Aminosubstituenten, wie etwa $-N(R^{12})_2$, jedes R^{12} zusammen genommen auch eine divalente verbrückende Gruppe darstellen kann, die einen heterocyclischen Rest mit dem Stickstoffatom bildet, und in Amidosubstituenten, wie etwa $-C(O)N(R^{12})_2$ und $-N(R^{12})COR^{12}$, jedes R^{12}, das an N gebunden ist, auch Wasserstoff sein kann. Natürlich ist es klar, dass jeder der substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffreste, die ein spezielles gegebenes Organophosphit ausmachen, gleich oder unterschiedlich sein kann.

[0048] Spezieller umfassen veranschaulichende Substituenten primäre, sekundäre und tertiäre Alkylreste, wie etwa Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Butyl, sek.-Butyl, t-Butyl, neo-Pentyl, n-Hexyl, Amyl, sek.-Amyl, t-Amyl, Isooctyl, Decyl, Octadecyl und ähnliche; Arylreste, wie etwa Phenyl, Naphthyl und ähnliche; Aralkylreste, wie etwa Benzyl, Phenylethyl, Triphenylmethyl und ähnliche; Alkarylreste, wie etwa Tolyl, Xylyl und ähnliche; alicyclische Reste, wie etwa Cyclopentyl, Cyclohexyl, 1-Methylcyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclohexylethyl und ähnliche; Alkoxyreste, wie etwa Methoxy, Ethoxy, Propoxy, t-Butoxy, $-OCH_2CH_2OCH_3$, $-(OCH_2CH_2)_2OCH_3$ und $-(OCH_2CH_2)_3OCH_3$ und ähnliche; Aryloxyreste, wie etwa Phenoxy und ähnliche, ebenso wie Silylreste, wie etwa $-Si(CH_3)_3$, $-Si(OCH_3)_3$,$-Si(C_3H_7)_3$ und ähnliche; Aminoreste, wie etwa $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$, $-NHCH_3$, $-NH(C_2H_5)$ und ähnliche; Arylphosphinreste, wie etwa $-P(C_6H_5)_2$ und ähnliche; Acylreste, wie etwa $-C(O)CH_3$, $-C(O)C_2N_5$, $-C(O)C_6H_5$ und ähnliche; Carbonyloxyreste, wie etwa $-C(O)OCH_3$ und ähnliche; Oxycarbonylreste, wie etwa $-O(CO)C_6H_5$ und ähnliche; Amidoreste, wie etwa $-CONH_2$, $-CON(CH_3)_2$, $-NHC(O)CH_3$ und ähnliche; Sulfonylreste, wie etwa $-S(O)_2C_2H_5$ und ähnliche; Sulfinylreste, wie etwa $-S(O)CH_3$ und ähnliche; Sulfenylreste, wie etwa $-SCH_3$, $-SC_2H_5$, $-SC_6H_5$ und ähnliche; Phosphonylreste, wie etwa $-P(O)(C_6H_5)_2$, $-P(O)(CH_3)_2$, $-P(O)(C_2H_5)_2$, $-P(O)C_3H_7)_2$, $-P(O)(C_4H_9)_2$, $-P(O)(C_6H_{13})_2$, $-P(O)CH_3(C_6H_5)$, $-P(O)(H)(C_6H_5)$ und ähnliche.

[0049] Spezielle veranschaulichende Beispiele für Organophosphorliganden sind in gleichzeitig anhängigem U.S.-Patent Nr. 5,786,517 beschrieben, dessen Offenbarung hierin durch Bezugnahme aufgenommen ist.

[0050] Die Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysatoren liegen vorzugsweise in homogener Form vor. Zum Beispiel können vorgeformte Rhodium-Hydrido-Carbonyl-Organophosphorligand-Katalysatoren hergestellt werden und in die Reaktionsmischung eines speziellen Verfahrens eingeführt werden. Bevorzugter können die Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysatoren von einem Rhodiumkatalysatorvorläufer abstammen, der in das Reaktionsmedium zur In-situ-Bildung des aktiven Katalysators eingeführt werden kann. Zum Beispiel können Rhodiumkatalysatorvorläufer, wie etwa Rhodiumdicarbonylacetylacetonat, Rh_2O_3, $Rh_4(CO)_{12}$, $Rh_6(CO)_{16}$, $Rh(NO_3)_3$ und ähnliche in die Reaktionsmischung zusammen mit dem Organophosphorliganden zur In-situ-Bildung des aktiven Katalysators eingeführt werden.

[0051] Wie oben erwähnt, können die Organophosphorliganden sowohl als der Ligand des Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysators ebenso wie als der freie Organophosphorligand, der in dem Reaktionsmedium der Verfahren dieser Erfindung vorhanden sein kann, eingesetzt werden. Außerdem ist es klar, dass, während der Organophosphorligand des Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysators und irgendwelcher überschüssiger freier Organophosphorligand, der vorzugsweise in einem gegebenen Verfahren dieser Erfindung vorliegt, normalerweise die gleiche Art von Ligand sind, unterschiedliche Arten von Organophosphorliganden ebenso wie Mischungen aus zwei oder mehr unterschiedlichen Organophosphorliganden für jeden Zweck in jedem gegebenen Verfahren eingesetzt werden können, falls gewünscht.

[0052] Die Menge an Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysator, die in dem Reaktionsmedium eines gegebenen Verfahrens dieser Erfindung vorhanden ist, muss nur die minimale Menge sein, die notwendig ist, um die gegebene Metallkonzentration, von der gewünscht ist, dass sie eingesetzt wird, bereitzustellen, und die die Basis für zumindest die katalytische Menge an Metall liefern wird, die notwendig ist, um das spezielle gewünschte Verfahren zu katalysieren. Im Allgemeinen sollten Metallkonzentrationen im Bereich von 1 Teil pro Million bis etwa 10.000 Teile pro Million, berechnet als freies Metall, und Ligand:Metall-Molverhältnisse in der

Katalysatorlösung, die von etwa 1:1 oder weniger bis etwa 200:1 oder mehr reichen, für die meisten Verfahren ausreichend sein.

[0053] Wie oben bemerkt, können die Verfahren dieser Erfindung und insbesondere das Hydroformylierungsverfahren zusätzlich zu den Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysatoren in Gegenwart von freiem Organophosphorliganden durchgeführt werden. Während die Verfahren dieser Erfindung mit irgendeiner gewünschten überschüssigen Menge von freien Organophosphorliganden durchgeführt werden können, muss der Einsatz von freiem Organophosphorliganden nicht absolut notwendig sein. Demgemäß sollten im Allgemeinen Mengen an Ligand von etwa 1,1 oder weniger bis etwa 200 oder mehr, falls gewünscht, mol pro mol Metall (z. B. Rhodium), das in dem Reaktionsmedium vorliegt, für die meisten Zwecke geeignet sein, insbesondere in Bezug auf rhodiumkatalysierte Hydroformylierung, wobei diese eingesetzten Mengen an Ligand die Summe von sowohl der Menge an Ligand, der an das vorhandene Metall gebunden (komplexiert) ist, als auch der Menge an vorhandenem freien (nicht komplexierten) Liganden sind. Natürlich kann, falls gewünscht, Ligand als Nachschub dem Reaktionsmedium des Verfahrens zugeführt werden, zu jeder Zeit und in jeder geeigneten Art und Weise, um ein vorbestimmtes Niveau an freiem Liganden in dem Reaktionsmedium aufrechtzuerhalten.

[0054] Die Reaktionsbedingungen der Hydroformylierungsverfahren, die von dieser Erfindung umfasst sind, können jede geeignete Art von Hydroformylierungsbedingungen umfassen, die zuvor zur Herstellung von optisch aktiven und/oder nicht optisch aktiven Formylestern eingesetzt wurden. Zum Beispiel kann der Gesamtgasdruck von Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Olefinausgangsverbindung des Hydroformylierungsverfahrens von etwa 1 bis etwa 10.000 psia reichen. Im Allgemeinen ist es jedoch bevorzugt, dass das Verfahren bei einem Gesamtgasdruck von Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Olefinausgangsverbindung von weniger als etwa 2.000 psia und bevorzugter weniger als etwa 1.000 psia betrieben wird. Der minimale Gesamtdruck wird in erster Linie durch die Menge an Reaktanten, die notwendig ist, um eine gewünschte Reaktionsgeschwindigkeit zu erreichen, beschränkt. Spezieller ist der Kohlenmonoxidpartialdruck des Hydroformylierungsverfahrens dieser Erfindung vorzugsweise etwa 1 bis etwa 1.000 psia und bevorzugter etwa 3 bis etwa 800 psia, während der Wasserstoffpartialdruck vorzugsweise etwa 5 bis etwa 500 psia und bevorzugter etwa 10 bis etwa 300 psia beträgt. Im Allgemeinen kann das H_2:CO-Molverhältnis von gasförmigem Wasserstoff zu Kohlenmonoxid von etwa 1:10 bis 100:1 oder höher reichen, wobei das bevorzugtere Molverhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid etwa 1:10 bis etwa 10:1 beträgt. Ferner kann das Hydroformylierungsverfahren bei einer Reaktionstemperatur von etwa –25°C bis etwa 200°C durchgeführt werden. Im Allgemeinen sind Hydroformylierungsreaktionstemperaturen von etwa 50°C bis etwa 120°C für alle Arten von olefinischen Ausgangsmaterialien bevorzugt. Es ist natürlich selbstverständlich, dass, wenn nicht optisch aktive Formylesterprodukte erwünscht sind, Olefinausgangsmaterialien und Organophosphorliganden des achiralen Typs eingesetzt werden, und, wenn optisch aktive Formylesterprodukte erwünscht sind, Olefinausgangsmaterialien und Organophosphorliganden des prochiralen oder chiralen Typs eingesetzt werden. Natürlich ist es auch selbstverständlich, dass die Hydroformylierungsreaktionsbedingungen, die eingesetzt werden, durch die Art der gewünschten Formylesterprodukte bestimmt werden.

[0055] Die Hydroformylierungsverfahren werden für eine Zeitdauer durchgeführt, die ausreichend ist, um die gewünschten Formylundecanoate zu erzeugen. Die exakte Reaktionszeit, die eingesetzt wird, hängt zum Teil von Faktoren, wie etwa Temperatur, Druck, Natur und Verhältnis der Ausgangsmaterialien und ähnlichen, ab. Die Reaktionszeit wird normalerweise innerhalb des Bereichs von etwa einer halben Stunde bis etwa 200 Stunden oder mehr und vorzugsweise von weniger als etwa einer bis zu etwa 10 Stunden liegen.

[0056] Wie oben angegeben, werden die Verfahren dieser Erfindung in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels und eines unpolaren Lösungsmittels oder in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels, gefolgt von Mischen mit einem unpolaren Lösungsmittel, oder in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels, gefolgt von Mischen mit einem zweiten polaren Lösungsmittel, durchgeführt. In einer Ausführungsform ist das polare Lösungsmittel eine wässrige Mischung, die vorzugsweise bis zu etwa 8 Gew.-% Wasser, bevorzugter weniger als etwa 6 Gew.-% Wasser und am meisten bevorzugt weniger als etwa 4 Gew.-% Wasser enthält. In dieser Ausführungsform werden die Verfahren dieser Erfindung als im Wesentlichen "nichtwässrige" Verfahren betrachtet, was bedeutet, dass irgendwelches Wasser, das in dem Reaktionsmedium vorhanden sein mag, nicht in einer Menge vorhanden ist, die ausreichend ist, um zu bewirken, dass entweder die spezielle Reaktion oder dieses Medium so betrachtet wird, als dass es eine getrennte wässrige oder Wasserphase oder -schicht zusätzlich zu den organischen Phasen umfasst. In Abhängigkeit von den speziellen gewünschten Produkten umfassen geeignete polare Lösungsmittel z. B. Nitrile, Lactone, Alkanole, cyclische Acetale, Wasser, Pyrrolidone, Formamide, Sulfoxide und ähnliche. In einer Ausführungsform zeigen der eine oder die mehreren Reaktanten, der Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysator und der optionale freie Organophosphorligand ausrei-

chende Löslichkeit in dem polaren Lösungsmittel, so dass Phasentransfermittel oder oberflächenaktive Substanzen nicht benötigt werden.

[0057] Mischungen aus einem oder mehreren unterschiedlichen polaren Lösungsmitteln können eingesetzt werden, falls gewünscht. Der Hildebrand-Löslichkeitsparameter für das polare Lösungsmittel oder die Mischungen aus einem oder mehreren unterschiedlichen polaren Lösungsmitteln sollte kleiner als etwa 13,5 $(cal/cm^3)^{1/2}$) oder 873 $(kJ/cm^3)^{1/2}$, vorzugsweise kleiner als etwa 13,0 $(cal/cm^3)^{1/2}$) oder 841 $(kJ/cm^3)^{1/2}$ und bevorzugter kleiner als etwa (12,5 $(cal//cm^3)^{1/2}$) oder 809 $(kJ/cm^3)^{1/2}$ sein. Die Menge an eingesetztem polaren Lösungsmittel ist für die betreffende Erfindung nicht entscheidend und muss nur die Menge sein, die ausreichend ist, um dem Reaktionsmedium die spezielle Metallkonzentration, die für ein gegebenes Verfahren erwünscht ist, bereitzustellen. Im Allgemeinen kann die Menge an polarem Lösungsmittel, die eingesetzt wird, von etwa 5 Gew.-% bis zu etwa 99 Gew.-% oder mehr, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmischung, reichen.

[0058] Veranschaulichende polare Lösungsmittel, die in dieser Erfindung nützlich sind, umfassen z. B. Propionitril, 1,3-Dioxolan, 3-Methoxypropionitril, N-Methylpyrrolidon, N,N-Dimethylformamid, 2-Methyl-2-oxazolin, Adiponitril, Acetonitril, ε-Caprolacton, Glutaronitril, 3,-Methyl-2-oxazolidinon, Wasser, Dimethylsulfoxid und Sulfolan. Die Löslichkeitsparameter von veranschaulichenden polaren Lösungsmitteln sind in der Tabelle unten angegeben.

Tabelle – Löslichkeitsparameter von veranschaulichenden polaren Lösungsmitteln

Polares Lösungsmittel	$\delta_{Lösungsmittel}$ $(cal/cm^3)^{1/2}$	$\delta_{Lösungsmittel}$ $(kJ/m^3)^{1/2}$
Propionitril	10,73	694
1,3-Dioxolan	11,33	733
3-Methoxypropionitril	11,37	735
N-Methylpyrrolidon	11,57	748
N,N-Dimethylformamid	11,76	761
2-Methyl-2-oxazolin	12,00	776
Adiponitril	12,05	779
Acetonitril	12,21	790
ε-Caprolacton	12,66	819
Sulfolan	12,80	828
Glutaronitril	13,10	847
Dimethylsulfoxid	13,10	847
3-Methyl-2-oxazolidinon	13,33	862
Wasser	23,53	1522

[0059] Die gewünschten Produkte dieser Erfindung können selektiv durch Extraktion und Phasentrennung in einem unpolaren Lösungsmittel gewonnen werden. Wie oben angegeben kann das unpolare Lösungsmittel mit dem polaren Lösungsmittel während der Reaktion vorhanden sein oder die Reaktionsproduktflüssigkeit kann mit dem unpolaren Lösungsmittel nach der Reaktion in Berührung gebracht werden. Das gewünschte Reaktionsprodukt wird vorzugsweise aus der Reaktionsproduktflüssigkeit durch die Verwendung eines geeigneten unpolaren Lösungsmittels extrahiert, so dass jegliche Extraktion des einen oder der mehreren Reaktanten, des Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysators und des optionalen freien Organophosphorliganden aus der Reaktionsflüssigkeit minimiert oder eliminiert wird. In Abhängigkeit von den speziellen gewünschten Produkten umfassen geeignete unpolare Lösungsmittel z. B. Alkane, Cycloalkane, Alkene, Aldehyde, Ketone,

Ether, Ester, Amine, Aromaten, Silane, Silicone, Kohlendioxid und ähnliche. Beispiele für ungeeignete unpolare Lösungsmittel umfassen Fluorkohlenstoffe und fluorierte Kohlenwasserstoffe. Sie sind infolge ihrer hohen Kosten, des Risikos der Umweltverschmutzung und des Potentials zur Ausbildung von Mehrfachphasen unerwünscht.

[0060] Mischungen aus einem oder mehreren unterschiedlichen unpolaren Lösungsmitteln können eingesetzt werden, falls gewünscht. Die Menge an unpolarem Lösungsmittel, die eingesetzt wird, ist für die betreffende Erfindung nicht entscheidend und muss nur die Menge sein, die ausreichend ist, um das eine oder die mehreren Produkte aus der Reaktionsproduktflüssigkeit für jedes gegebene Verfahren zu extrahieren. Im Allgemeinen kann die Menge an unpolarem Lösungsmittel, die eingesetzt wird, von etwa 5 Gew.-% bis zu etwa 50 Gew.-% oder mehr, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsproduktflüssigkeit, reichen.

[0061] Veranschaulichende unpolare Lösungsmittel, die in dieser Erfindung nützlich sind, umfassen z. B. Propan, 2,2-Dimethylpropan, Butan, 2,2-Dimethylbutan, Pentan, Isopropylether, Hexan, Triethylamin, Heptan, Octan, Nonan, Decan, Isobutylisobutyrat, Tributylamin, Undecan, 2,2,4-Trimethylpentylacetat, Isobutylheptylketon, Diisobutylketon, Cyclopentan, Cyclohexan, Isobutylbenzol, n-Nonylbenzol, n-Octylbenzol, n-Butylbenzol, p-Xylol, Ethylbenzol, 1,3,5-Trimethylbenzol, m-Xylol, Toluol, o-Xylol, Decen, Dodecen, Tetradecen und Heptadecanal. Die Löslichkeitsparameter von veranschaulichenden unpolaren Lösungsmitteln sind in der Tabelle unten angegeben.

Tabelle – Löslichkeitsparameter von veranschaulichenden unpolaren Lösungsmitteln

Unpolares Lösungsmittel	$\delta_{Lösungsmittel}$ $(cal/cm^3)^{1/2}$	$\delta_{Lösungsmittel}$ $(kJ/m^3)^{1/2}$
Propan	5,76	373
2,2-Dimethylpropan	6,10	395
Butan	6,58	426
2,2-Dimethylbutan	6,69	433
Pentan	7,02	454
Isopropylether	7,06	457
Hexan	7,27	470
Triethylamin	7,42	480
Heptan	7,50	485
Octan	7,54	488
Nonan	7,64	494
Decan	7,72	499
Isobutylisobutyrat	7,74	501
Tributylamin	7,76	502
Undecan	7,80	505
2,2,4-Trimethylpentylacetat	7,93	513
Isobutylheptylketon	7,95	514
Diisobutylketon	8,06	521
Cyclopentan	8,08	523
Cyclohexan	8,19	530
n-Nonylbenzol	8,49	549
n-Octylbenzol	8,56	554
n-Butylbenzol	8,57	554
p-Xylol	8,83	571
Ethylbenzol	8,84	572
1,3,5-Trimethylbenzol	8,84	572
m-Xylol	8,88	574
Toluol	8,93	578
o-Xylol	9,06	586

[0062] Extraktion, um eine Phase, die den einen oder die mehreren Reaktanten, Metall-Organophosphorliganden-Komplex-Katalysator, optionalen freien Organophosphorliganden und polares Lösungsmittel enthält, und mindestens eine andere Phase, die ein oder mehrere Produkte und unpolares Lösungsmittel enthält, zu erhalten, ist ein Gleichgewichtsprozess. Die relativen Volumina des unpolaren Lösungsmittels (oder Extraktionslösung) und des polaren Lösungsmittels oder der Reaktionsproduktflüssigkeit in diesem Extraktionsvorgang werden teilweise durch die Löslichkeit des einen oder der mehreren Reaktanten, des Metall-Organophosphorliganden-Komplex-Katalysators, des optionalen freien Organophosphorliganden und des einen oder der mehreren

Produkte in den verwendeten Lösungsmitteln und durch die Menge des gewünschten zu extrahierenden Produkts bestimmt. Zum Beispiel ist es, wenn das gewünschte Produkt extrahiert wird, falls das zu extrahierende gewünschte Produkt hohe Löslichkeit in dem unpolaren Lösungsmittel zeigt und in einer relativ geringen Konzentration in der Reaktionsproduktflüssigkeit vorhanden ist, möglich, das gewünschte Produkt unter Verwendung des unpolaren Lösungsmittels in einem relativ kleinen Volumenverhältnis zu der Reaktionsproduktflüssigkeit zu extrahieren. Die oben beschriebenen polaren und unpolaren Lösungsmittel können als Extraktionslösungsmittel verwendet werden.

[0063] Ferner ist es, wenn die Konzentration des gewünschten Produkts hoch wird, üblicherweise erforderlich, das Verhältnis des unpolaren Lösungsmittels zu der Reaktionsproduktflüssigkeit zur Extraktion des gewünschten Produkts aus der Reaktionsproduktflüssigkeit zu erhöhen. Wenn das gewünschte Produkt relativ geringe Löslichkeit in dem unpolaren Lösungsmittel zeigt, wird das relative Volumen des unpolaren Lösungsmittels oder der Extraktionslösung erhöht werden müssen. Im Allgemeinen kann das Volumenverhältnis des unpolaren Lösungsmittels oder der Extraktionslösung zu der Reaktionsproduktflüssigkeit innerhalb eines Bereichs von etwa 20:1 bis etwa 1:20 geändert werden.

[0064] In einer Ausführungsform können die Produkte, die nach den Verfahren dieser Erfindung hergestellt werden, ausreichende Unpolarität aufweisen, um die Produkte mit dem polaren Lösungsmittel unmischbar zu machen. Phasentrennung kann spontan auftreten oder kann durch eine Änderung der Temperatur oder des Drucks oder durch die Zugabe eines Additivs, z. B. Salz, oder durch die Verdampfung eines Lösungsmittels oder durch Kombinationen davon induziert werden. Die Zugabe eines externen unpolaren Lösungsmittels, um Phasentrennung zu induzieren, mag für bestimmte Verfahren dieser Erfindung nicht erforderlich sein.

[0065] Ausgenommen wie oben erwähnt, hat es in Bezug auf die Extraktionstemperatur keinen Vorteil, eine Temperatur einzusetzen, die höher als die Reaktionstemperatur des speziellen Verfahrens ist, und günstige Ergebnisse können erhalten werden, indem eine Extraktionstemperatur eingesetzt wird, die niedriger als die Reaktionstemperatur des Prozesses ist. In Abhängigkeit von dem speziellen Verfahren können die Extraktionstemperatur von etwa –80°C oder weniger bis zu etwa 200°C oder mehr erreichen.

[0066] Die Zeit zur Vermischung der Reaktionsproduktflüssigkeit mit dem unpolaren Lösungsmittel, d. h. die Zeit vor der Phasentrennung, hängt von der Geschwindigkeit ab, bis die beiden Phasen die Gleichgewichtsbedingung erreichen. Im Allgemeinen kann solche eine Zeit von 1 min oder kürzer bis zu einem längeren Zeitraum von 1 h oder mehr variiert werden.

[0067] Das Extraktionsverfahren dieser Erfindung ist teilweise ein Gleichgewichtsprozess eines Organophosphorliganden, der in zwei getrennten flüssigen Phasen gelöst ist. Die Effizienz dieses Extraktionsverfahrens kann durch einen Verteilungskoeffizienten Kp1 des Organophosphorliganden gemessen werden, der wie folgt definiert ist:

$$Kp1 = \frac{\text{Konzentration von Organophosphorligand in der polaren Phase nach Extraktion}}{\text{Konzentration von Organophosphorligand in der unpolaren Phase nach Extraktion}}$$

[0068] Wenn das eine oder die mehreren gewünschten Produkte zwischen der unpolaren Phase und der polaren Phase durch das Extraktionsverfahren dieser Erfindung verteilt werden, kann der Kp1-Wert des Organophosphorliganden bei einem Niveau von größer als etwa 5, vorzugsweise größer als etwa 7,5 und bevorzugter größer als etwa 10 gehalten werden, in Abhängigkeit von der Effizienz des Extraktionsverfahrens. Wenn dieser Kp1-Wert hoch ist, wird sich der Organophosphorligand vorzugsweise in der polaren Phase verteilen. Wie in Kp1 verwendet, umfasst die Konzentration von Organophosphorligand sowohl freien Organophosphorliganden als auch Organophosphorliganden, der mit dem Metall komplexiert ist.

[0069] Das Extraktionsverfahren dieser Erfindung ist auch teilweise ein Gleichgewichtsprozess eines oder mehrerer Produkte, die in zwei getrennten flüssigen Phasen gelöst sind. Die Effizienz dieses Extraktionsverfahrens kann durch einen Verteilungskoeffizienten Kp2 des einen oder der mehreren Produkte gemessen werden, der wie folgt definiert ist:

$$Kp2 = \frac{\text{Konzentration von Produkten in der polaren Phase nach Extraktion}}{\text{Konzentration von Produkten in der unpolaren Phase nach Extraktion}}$$

[0070] Wenn das eine oder die mehreren gewünschten Produkte zwischen der unpolaren Phase und der polaren Phase durch das Extraktionsverfahren dieser Erfindung verteilt werden, kann der Kp2-Wert der Produkte bei einem Niveau von kleiner als etwa 2, vorzugsweise kleiner als etwa 1,5 und bevorzugter kleiner als etwa 1 gehalten werden, in Abhängigkeit von der Effizienz des Extraktionsverfahrens. Wenn dieser Kp2-Wert niedrig ist, werden sich die Produkte vorzugsweise in der unpolaren Phase verteilen.

[0071] Das Extraktionsverfahren dieser Erfindung ist ferner teilweise ein Gleichgewichtsprozess eines oder mehrerer Organophosphorligandzersetzungsprodukte, die in zwei getrennten flüssigen Phasen gelöst sind. Die Effizienz dieses Extraktionsverfahrens kann durch einen Verteilungskoeffizienten Kp3 des einen oder der mehreren Organophosphorligandzersetzungsprodukte gemessen werden, der wie folgt definiert ist:

$$Kp3 = \frac{\text{Konzentration von Organophosphorligandzersetzungsprodukten in der polaren Phase nach Extraktion}}{\text{Konzentration von Organophosphorligandzersetzungsprodukten in der unpolaren Phase nach Extraktion}}$$

[0072] Wenn das eine oder die mehreren Organophosphorligandzersetzungsprodukte zwischen der unpolaren Phase und der polaren Phase durch das Extraktionsverfahren dieser Erfindung verteilt werden, kann der Kp3-Wert der Organophosphorligandzersetzungsprodukte bei einem Niveau von kleiner als etwa 2, vorzugsweise kleiner als etwa 1,5 und bevorzugter kleiner als etwa 1 gehalten werden, in Abhängigkeit von der Effizienz des Extraktionsverfahrens. Wenn dieser Kp3-Wert niedrig ist, werden sich die Organophosphorligandzersetzungsprodukte vorzugsweise in der unpolaren Phase verteilen.

[0073] Das Extraktionsverfahren dieser Erfindung ist auch noch teilweise ein Gleichgewichtsprozess eines oder mehrerer Reaktionsnebenprodukte, die in zwei getrennten flüssigen Phasen gelöst sind. Die Effizienz dieses Extraktionsverfahrens kann durch einen Verteilungskoeffizienten Kp4 des einen oder der mehreren Reaktionsnebenprodukte gemessen werden, der wie folgt definiert ist:

$$Kp4 = \frac{\text{Konzentration von Reaktionsnebenprodukten in der polaren Phase nach Extraktion}}{\text{Konzentration von Reaktionsnebenprodukten in der unpolaren Phase nach Extraktion}}$$

[0074] Wenn das eine oder die mehreren Reaktionsnebenprodukte zwischen der unpolaren Phase und der polaren Phase durch das Extraktionsverfahren dieser Erfindung verteilt werden, kann der Kp4-Wert der Reaktionsnebenprodukte bei einem Niveau von kleiner als etwa 2, vorzugsweise kleiner als etwa 1,5 und bevorzugter kleiner als etwa 1 gehalten werden, in Abhängigkeit von der Effizienz des Extraktionsverfahrens. Wenn dieser Kp4-Wert niedrig ist, werden sich die Reaktionsnebenprodukte vorzugsweise in der unpolaren Phase verteilen.

[0075] Das Extraktionsverfahren dieser Erfindung wird in einer solchen Art und Weise durchgeführt, dass die drei Trennkriterien erfüllt sind. Die drei Kriterien werden hierin als Extraktionsfaktoren bezeichnet und basieren auf Verhältnissen der oben definierten Verteilungskoeffizienten. Die Verhältnisse, die durch die Extraktionsfaktoren dargestellt werden, schließen Selektivität der polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf das Produkt, Selektivität der polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf die Organophosphorligandzersetzungsprodukte und Selektivität der polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf die Reaktionsnebenprodukte ein. Die drei Extraktionsfaktoren sind unten ausgeführt.

[0076] Der Extraktionsfaktor, der die Selektivität der polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf das eine oder die mehreren Produkte definiert, ist ein Verteilungskoeffizientenverhältnis wie folgt:

$$Ef1 = \frac{\text{Verteilungskoeffizient Kp1 des Organophosphorliganden}}{\text{Verteilungskoeffizient Kp2 des einen oder der mehreren Produkte}}$$

[0077] Der Ef1-Wert für das obige Verhältnis wird bei einem Niveau von größer als etwa 2,5, vorzugsweise größer als etwa 3,0 und bevorzugter größer als etwa 3,5 gehalten, in Abhängigkeit von der Effizienz des Extraktionsverfahrens. Wenn dieser Ef1-Wert hoch ist, wird die Extraktionsselektivität hoch sein.

[0078] Der Extraktionsfaktor, der die Selektivität der polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf das eine oder die mehreren Organophosphorligandzersetzungsprodukte definiert, ist ein Verteilungskoeffizientenverhältnis wie folgt:

$$Ef2 = \frac{\text{Verteilungskoeffizient Kp1 des Organophosphorliganden}}{\text{Verteilungskoeffizient Kp3 des einen oder der mehreren Organophosphorligandzersetzungsprodukte}}$$

[0079] Der Ef2-Wert des obigen Verhältnisses wird bei einem Niveau von größer als etwa 2,5, vorzugsweise größer als etwa 3,0 und bevorzugter größer als etwa 3,5 gehalten, in Abhängigkeit von der Effizienz des Extraktionsverfahrens. Wenn dieser Ef2-Wert hoch ist, wird die Extraktionsselektivität hoch sein.

[0080] Der Extraktionsfaktor, der die Selektivität der polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf das eine oder die mehreren Reaktionsnebenprodukte definiert, ist ein Verteilungskoeffizientenverhältnis wie folgt:

$$Ef3 = \frac{\text{Verteilungskoeffizient Kp1 des Organophosphorliganden}}{\text{Verteilungskoeffizient Kp4 des einen oder der mehreren Reaktionsnebenprodukte}}$$

[0081] Der Ef3-Wert des obigen Verhältnisses wird bei einem Niveau von größer als etwa 2,5, vorzugsweise größer als etwa 3,0 und bevorzugter größer als etwa 3,5 gehalten, in Abhängigkeit von der Effizienz des Extraktionsverfahrens. Wenn dieser Ef3-Wert hoch ist, wird die Extraktionsselektivität hoch sein.

[0082] Das Extraktionsverfahren dieser Erfindung kann in einer oder mehreren Stufen durchgeführt werden. Die exakte Anzahl von Extraktionsstufen wird durch den besten Kompromiss zwischen Kapitalkosten und Erreichen von hoher Extraktionseffizienz und Leichtigkeit des Betriebs, ebenso wie durch die Stabilität der Ausgangsmaterialien und des gewünschten Reaktionsprodukts bei den Extraktionsbedingungen gelenkt. Auch kann das Extraktionsverfahren dieser Erfindung in einer absatzweisen oder kontinuierlichen Art und Weise durchgeführt werden. Wenn es kontinuierlich durchgeführt wird, kann die Extraktion im Gleich- oder Gegenstromverfahren durchgeführt werden oder fraktionelle Gegenstromextraktion kann verwendet werden. Geeignete fraktionelle Gegenstromextraktionsmethoden sind in ebenfalls anhängigen U.S.-Patentanmeldungen Aktenzeichen Nrn. D-18040 und D-18041 offenbart, die am selben Tag wie diese eingereicht wurden und deren Offenbarungen hierin durch Bezugnahme aufgenommen sind. In einer Ausführungsform, wenn die Reaktionsproduktflüssigkeit abgetrennt wird, enthält die Reaktionsproduktflüssigkeit vorzugsweise mindestens 5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 10 Gew.-% eines oder mehrerer Produkte.

[0083] Veranschaulichende Arten von Extraktoren, die in dieser Erfindung eingesetzt werden können, umfassen z. B. Kolonnen, Zentrifugen, Mischabsetzer und verschiedene Vorrichtungen. Extraktoren, die eingesetzt werden könnten, umfassen ruhende Kolonnen, z. B. Spray-, Traufenkolonnen, und gepackte bewegte Kolonnen, z. B. Pulsationskolonnen, drehend bewegte und Schwingbodenkolonnen, Mischabsetzter, z. B. Mischab-

setzer mit Umlaufpumpen, statische Mischabsetzer und bewegte Mischabsetzer, Zentrifugalextraktoren, z. B. solche, die von Robatel, Luwesta, deLaval, Dorr Oliver, Bird und Podbielniak hergestellt werden, und verschiedene Extraktoren, z. B. der Emulsionsphasenkontaktor und Hohlfasermembran. Eine Beschreibung dieser Vorrichtungen ist im Handbook of Solvent Extraction, Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1991, zu finden, dessen Offenbarung hierin durch Bezugnahme aufgenommen ist. Wie in dieser Erfindung verwendet, können die verschiedenen Arten von Extraktoren in jeder beliebigen Kombination kombiniert werden, um die gewünschte Extraktion zu bewirken.

[0084] Der Extraktion folgend können die gewünschten Produkte zusammen mit irgendwelchen Organophosphorligandzersetzungsprodukten und Reaktionsnebenprodukten durch Phasentrennung gewonnen werden, bei welcher die unpolare Phase, die ein oder mehrere Produkte, Organophosphorligandzersetzungsprodukte und Reaktionsnebenprodukten enthält, von der polaren Phase getrennt wird. Die Phasentrenntechniken können den Techniken entsprechen, die bislang in konventionellen Prozessen eingesetzt wurden und können in dem Extraktor oder in einer getrennten Flüssig-Flüssig-Trennvorrichtung bewerkstelligt werden. Geeignete Flüssig-Flüssig-Trennvorrichtungen umfassen, sind aber nicht beschränkt auf Koaleszierer, Zyklone und Zentrifugen. Typische Gerätschaften, die als Vorrichtungen zur Flüssig-Flüssig-Phasentrennung verwendet werden, sind im Handbook of Separation Process Technology, ISBN 0-471-89558-X, John Wiley & Sons, Inc. 1987, beschrieben, dessen Offenbarung hierin durch Bezugnahme aufgenommen ist.

[0085] Vom Gesichtspunkt der freien Energie sollte, um Auflösung oder Mischbarkeit eines phosphorhaltigen Liganden in einem bestimmten Lösungsmittel zu erreichen, die Mischungsenthalpie so klein wie möglich sein. Die Mischungsenthalpie (ΔH_m) kann durch die Hildebrand-Gleichung (1)

$$\Delta H_m = \Phi_s \Phi_L V(\delta_{\text{Lösungsmittel}} - \delta_{\text{Ligand}})^2 \quad (1)$$

unter Verwendung der Löslichkeitsparameter des Lösungsmittels ($\delta_{\text{Lösungsmittel}}$) und Liganden ($\delta_{\text{Ligand}}$) angenähert werden, worin V das Molvolumen der Mischung ist und Φ_s und Φ_L die Volumenanteile des Lösungsmittels bzw. Liganden sind. Auf Basis von Gleichung (1) würde das ideale Lösungsmittel für einen Liganden den gleichen Löslichkeitsparameter wie der Ligand selbst haben, so dass $\Delta H_m = 0$ ist. Für jeden Liganden jedoch gibt es einen charakteristischen Bereich, der von seinem Löslichkeitsparameter herrührt, der alle Flüssigkeiten umfasst, die Lösungsmittel für den Liganden sind. Im Allgemeinen wird ein Lösungsmittel oder eine Lösungsmittelmischung mit einem Löslichkeitsparameter, der innerhalb von zwei Einheiten des Löslichkeitsparameters des Liganden liegt, den Liganden lösen; es können jedoch manchmal relativ große Abweichungen von diesem Wert auftreten, insbesondere, wenn starke Wasserstoffbrückenwechselwirkungen vorliegen. Deshalb kann Gleichung (2)

$$\delta_{\text{Lösungsmittel}} - \delta_{\text{Ligand}} < 2{,}0\ (\text{cal/cm}^3)^{1/2} \quad (2)$$

halbquantitativ verwendet werden, um zu bestimmen, ob eine Flüssigkeit ein gutes Lösungsmittel für einen gegebenen Liganden ist. In Gleichung (2) stellen $\delta_{\text{Lösungsmittel}}$ und δ_{Ligand} die Löslichkeitsparameter des Lösungsmittels bzw. Liganden dar.

[0086] Für die Zwecke dieser Erfindung können die Löslichkeitsparameter für Lösungsmittel aus Gleichung (3) berechnet werden:

$$\delta_{\text{Lösungsmittel}} = (\Delta H_v - RT)d/MW \quad (3)$$

in welcher ΔH_v die Verdampfungswärme ist, R die Gaskonstante ist, T die Temperatur in absoluten Graden ist, d die Dichte des Lösungsmittels ist und MW das Molekulargewicht des Lösungsmittels ist. Die Löslichkeitsparameter für eine breite Vielzahl von Lösungsmitteln wurden von K. L. Hoy, "New Values of the Solubility Parameters from Vapor Pressure Data", Journal of Paint Technology, 42, (1970), 76, berichtet.

[0087] Die Verdampfungswärme für phosphorhaltige Verbindungen kann nicht leicht gemessen werden, da viele dieser Verbindungen sich bei höheren Temperaturen zersetzen. Des weiteren sind, da viele phosphorhaltige Verbindungen bei Raumtemperatur Feststoffe sind, Dichtemessungen ungeeignet. Die Löslichkeitsparameter für phosphorhaltige Liganden in Einheiten von $(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ können unter Verwendung von Gleichung (4)

$$\delta_{\text{Ligand}} = (\Sigma F_T + 135{,}1)/(0{,}01211 + \Sigma N_i V_{1i})1000 \quad (4)$$

aus der Gruppenverteilungstheorie, wie sie von (1) K. L. Hoy, "New Values of the Solubility Parameters from

Vapor Pressure Data", Journal of Paint Technology, 42, (1970), 76, und (2) L. Constantinou, R. Gani, J. P. O'Connell, "Estimation of the Acentric Factor and the Liquid Molar Volume at 298 K Using a New Group Contribution Method", Fluid Phase Equilibria, 103, (1995), 11, entwickelt worden ist, berechnet werden. In Gleichung (4) ist ΣF_T die Summe aller molaren Gruppenanziehungskonstanten und $\Sigma N_i V_{1i}$ ist die Summe aller Konstanten des flüssigen Molvolumens erster Ordnung V_{1i}, die N_1-mal auftreten. Diese Methoden wurden erweitert, um die molare Gruppenanziehungskonstante von 79,4 $(cal/cm^3)^{1/2}$/mol und die Konstante des flüssigen Molvolumens erster Ordnung von 0,0124 m^3/kmol für (> P-), die sich von Triphenylphosphin-Daten herleiten, die in T. E. Daubret, R. P. Danner, H. M. Sibul und C. C. Stebbins, "DIPPR Data Compilation of Pure Compound Properties", Projekt 801, Sponsor Release, Juli 1995, Design Institute for Physical Property Data, AIChE, New York, NY, zu finden sind, zu umfassen.

[0088] Demgemäß umfassen veranschaulichende Formylesterprodukte zum Beispiel Formylundecanoate, wie etwa 11-Formylundecanoate, 10-Formylundecanoat, 9-Formylundecanoat und ähnliche. Bevorzugte Formylester werden durch die Formel H-C(O)-CH_2-CH_2-$(CH_2)_7$-CH_2-C(O)-OR dargestellt, worin R gleich Wasserstoff oder ein substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoff mit einer Kohlenstoffanzahl ist, die ausreicht, um diesen Formylester mit einem unpolaren Lösungsmittel mischbar zu machen. Typischerweise enthält R etwa 6 oder 7 bis etwa 30 Kohlenstoffatome. Beispiele für geeignete substituierte und unsubstituierte Formylesterprodukte umfassen solche zulässigen substituierten und unsubstituierten Formylesterprodukte, die in Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Springer Verlag KG, 4. Auflage, beschrieben sind, dessen einschlägige Teile hierin durch Bezugnahme aufgenommen sind.

[0089] Bevorzugte Formylesterprodukte umfassen Formylundecanoate und/oder Derivate davon. Wie hierin verwendet, umfassen Derivate von Formylestern zum Beispiel Formylsäuren und Salze von Formylsäuren. Es ist nicht beabsichtigt, diese Erfindung in irgendeiner Art und Weise durch die zulässigen Derivate von Formylestern zu beschränken.

[0090] Die Formylester, die nach den Verfahren dieser Erfindung hergestellt werden, können weitere Reaktion(en) erfahren, um gewünschte Derivate davon zu erlangen. Solche zulässigen Derivatisierungsreaktionen können gemäß üblichen Vorgehensweisen, die in der Technik bekannt sind, durchgeführt werden. Beispielhafte Derivatisierungsreaktionen umfassen zum Beispiel Hydrierung, Veresterung, Veretherung, Aminierung, Alkylierung, Dehydrierung, Reduktion, Acylierung, Kondensation, Carboxylierung, Carbonylierung, Oxidation, Cyclisierung, Silylierung und ähnliche, einschließlich zulässigen Kombination davon. Es ist nicht beabsichtigt, dass diese Erfindung in irgendeiner Art und Weise durch zulässige Derivatisierungsreaktionen von Formylestern beschränkt wird.

[0091] Es ist im Allgemeinen bevorzugt, die Hydroformylierungsverfahren dieser Erfindung in einer kontinuierlichen Art und Weise durchzuführen. Im Allgemeinen sind kontinuierliche Hydroformylierungsverfahren in der Technik wohl bekannt und können beinhalten: (a) Hydroformylierung des (der) olefinischen Ausgangsmaterials(ien) mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in einer flüssigen homogenen Reaktionsmischung, die ein polares Lösungsmittel, den Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysator, freien Organophosphorliganden und optional ein unpolares Lösungsmittel enthält, (b) Beibehalten der Reaktionstemperatur und der Druckbedingungen, die die Hydroformylierung des (der) olefinischen Ausgangsmaterials(ien) begünstigen, (c) Zuführen von Nachschubmengen von olefinischem(n) Ausgangsmaterial(ien), Kohlenmonoxid und Wasserstoff zum Reaktionsmedium, wenn diese Reaktanten aufgebraucht sind, (d) Mischen mindestens eines Teils des Reaktionsmediums mit einem unpolaren Lösungsmittel, um das (die) gewünschte(n) Aldehydhydroformylierungsprodukt(e) aus dem Reaktionsmedium zu extrahieren, und (e) Gewinnen des (der) gewünschten Aldehydprodukts(e) durch Phasentrennung.

[0092] Am Ende (oder während) des Verfahrens dieser Erfindung können die gewünschten Formylester aus den Reaktionsmischungen, die in dem Verfahren dieser Erfindung verwendet werden, gewonnen werden. Zum Beispiel kann in einem kontinuierlichen Verfahren mit Rückführung des flüssigen Katalysators der Teil der flüssigen Reaktionsmischung (der Formylesterprodukt, Katalysator usw. enthält), der aus der Reaktionszone entnommen wird, in eine Trennzone geführt werden, wo das gewünschte Formylesterprodukt extrahiert und über Phasentrennung von der flüssigen Reaktionsmischung abgetrennt und weiter gereinigt werden kann, falls gewünscht. Die verbleibende katalysatorhaltige flüssige Reaktionsmischung kann dann der Reaktionszone wieder zugeführt werden, wie es auch mit anderen Stoffen, z.B. nicht umgesetztem Olefin, zusammen mit irgendwelchem Wasserstoff und Kohlenmonoxid, die in der flüssigen Reaktion nach Trennung derselben von dem Formylesterprodukt gelöst sind, erfolgen kann. Der Phasentrennung, bei welcher eine Schicht der Extraktionsflüssigkeit, z.B. unpolares Lösungsmittel und ein oder mehrere Organophosphorligandzersetzungsprodukte, ein oder mehrere Reaktionsnebenprodukte und ein oder mehrere Formylester, von einer Schicht der verblei-

benden Reaktionsproduktflüssigkeit getrennt wird, folgend können die gewünschten Formylester dann von den unerwünschten Organophosphorligandzersetzungsprodukten und Reaktionsnebenprodukten durch übliche Verfahren, wie etwa Destillation, abgetrennt werden.

Hydrierungsschritt oder -stufe

[0093] Die Hydrierungsverfahren beinhalten Umsetzen eines oder mehrerer substituierten oder unsubstituierten Formylester, z.B. 11-Formylundecanoat, zu einem oder mehreren substituierten oder unsubstituierten Esteralkoholen, z.B. 12-Hydroxydodecanoat, oder zu einem oder mehreren substituierten oder unsubstituierten Diolen, z.B. 1,12-Dodecandiole, in einem oder mehreren Schritten oder Stufen. Wie hierin verwendet, ist beabsichtigt, dass der Begriff "Hydrierung" alle zulässigen Hydrierungsverfahren umfasst, aber nicht darauf beschränkt ist, die Umsetzen eines oder mehrerer substituierten oder unsubstituierten Formylester, z.B. Formylundecanoate, zu einem oder mehreren substituierten oder unsubstituierten Esteralkoholen, z.B. Hydroxydodecanoaten, oder zu einem oder mehreren substituierten oder unsubstituierten Diolen, z.B. Dodecandiolen, beinhaltet. Im Allgemeinen umfasst der Hydrierungsschritt oder die Hydrierungsstufe Umsetzen eines oder mehrerer substituierten oder unsubstituierten Formylester in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators, um einen oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Esteralkohole oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Diole zu erzeugen.

[0094] Formylundecanoate, die in den Hydrierungsverfahren nützlich sind, sind bekannte Stoffe und können durch die oben beschriebenen Hydroformylierungsschritte oder andere übliche Verfahren hergestellt werden. Reaktionsmischungen, die Formylundecanoate enthalten, können hierin nützlich sein. Die Menge an Formyldecanoaten, die in dem Hydrierungsschritt verwendet wird, ist nicht genau entscheidend und kann irgendeine Menge sein, die ausreichend ist, um Hydroxydodecanoate und/oder Decandiole, vorzugsweise mit hohen Selektivitäten, herzustellen. Die Formylundecanoate können dem Reaktor in irgendeiner üblichen Art und Weise zugeführt werden, wie etwa in Lösung oder als reine Flüssigkeit.

[0095] Das Hydrierungsverfahren kann in einem oder mehreren Schritten oder Stufen und in jeder zulässigen Reihenfolge von Schritten oder Stufen durchgeführt werden. In einem einstufigen Verfahren sind Hydroxydodecanoate und/oder Dodecandiole die gewünschten Produkte, die die Reaktionszone verlassen. In einem Mehrschritt- oder Mehrstufenverfahren sind Zwischenprodukte die Hauptprodukte, die die einzelnen Reaktionszonen verlassen.

[0096] Die speziellen Hydrierungsreaktionsbedingungen sind nicht genau entscheidend und können irgendwelche wirksamen Hydrierungsbedingungen sein, die ausreichend sind, um die Hydroxydodecanoate und/oder Dodecandiole zu erzeugen. Die Reaktoren können Rührkessel, Rohrreaktoren und ähnliche sein. Die exakten Reaktionsbedingungen werden von dem besten Kompromiss zwischen dem Erreichen von hoher Katalysatorselektivität, -aktivität, -lebensdauer und Leichtigkeit des Betriebs ebenso wie von der ursprünglichen Reaktivität der infrage stehenden Formylundecanoate und der Stabilität der Formylundecanoate und des gewünschten Reaktionsprodukts gegenüber den Reaktionsbedingungen gelenkt. Beispiele für bestimmte Reaktionsbedingungen, die bei den Hydrierungsverfahren eingesetzt werden können, sind zum Beispiel in P.N. Rylander, Hydrogenation Methods, Academic Press, New York, 1985, Kapitel 5, dessen Offenbarung hierin durch Bezugnahme aufgenommen ist, beschrieben. Produkte können nach einer speziellen Reaktionszone gewonnen und, falls gewünscht, gereinigt werden, obwohl sie in die nächste Reaktionszone ohne Reinigung eingeführt werden können. Gewinnung und Reinigung können irgendwelche geeigneten Maßnahmen erfolgen, die zum Großteil durch die speziellen eingesetzten Reaktanten bestimmt werden.

[0097] Die Hydrierungsreaktion kann bei einer Temperatur von etwa 0°C bis etwa 400°C für einen Zeitraum von etwa 1 Minute oder kürzer bis zu etwa 4 Stunden oder länger durchgeführt werden, wobei die längere Zeitdauer bei der niedrigeren Temperatur verwendet wird, vorzugsweise bei etwa 50°C bis etwa 300°C für etwa 1 Minute oder kürzer bis zu etwa 2 Stunden oder länger und bevorzugter bei etwa 50°C bis etwa 250°C für etwa 3 Stunden oder kürzer. Die Temperatur sollte ausreichend sein, dass Reaktion erfolgt (was je nach Katalysatorsystem variieren kann), aber nicht so hoch, um Zersetzung oder Polymerisation des Formylundecanoats zu bewirken.

[0098] Die Hydrierungsreaktion kann über einen breiten Bereich von Drücken im Bereich von etwa 10 psig bis etwa 4.500 psig durchgeführt werden. Es ist vorzuziehen, die Hydrierungsreaktion bei Drücken von etwa 100 psig bis etwa 2.000 psig durchzuführen. Die Hydrierungsreaktion wird vorzugsweise im flüssigen oder dampfförmigen Zustand oder Mischungen davon bewirkt. Der Gesamtdruck wird von dem verwendeten Katalysatorsystem abhängen. Der Wasserstoffpartialdruck sollte ausgewählt werden, um die Effizienz des Hydrie-

rungskatalysators zu maximieren und die gewünschte Selektivität und den gewünschten Grad an Umsatz zu erhalten.

[0099] Der Hydrierungsreaktionsschritt oder die Hydrierungsreaktionsstufe beinhaltet die Verwendung eines Katalysators. Solche Katalysatoren sind in der Technik bekannt und können in üblichen Mengen verwendet werden. Natürlich können auch Mischungen von Katalysatoren verwendet werden, falls gewünscht. Die eingesetzte Menge an Katalysator wird von den verwendeten Hydrierungsreaktionsbedingungen abhängen und die Menge sollte ausreichend sein, um die gewünschte Selektivität und den gewünschten Grad an Umsatz zu erreichen. Im Allgemeinen sollte die eingesetzte Katalysatormenge ausreichend sein, um einen Umsatz von Formylundecanoaten zu Hydroxyldodecanoaten und/oder Dodecandiolen von mindestens etwa 5 Prozent, vorzugsweise mindestens etwa 20 Prozent und bevorzugter mindestens etwa 50 Prozent zu ermöglichen.

[0100] Wie oben angegeben, können die substituierten und unsubstituierten Hydroxydodecanoate und/oder Dodecandiole, die durch den Hydrierungsschritt hergestellt werden, durch übliche Techniken, wie etwa Filtration, Destillation, Extraktion, Ausfällung, Kristallisation, Membrantrennung oder andere geeignete Maßnahmen abgetrennt werden. Zum Beispiel kann ein rohes Reaktionsprodukt einer Destillationstrennung bei atmosphärischem oder reduziertem Druck über eine gepackte Destillationskolonne unterworfen werden. Reaktive Destillation kann bei der Durchführung des Hydrierungsreaktionsschritts nützlich sein.

[0101] Veranschaulichende substituierte und unsubstituierte Hydroxydodecanoate, die durch die Hydrierstufe oder den Hydrierschritt dieser Erfindung hergestellt werden können, umfassen eines oder mehrere der folgenden: Methyl-12-hydroxydodecanoat, Ethyl-12-hydroxydodecanoat, Propyl-12-hydroxydodecanoat und Butyl-12-hydroxydodecanoat, einschließlich Mischungen, die einen oder mehrere der obigen Esteralkohole enthalten. Bevorzugte Esteralkohole werden durch die Formel $RO(O)C\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$ dargestellt, worin R gleich Wasserstoff oder ein substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoff mit etwa 6 oder 7 bis etwa 30 Kohlenstoffatomen ist. Beispiele für geeignete substituierte und unsubstituierte Esteralkohole umfassen solche zulässigen substituierten und unsubstituierten Esteralkohole, die im Dictionary of Organic Compounds, 6. Auflage, Chapman and Hall, Cambridge, 1996, dessen einschlägige Teile hierin durch Bezugnahme aufgenommen sind, beschrieben sind.

[0102] Veranschaulichende substituierte und unsubstituierte Diole, die durch die Hydrolysestufe oder den Hydrolyseschritt dieser Erfindung hergestellt werden können, umfassen eines oder mehrere der folgenden: 1,12-Dodecandiol, 2-Methyl-1,11-undecandiol, 3-Methyl-1,11-undecandiol, einschließlich Mischungen, die eines oder mehrere der obigen Diole enthalten. Bevorzugte Diole werden durch die Formel $HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$ dargestellt, worin R gleich Wasserstoff oder ein substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoff mit etwa 6 oder 7 bis etwa 30 Kohlenstoffatomen ist. Beispiele für geeignete substituierte und unsubstituierte Diole umfassen solche zulässigen substituierten und unsubstituierten Diole, die im Dictionary of Organic Compounds, 6. Auflage, Chapman and Hall, Cambridge, 1996, beschrieben sind, dessen einschlägige Teile hierin durch Bezugnahme aufgenommen sind.

[0103] Die Hydroxydodecanoate und Dodecandiole, die hierin beschrieben sind, sind in einer Vielzahl von Anwendungen nützlich, wie etwa der Herstellung von synthetischen Fasern, Kunststoffen, Borsten, Folie, Beschichtungen, synthetischem Leder, Weichmachern und Farbbindemitteln, Vernetzungsmittel für Polyurethane und ähnlichen. Die Hydroxydodecanoate können mit Polyolen, wie etwa Diethylenglykol, 1,4-Butandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, Trimethylolpropan und ähnlichen umgesetzt werden, um Polyesterpolyole zu ergeben, die die Flexibilität und die hydrolytische Beständigkeit der Beschichtungen verbessern. Die Polyesterpolyole können mit Diisocyanaten bei der Herstellung von Urethanelastomeren umgesetzt werden. Selbstkondensation des Esteralkohols kann zu einem thermoplastischen Polyester mit einem niedrigen Löslichkeitsparameter führen. Hydrolyse des Esteralkohols zu dem Säurealkohol kann zu einem Vernetzer führen, der doppelte Reaktivität für flüssige Beschichtungen und Pulverbeschichtungen ebenso wie für Klebstoffe aufweist.

Reduktiver Aminierungsschritt oder -stufe

[0104] Die reduktiven Aminierungsverfahren beinhalten Umsetzen (in Verbindung mit Hydratisierung) eines oder mehrerer substituierten oder unsubstituierten Formylester, z.B. 11-Formylundecanoat, zu einem oder mehreren substituierten oder unsubstituierten Aminoestern, z.B. 12-Aminododecanoat, in einer oder mehreren Schritten oder Stufen. Wie hierin verwendet, ist beabsichtigt, dass der Begriff "reduktive Aminierung" alle zulässigen reduktiven Aminierungsverfahren umfasst, aber nicht darauf beschränkt ist, die Umsetzen eines oder mehrerer substituierten oder unsubstituierten Formylester, z.B. Formylundecanoate, zu einem oder mehreren substituierten oder unsubstituierten Aminoestern, z.B. Aminododecanoaten, beinhalten. Im Allgemeinen um-

fasst der reduktive Aminierungsschritt oder die reduktive Aminierungsstufe Umsetzen eines oder mehrerer substituierten oder unsubstituierten Formylester, optional in Gegenwart eines reduktiven Aminierungskatalysators, um einen oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Aminoester herzustellen.

[0105] Formylundecanoate, die in den reduktiven Aminierungsverfahrens nützlich sind, sind bekannte Stoffe und können durch die oben beschriebenen Hydroformylierungsschritte oder durch andere übliche Verfahren hergestellt werden. Reaktionsmischungen, die Formylundecanoate enthalten, können hierin nützlich sein. Die Menge an Formylundecanoaten, die in dem reduktiven Aminierungsschritt eingesetzt wird, ist nicht genau entscheidend und kann irgendeine Menge sein, die ausreichend ist, um Aminododecanoate, vorzugsweise in hohen Selektivitäten, herzustellen.

[0106] Das reduktiver Aminierungsverfahren kann in einem oder mehreren Schritten oder Stufen und in jeder zulässigen Reihenfolge von Schritten oder Stufen durchgeführt werden. In einem einstufigen Verfahren ist Aminododecanoat das gewünschte Produkt, dass die Reaktionszone verlässt. In einem Mehrschritt- oder Mehrstufenverfahren sind Zwischenprodukte die Hauptprodukte, die die einzelnen Reaktionszonen verlassen.

[0107] Die speziellen Bedingungen der reduktiven Aminierungsreaktion sind nicht genau entscheidend und können irgendwelche wirksamen reduktiven Aminierungsbedingungen sein, die ausreichend sind, um die Aminododecanoate herzustellen. Die Reaktoren können Rührkessel, Röhrenreaktoren und ähnliche sein. Die genauen Reaktionsbedingungen werden durch den besten Kompromiss zwischen dem Erreichen hoher Katalysatorselektivität, -aktivität, -lebensdauer und Leichtigkeit des Betriebs ebenso wie durch die ursprüngliche Reaktivität der infrage stehenden Formylundecanoate und die Stabilität der Formylundecanoate und des gewünschten Reaktionsprodukts gegenüber den Reaktionsbedingungen gelenkt. Beispiele für bestimmte Reaktionsbedingungen, die in den reduktiven Aminierungsverfahren eingesetzt werden können, sind zum Beispiel in U.S.-Patenten 2,777,873, 4,766,237, 5,068,398 und 5,700,934 beschrieben, deren Offenbarung hierin durch Bezugnahme aufgenommen ist. Produkte können nach einer speziellen Reaktionszone gewonnen und, falls gewünscht, gereinigt werden, obwohl sie in die nächste Reaktionszone ohne Reinigung eingeführt werden können. Gewinnung und Reinigung kann durch irgendwelche geeigneten Maßnahmen erfolgen, die größtenteils durch die speziellen eingesetzten Reaktanten bestimmt werden.

[0108] Die reduktive Aminierungsreaktion kann bei einer Temperatur von etwa 0°C bis etwa 400°C für einen Zeitraum von etwa 1 Minute oder kürzer bis zu etwa 4 Stunden oder länger durchgeführt werden, wobei die längere Zeitdauer bei der niedrigeren Temperatur verwendet wird, vorzugsweise bei etwa 50°C bis etwa 300°C für etwa 1 Minute oder kürzer bis zu etwa 2 Stunden oder länger und bevorzugter bei etwa 50°C bis etwa 250°C für etwa 1 Minute oder kürzer bis zu 2 Stunden oder länger. Die Temperatur sollte ausreichend sein, dass Reaktion erfolgt (was je nach Katalysatorsystem variieren kann), aber nicht so hoch, um Zersetzung des Formylundecanoats zu bewirken.

[0109] Die reduktive Aminierungsreaktion kann über einen breiten Bereich von Drücken im Bereich von etwa 10 psig bis etwa 4.500 psig durchgeführt werden. Es ist vorzuziehen, die reduktive Aminierungsreaktion bei Drücken von etwa 100 psig bis etwa 2.000 psig durchzuführen. Die reduktive Aminierungsreaktion wird vorzugsweise im flüssigen oder dampfförmigen Zustand oder Mischungen davon bewirkt. Der Gesamtdruck wird von dem verwendeten Katalysatorsystem abhängen. Der Wasserstoffpartialdruck sollte ausgewählt werden, um die Lebensdauer des Aminierungskatalysators zu maximieren und um den gewünschten Grad an Umsatz zu erhalten.

[0110] Ammoniak wird vorzugsweise als das Aminierungsmittel in diesen Reaktionen in üblichen Mengen eingesetzt, vorzugsweise in Überschussmengen, und es kann dem Reaktor in einer Vielzahl von Weisen, einschließlich als Flüssigkeit und als Gas, in Lösung in zum Beispiel Wasser oder als Ammoniumsalze in Lösung oder in irgendeiner anderen geeigneten Art, z.B. Harnstoff, zugeführt werden. Irgendwelches überschüssige Ammoniak wird vorzugsweise nachdem die reduktive Aminierung abgeschlossen ist abgetrennt. Die Formylundecanoate können dem Reaktor in jeder geeigneten Art und Weise, wie etwa in Lösung oder als reine Flüssigkeit, zugeführt werden.

[0111] Einige der Reaktionsschritte oder -stufen können die Verwendung eines Katalysators beinhalten. Solche Katalysatoren sind in der Technik bekannt und können in üblichen Mengen verwendet werden. Katalysatoren, die in der reduktiven Aminierungsstufe oder dem reduktiven Aminierungsschritt nützlich sind, umfassen zum Beispiel Raney-Nickel, Raney-Cobalt, Nickel auf Siliciumdioxid/Aluminiumoxid, Palladium oder Kohlenstoff, Platin auf Kohlenstoff, Rhodium auf Aluminiumoxid und ähnliche. Natürlich können auch Mischungen von Katalysatoren verwendet werden, falls gewünscht. Die eingesetzte Katalysatormenge wird von den verwende-

ten Bedingungen der reduktiven Aminierung abhängen und die Menge sollte ausreichend sein, um die gewünschte Selektivität und den gewünschten Grad an Umsatz zu erreichen. Im Allgemeinen sollte die Menge an eingesetztem Katalysator ausreichend sein, um einen Umsatz von Formylundecanoaten zu Aminododecansäuren von mindestens etwa 5 Prozent, vorzugsweise mindestens etwa 20 Prozent und bevorzugter mindestens etwa 50 Prozent zu ermöglichen.

[0112] Wie oben angegeben, können die substituierten und unsubstituierten Aminododecanoate, die durch den reduktiven Aminierungsschritt erzeugt werden, durch übliche Techniken, wie etwa Filtration, Destillation, Extraktion, Fällung, Kristallisation, Membrantrennung oder andere geeignete Maßnahmen, abgetrennt werden. Zum Beispiel kann ein rohes Reaktionsprodukt einer Destillationstrennung bei atmosphärischem oder reduzierten Druck durch eine gepackte Destillationskolonne unterworfen werden. Reaktive Destillation kann bei der Durchführung des reduktiven Aminierungsschritts nützlich sein.

[0113] Veranschaulichende Aminododecanoate, die nach dem Verfahren dieser Erfindung hergestellt werden können, umfassen zum Beispiel 12-Aminododecanoat, Methyl-12-aminododecanoat, Ethyl-2-aminododecanoat, Propyl-12-aminododecanoat, und Butyl-12-aminododecanoat. Bevorzugte Aminoester werden durch die Formel H_2N-CH_2-CH_2CH_2-$(CH_2)_7$-CH_2-C(O)-OR dargestellt, worin R gleich Wasserstoff oder ein substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoff mit etwa 6 oder 7 bis etwa 30 Kohlenstoffatomen ist. Beispiele für geeignete substituierte und unsubstituierte Aminododecanoate umfassen solche zulässigen substituierten und unsubstituierten Aminododecanoate, die im Dictionary of Organic Compounds, 6. Auflage, Chapman and Hall, Cambridge, 1996, beschrieben sind, dessen einschlägige Teile hierin durch Bezugnahme aufgenommen sind.

Oxidationsstufe oder -schritt

[0114] Die Oxidationsstufe oder der Oxidationsschritt dieser Erfindung beinhaltet Umsetzen eines oder mehrerer substituierten oder unsubstituierten Formylester, z.B. 11-Formylundecanoat, zu einem oder mehreren substituierten oder unsubstituierten Acidoestern, z.B. Monoalkylester von Dodecandisäure. Die Oxidationsstufe oder der Oxidationsschritt dieser Erfindung kann in einem oder mehreren Schritten oder Stufen, vorzugsweise als ein einstufiges Verfahren, durchgeführt werden.

[0115] Wie hierin verwendet, ist beabsichtigt, dass der Begriff "Oxidation" alle zulässigen Oxidationsverfahren umfasst, die Umsetzen eines oder mehrerer substituierten oder unsubstituierten Formylester, z.B. Formylundecanoate, zu einem oder mehreren substituierten oder unsubstituierten Acidoestern, z.B. Monoalkylestern von Dodecandisäure, beinhaltet. Im Allgemeinen umfasst der Oxidationsschritt oder die Oxidationsstufe Umsetzen eines oder mehrerer substituierten oder unsubstituierten Formylester, z.B. 11-Formylundecanoat, mit einer Sauerstoffquelle, z.B. Luft, im Wesentlichen reinen Sauerstoff oder mit Sauerstoff angereicherter Luft, die mindestens etwa 50 Prozent Sauerstoff enthält, optional in Gegenwart eines Oxidationskatalysators oder eines Oxidationskatalysators und eines Promoters und optional eines Initiators, um einen oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Acidoester, z.B. Monoalkylester von Dodecandisäure, herzustellen.

[0116] Formylundecanoate, die in den Oxidationsverfahren nützlich sind, sind oben beschrieben und können nach den oben beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Die Menge an Formylundecanoaten, die in dem Oxidationsschritt eingesetzt wird, ist nicht genau entscheidend und kann irgendeine Menge sein, die ausreichend ist, um Monoalkylester von Dodecandisäure, vorzugsweise in hohen Selektivitäten, herzustellen.

[0117] Oxidationsverfahren kann in einem oder mehreren Schritten oder Stufen und in jeder zulässigen Reihenfolge der Schritte oder Stufen durchgeführt werden. In einem einstufigen Verfahren sind Monoalkylester von Dodecandisäure die gewünschten Produkte, die die Reaktionszone verlassen. In einem Mehrschritt- oder Mehrstufenverfahren sind Zwischenprodukte die Hauptprodukte, die die einzelnen Reaktionszonen verlassen. Natürlich kann eine gewisse Überlappung von einzelnen Umwandlungen auftreten, so dass in einem Zweistufenverfahren einige Umwandlungen in unterschiedlicher Reihenfolge auftreten können.

[0118] Die speziellen Oxidationsreaktionsbedingungen sind nicht genau entscheidend und können irgendwelche wirksamen Oxidationsbedingungen sein, die ausreichend sind, um Monoalkylester von Dodecandisäure zu erzeugen. Die Reaktoren können Rührkessel, Röhrenreaktoren und ähnliche sein. Die exakten Reaktionsbedingungen werden durch den besten Kompromiss zwischen dem Erreichen hoher Selektivität, Aktivität, Lebensdauer und Leichtigkeit des Betriebs, ebenso wie durch die ursprüngliche Reaktivität der infrage stehenden Formylundecanoate und die Stabilität der Formylundecanoate gegenüber den Reaktionsbedingungen gelenkt. Beispiele für bestimmte Reaktionsbedingungen, die in den Oxidationsverfahren eingesetzt werden können, sind zum Beispiel in U.S.-Patenten 5,831,121, 5,840,959, 4,537,987 und 5,817,870 beschrieben, deren

Offenbarung hierin durch Bezugnahme aufgenommen ist. Produkte können nach einer bestimmten Reaktionszone gewonnen und, falls gewünscht, gereinigt werden, obwohl sie in die nächste Reaktionszone ohne Reinigung eingeführt werden können. Gewinnung und Reinigung können durch irgendwelche geeigneten Maßnahmen erfolgen, die größtenteils durch das spezielle eingesetzte Formylundecanoatausgangsmaterial bestimmt werden.

[0119] Die Oxidationsreaktion kann bei einer Temperatur von etwa 0°C bis 200°C für einen Zeitraum von etwa 1 Minute oder kürzer bis zu etwa 4 Stunden oder länger durchgeführt werden, wobei der längere Zeitraum bei der niedrigeren Temperatur verwendet wird, vorzugsweise bei etwa 10°C bis etwa 150°C für etwa 1 Minute oder kürzer bis zu etwa 2 Stunden oder länger und bevorzugter bei etwa 20°C bis etwa 125°C für etwa 1 Minute oder kürzer bis zu etwa 2 Stunden oder länger. Die Temperatur sollte ausreichend sein, dass Reaktion erfolgt (was je nach Katalysatorsystem variieren kann), aber nicht so hoch, um Zersetzung des Formylundecanoats zu bewirken.

[0120] Die Oxidationsreaktion kann über einen breiten Bereich von Drücken, der von etwa 10 psig bis etwa 2.000 psig reicht, durchgeführt werden. Es ist vorzuziehen, die Oxidationsreaktion bei Drücken von etwa 10 psig bis etwa 1.000 psig durchzuführen. Die Oxidationsreaktion wird vorzugsweise im flüssigen oder dampfförmigen Zustand oder Mischungen davon bewirkt. Der Gesamtdruck wird von der Temperatur und den anderen Reaktionsbedingungen abhängen.

[0121] Die Oxidationsreaktion kann unter Verwendung einer Vielzahl von Oxidationsmitteln durchgeführt werden. Veranschaulichende Oxidationsmittel umfassen zum Beispiel molekularen Sauerstoff, molekularen Sauerstoff, der mit einem Inertgas, wie etwa Stickstoff, vermischt ist, molekularen Sauerstoff in Luft, Wasserstoffperoxid, Peressigsäure und ähnliche. Das Oxidationsmittel kann in üblichen Mengen eingesetzt werden.

[0122] Der Oxidationsschritt oder die Oxidationsstufe kann die Verwendung eines Katalysators beinhalten. Solche Katalysatoren sind in der Technik bekannt und können homogen oder heterogen sein. Katalysatoren, die in dem Oxidationsschritt oder der Oxidationsstufe nützlich sind, umfassen zum Beispiel Palladium gestützt auf einem Kohlenstoffträger, Palladium auf Trägern, wie etwa Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid, Platin auf Kohlenstoff, Alkalimetallhydroxid, Cobaltacetat, Manganacetat, Bismutmolybdate, Molybdänvanadiumoxide, Mangan-Porphyrin-Komplexe, homogene Molybdänkomplexe und ähnliche. Natürlich können auch Mischungen von Oxidationskatalysatoren verwendet werden, falls gewünscht. Die eingesetzte Menge von Katalysator wird von den verwendeten Oxidationsbedingungen abhängen und die Menge sollte ausreichend sein, um die gewünschte Selektivität und den gewünschten Grad an Umsatz zu erreichen. Im Allgemeinen sollte die verwendete Katalysatormenge ausreichend sein, um einen Umsatz von Formylundecanoat zu Monoalkylester von Dodecandisäure von mindestens etwa 5 Prozent, vorzugsweise mindestens etwa 20 Prozent und bevorzugter mindestens etwa 50 Prozent zu ermöglichen.

[0123] Das Oxidationsverfahren kann auch in Gegenwart eines Promoters durchgeführt werden. Wie hierin verwendet, bedeutet der Begriff "Promoter", wenn er im Zusammenhang mit Oxidation verwendet wird, einen Stoff, der der Reaktionsmischung zugegeben wird, um einen fördernden Effekt auf die katalytische Aktivität, z.B. Geschwindigkeit, Produktselektivität und/oder Katalysatorstabilität (mechanische oder Dimensionsfestigkeit des Katalysators) zu bewirken. Veranschaulichende Promotoren umfassen zum Beispiel Alkalimetallhydroxide, Acetatsalze, Gruppe-IIV-Metalle, Seltenerdoxide, Erdalkalimetalle und ähnliche. Der Promoter kann in der Oxidationsreaktionsmischung entweder allein vorhanden sein oder in die Katalysatorstruktur eingebracht werden. Der gewünschte Promoter wird von der Natur der Katalysatoren abhängen. Die eingesetzte Konzentration des Promoters wird von den Details des verwendeten Katalysatorsystems abhängen.

[0124] Das Oxidationsverfahren kann auch in Gegenwart eines Initiators durchgeführt werden. Wie hierin verwendet, bedeutet der Begriff "Initiator", wenn er im Zusammenhang mit Oxidation verwendet wird, einen Stoff, der der Reaktionsmischung zugegeben wird, um die Reaktion zu initiieren, indem zum Beispiel eine Radikalkettenreaktion gestartet wird. Veranschaulichende Initiatoren umfassen zum Beispiel Natriumpersulfat, Ammoniumpersulfat, Benzoylperoxid, Perbenzoesäure, tert.-Butylhydroperoxid, Alkylperoxid, Persäuren, Perester, Azobisisobutyronitril, Redoxsysteme, wie etwa Wasserstoffperoxid/Eisenacetat und ähnliche. Der Initiator kann in der Reaktionsmischung entweder allein oder zusätzlich zu einem Katalysator vorhanden sein. Der gewünschte Initiator wird von der Natur des Reaktionssystems und den Reaktionsbedingungen abhängen. Die eingesetzte Konzentration des Initiators wird von den Details des verwendeten Reaktionssystems abhängen.

[0125] Veranschaulichende substituierte und unsubstituierte Monoalkylester von Dodecandisäure, die durch die Oxidationsstufe oder den Oxidationsschritt dieser Erfindung hergestellt werden können, umfassen ein oder

mehrere der folgenden: Monoalkylester von 1,12-Dodecandisäure, Methylester von 1,12-Dodecandisäure, Ethylester von 1,12-Dodecandisäure, Propylester von 1,12-Dodecandisäure und Butylester von 1,12-Dodecandisäure, einschließlich Mischungen, die einen oder mehrere der obigen Monoalkylester von Dodecandisäure enthalten. Bevorzugte Acidoester werden durch die Formel $HO(O)C\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH_2\text{-}C(O)\text{-}OR$ dargestellt, worin R gleich Wasserstoff oder ein substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoff mit etwa 6 oder 7 bis etwa 30 Kohlenstoffatomen ist. Beispiele für geeignete substituierte und unsubstituierte Monoalkylester von Dodecandisäure umfassen solche zulässigen substituierten und unsubstituierten Monoalkylester von Dodecandisäure, die im Dictionary of Organic Compounds, 6. Auflage, Chapman and Hall, Cambridge, 1996, beschrieben sind, dessen einschlägige Teile hierin durch Bezugnahme aufgenommen sind.

[0126] Gewinnung und Reinigung der Monoalkylester von Dodecandisäure können durch geeignete Maßnahmen erfolgen und können Phasentrennung, Extraktion, Ausfällung, Absorption, Krisallisation, Membrantrennung, Derivatbildung und andere geeignete Maßnahmen umfassen. Destillation kann in der Zersetzung bei Atmosphärendruck resultieren und ist deshalb unerwünscht. Kristallisation ist eine bevorzugte Reinigungsmethode. Die nachfolgende Derivatisierung des Monoalkylesters von Dodecandisäure kann ohne die Notwendigkeit, den Monoalkylester von Dodecandisäure von den anderen Komponenten der Rohreaktionsmischungen abzutrennen, durchgeführt werden.

[0127] In einer Ausführungsform kann die Oxidationsstufe oder der Oxidationsschritt dieser Erfindung in einem Reaktor für die Flüssigoxidation, wie etwa zum Beispiel in ebenfalls anhängiger U.S.-Patentanmeldung Aktenzeichen Nr. 09/063,675, eingereicht am 21. April 1998, durchgeführt werden, deren Offenbarung hierin durch Bezugnahme aufgenommen ist.

Hydrolyseschritt oder -stufe

[0128] Das Hydrolyseverfahren umfasst Umsetzen (wenn reduktive Aminierung verwendet wird) eines oder mehrerer substituierten oder unsubstituierten Aminoester, z.B. 12-Aminododecanoat, zu einer oder mehreren substituierten oder unsubstituierten Aminosäuren, z.B. 12-Aminododecansäure, in einem oder mehreren Schritten oder einer oder mehreren Stufen oder Umsetzen (wenn Oxidation verwendet wird) eines oder mehrerer substituierten oder unsubstituierten Acidoester, z.B. Monoalkylester von 1,12-Dodecandisäure, zu einer oder mehreren substituierten oder unsubstituierten Disäuren, z.B. 1,12-Dodecandisäure, in einem oder mehreren Schritten oder einer oder mehreren Stufen. Wie hierin verwendet, ist beabsichtigt, dass der Begriff "Hydrolyse" alle zulässigen Hydrolyseverfahren umfasst, aber nicht darauf beschränkt ist, die Umsetzen eines oder mehrerer substituierten oder unsubstituierten Aminoester zu einer oder mehreren substituierten oder unsubstituierten Aminosäuren beinhalten oder die Umsetzen eines oder mehrerer substituierten oder unsubstituierten Acidoestern zu einer oder mehreren substituierten oder unsubstituierten Disäuren beinhalten. Im Allgemeinen umfasst der Hydrolyseschritt oder die Hydrolysestufe Umsetzen eines oder mehrerer substituierten oder unsubstituierten Aminoester, z.B. Aminododecanoate, optional in Gegenwart eines Katalysators, um eine oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Aminosäuren, z.B. Aminododecansäuren, zu erzeugen oder Umsetzen eines oder mehrerer substituierten oder unsubstituierten Acidoester, z.B. Monoalkylester von Dodecandisäure, optional in Gegenwart eine Katalysators, um eine oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Disäuren, z.B. Dodecandisäuren, zu erzeugen.

[0129] Aminododecanoate, die in dem Hydrolyseverfahren nützlich sind, sind bekannte Stoffe und können durch den oben beschriebenen reduktiven Aminierungsschritt oder andere übliche Verfahren hergestellt werden. Reaktionsmischungen, die Aminododecanoate enthalten, können hierin nützlich sein. Monoalkylester von Dodecandisäure, die in dem Hydrolyseverfahren nützlich sind, sind bekannte Stoffe und können durch den oben beschriebenen Oxidationsschritt oder andere übliche Verfahren hergestellt werden. Reaktionsmischungen, die Monoalkylester von Dodecandisäure enthalten, können hierin nützlich sein. Die Mengen von Aminododecanoaten und Monoalkylestern von Dodecandisäure, die in dem Hydrolyseschritt verwendet werden, sind nicht genau entscheidend und können irgendwelche Mengen sein, die ausreichend sind, um entweder Aminododecansäuren oder Dodecandisäuren, vorzugsweise in hohen Selektivitäten, herzustellen.

[0130] Das Hydrolyseverfahren kann in einem oder mehreren Schritten oder einer oder mehreren Stufen und in jeder zulässigen Reihenfolge von Schritten oder Stufen durchgeführt werden. In einem einstufigen Verfahren sind Aminododecansäuren oder Dodecandisäuren die gewünschten Produkte, die die Reaktionszone verlassen. In einem Mehrschritt- oder Mehrstufenverfahren, sind Zwischenprodukt die Hauptprodukte, die einzelnen Reaktionszonen verlassen.

[0131] Die speziellen Hydrolysereaktionsbedingungen sind nicht genau entscheidend und können irgendwel-

che wirksamen Hydrolysebedingungen sein, die ausreichend sind, um entweder Aminododecansäuren oder Dodecandisäuren zu erzeugen. Die Reaktoren können Rührkessel, Röhrenreaktoren oder ähnliche sein. Die exakten Reaktionsbedingungen werden durch den besten Kompromiss zwischen dem Erreichen hoher Katalysatorselektivität, -aktivität, -lebensdauer und Leichtigkeit des Betriebs ebenso wie die ursprüngliche Reaktivität der Aminododecanoate und Monoalkylester von Dodecandisäuren, die infrage stehen, und die Stabilität der Aminododecanoate oder Monoalkylester von Dodecandisäure und dem gewünschten Reaktionsprodukt gegenüber den Reaktionsbedingungen gelenkt. Beispiele für bestimmte Reaktionsbedingungen, die in dem Hydrolyseverfahren eingesetzt werden können, sind zum Beispiel in U.S.-Patent Nr. 4,950,429 beschrieben, dessen Offenbarung hierin durch Bezugnahme aufgenommen ist. Produkte können nach einer bestimmten Reaktionszone gewonnen und, falls gewünscht, gereinigt werden, obwohl sie in die nächste Reaktionszone ohne Reinigung eingeführt werden können. Gewinnung und Reinigung können durch irgendwelche geeigneten Maßnahmen erfolgen, die größtenteils durch die speziellen eingesetzten Reaktanten bestimmt werden.

[0132] Die Hydrolysereaktion kann bei einer Temperatur von etwa 0°C bis etwa 400°C für einen Zeitraum von etwa 1 Minute oder kürzer bis zu etwa 4 Stunden oder länger durchgeführt werden, wobei die längere Zeitdauer bei der niedrigeren Temperatur verwendet wird, vorzugsweise bei etwa 50°C bis etwa 300°C für etwa 1 Minute oder kürzer bis zu etwa 2 Stunden oder länger und bevorzugter bei etwa 50°C bis etwa 250°C für etwa 1 Minute oder kürzer bis zu etwa 2 Stunden oder länger. Die Temperatur sollte ausreichend sein, dass Reaktion erfolgt (was je nach Katalysatorsystem variieren kann), aber nicht so hoch, um Zersetzung des Aminododecanoats oder Monoalkylesters von Dodecandisäure zu bewirken.

[0133] Die Hydrolysereaktion kann über einen breiten Bereich von Drücken im Bereich von etwa 10 psig bis etwa 4.500 psig durchgeführt werden. Es ist vorzuziehen, die Hydrolysereaktion bei Drücken von etwa 10 bis etwa 2.000 psig durchzuführen. Die Hydrolysereaktion wird vorzugsweise im flüssigen oder dampfförmigen Zustand oder Mischungen davon bewirkt. Der Gesamtdruck wird von dem verwendeten Katalysatorsystem abhängen.

[0134] Einige der Reaktionsschritte oder -stufen können die Verwendung eines Katalysators beinhalten. Solche Katalysatoren sind in der Technik bekannt und können homogen oder heterogen sein. Katalysatoren, die in der Hydrolysestufe oder dem Hydrolyseschritt nützlich sind, sind bekannte Stoffe und umfassen zum Beispiel Gruppe-IVB-Metalloxide, metallische Phosphate, die eine cyclische Struktur haben können oder nicht, metallische Polyphosphate, die eine kondensierte Struktur haben können oder nicht, Gruppe-VIB-metall enthaltende Substanzen und ähnliche. Typische Esterhydrolysekatalysatoren umfassen Säuren und Säureharze. Siehe zum Beispiel in U.S.-Patent Nr. 4,950,429 oben. Natürlich können auch Mischungen von Hydrolysekatalysatoren eingesetzt werden, falls gewünscht. Die eingesetzte Katalysatormenge wird von den verwendeten Hydrolysereaktionsbedingungen abhängen und die Menge sollte ausreichend sein, um die gewünschte Selektivität und den gewünschten Grad an Umsatz zu erreichen. Im Allgemeinen sollte die eingesetzte Katalysatormenge ausreichend sein, um einen Umsatz zu Aminododecansäure oder Dodecandisäure von mindestens etwa 5 Prozent, vorzugsweise mindestens etwa 20 Prozent und bevorzugter mindestens etwa 50 Prozent zu ermöglichen.

[0135] Wie oben angegeben, können die substituierten und unsubstituierten Aminododecansäuren oder Dodecandisäuren, die durch den Hydrolyseschritt erzeugt werden, durch übliche Techniken, wie etwa Destillation, Extraktion, Ausfällung, Kristallisation, Membrantrennung oder andere geeignete Maßnahmen, abgetrennt werden. Zum Beispiel kann ein rohes Reaktionsprodukt einer Destillationstrennung bei atmosphärischem oder reduziertem Druck durch eine gepackte Destillationskolonne unterworfen werden. Reaktive Destillation kann bei der Durchführung des Hydrolysereaktionsschritts nützlich sein. Beispielhafte ε-Caprolactame, die nach den Verfahren dieser Erfindung hergestellt werden können, sind oben beschrieben.

[0136] Veranschaulichende substituierte und unsubstituierte Aminododecansäuren, die durch die Hydrolysestufe oder den Nydrolyseschritt dieser Erfindung hergestellt werden können, umfassen eines oder mehrere der folgenden: 12-Aminododecandisäure, 11-Amino-10-methylundecandisäure, einschließlich Mischungen, die ein oder mehrere der obigen Aminosäuren enthalten. Bevorzugte Aminosäuren werden durch die Formel $HO(O)C\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2$ dargestellt, worin R gleich Wasserstoff oder ein substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoff mit etwa 6 oder 7 bis etwa 30 Kohlenstoffatomen ist. Beispiele für geeignete substituierte und unsubstituierte Aminosäuren umfassen solche zulässigen substituierten und unsubstituierten Aminosäuren, die im Dictionary of Organic Compounds, 6. Auflage, Chapman and Hall, Cambridge, 1996, beschrieben sind, dessen einschlägige Teile hierin durch Bezugnahme aufgenommen sind.

[0137] Veranschaulichende substituierte und unsubstituierte Dodecandisäuren, die durch die Hydrolysestufe

oder den Hydrolyseschritt dieser Erfindung hergestellt werden können, umfassen eine oder mehrere der folgenden: 1,12-Dodecandisäure, 2-Methyl-1,11-undecandisäure, einschließlich Mischungen, die ein oder mehrere der obigen Säuren enthalten. Bevorzugte Disäuren werden durch die Formel $HO(O)C\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH_2\text{-}C(O)\text{-}OH$ dargestellt, worin R gleich Wasserstoff oder ein substituierter oder unsubstituierter Kohlenwasserstoff mit etwa 6 oder 7 bis etwa 30 Kohlenstoffatomen ist. Beispiele für geeignete substituierte und unsubstituierte Disäuren umfassen solche zulässigen substituierten und unsubstituierten Disäuren, die im Dictionary of Organic Compounds, 6. Auflage, Chapman and Hall, Cambridge, 1996, beschrieben sind, dessen einschlägige Teile hierin durch Bezugnahme aufgenommen sind.

[0138] Die Aminododecansäuren und Dodecandisäuren, die hierin beschrieben sind, sind in einer Vielzahl von Anwendungen nützlich, wie etwa der Herstellung von synthetischen Fasern (insbesondere Nylon 12 aus der Polymerisation von 12-Aminododecansäure und Nylon 6,12 aus der Polymerisation von 1,12-Dodecandisäure und Hexamethylendiamin), Kunststoffen, Borsten, Folie, Beschichtungen, synthetischem Leder, Weichmachern und Farbbindemitteln, Vernetzungsmittel für Polyurethane und ähnliche. Die Herstellung von Polyamiden ist eine bevorzugte Anwendung.

[0139] Die Verfahren dieser Erfindung können in einer absatzweisen oder kontinuierlichen Art und Weise, falls benötigt mit Rückführung von unverbrauchten Ausgangsmaterialien durchgeführt werden. Die Reaktion kann in einer Vielzahl von Reaktionszonen in Reihe oder parallel durchgeführt werden oder sie kann absatzweise oder kontinuierlich in einer länglichen rohrförmigen Zone oder Reihen von solchen Zonen durchgeführt werden. Zum Beispiel kann ein rückvermischter Reaktor in Reihe mit einem mehrstufigen Reaktor eingesetzt werden, wobei der rückvermischte Reaktor der erste ist. Die eingesetzten Konstruktionsmaterialien sollten während der Reaktion inert in Bezug auf die Ausgangsmaterialien sein und die Fertigung der Gerätschaften sollte fähig sein, den Reaktionstemperaturen und -drücken standzuhalten. Mittel, um Ausgangsmaterialien oder Bestandteile, die absatzweise oder kontinuierlich im Verlauf der Reaktion in die Reaktionszone eingeführt werden, einzuführen und/oder um deren Menge einzustellen, können geeigneterweise in den Verfahren verwendet werden, insbesondere, um das gewünschte Molverhältnis der Ausgangsmaterialien aufrechtzuerhalten. Die Reaktionsschritte können durch die inkrementelle Zugabe eines der Ausgangsmaterialien zu dem anderen bewirkt werden. Ebenso können die Reaktionsschritte durch die vereinigte Zugabe der Ausgangsmaterialien kombiniert werden. Wenn vollständiger Umsatz nicht erwünscht oder nicht erreichbar ist, können die Ausgangsmaterialien von dem Produkt abgetrennt werden und die Ausgangsmaterialien können dann wieder der Reaktionszone zugeführt werden.

[0140] Die Verfahren können entweder in einer mit Glas ausgekleideten Edelstahlreaktionsapparatur oder einer Reaktionsapparatur ähnlichen Typs durchgeführt werden. Die Reaktionszone kann mit einem oder mehreren inneren und/oder äußeren Wärmeaustauscher ausgestattet sind, um übermäßige Temperaturschwankungen zu kontrollieren oder um ein mögliches "Durchgehen" der Reaktionstemperaturen zu verhindern.

[0141] Die Verfahren dieser Erfindung können in einem oder mehreren Reaktionsschritten und mehr als einer reaktiven Stufe durchgeführt werden. Die exakte Anzahl von Reaktionsschritten und reaktiven Stufen wird durch den besten Kompromiss zwischen Kapitalkosten und dem Erreichen von hoher Katalysatorselektivität, -aktivität, -lebensdauer und Leichtigkeit des Betriebs, ebenso wie durch die eigentliche Reaktivität der in Frage stehenden Ausgangsmaterialien und die Stabilität der Ausgangsmaterialien und des gewünschten Reaktionsproduktes bei den Reaktionsbedingungen gelenkt.

[0142] Für die Zwecke dieser Erfindung ist beabsichtigt, dass der Begriff "Kohlenwasserstoff" alle zulässigen Verbindungen mit mindestens einem Wasserstoff- und einem Kohlenstoffatom umfasst. Solche zulässigen Verbindungen können auch ein oder mehrere Heteroatome enthalten. In einem breiten Aspekt umfassen die zulässigen Kohlenwasserstoffe acyclische (mit oder ohne Heteroatome) und cyclische, verzweigte und unverzweigte, carbocyclische und heterocyclische, aromatische und nichtaromatische organische Verbindungen, die substituiert oder unsubstituiert sein können.

[0143] Wie hierin verwendet ist beabsichtigt, dass der Begriff "substituiert" alle zulässigen Substituenten von organischen Verbindungen umfasst, wenn nichts anderes angegeben ist. In einem breiten Aspekt umfassen die zulässigen Substituenten acyclische und cyclische, verzweigte und unverzweigte, carbocyclische und heterocyclische, aromatische und nichtaromatische Substituenten von organischen Verbindungen. Veranschaulichende Substituenten umfassen z. B. Alkyl, Alkyloxy, Aryl, Aryloxy, Hydroxy, Hydroxyalkyl, Amino, Aminoalkyl und Halogen und ähnliche, in welchen die Anzahl der Kohlenstoffe von 1 bis etwa 20 oder mehr, vorzugsweise von 1 bis etwa 12 reichen kann. Die zulässigen Substituenten können ein oder mehrere und gleich oder unterschiedlich für passende organische Verbindungen sein. Es ist nicht beabsichtigt, dass diese Erfindung in ir-

gendeiner Art und Weise durch die zulässigen Substituenten von organischen Verbindungen beschränkt wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung eines oder mehrerer Organophosphorligandzersetzungsprodukte, eines oder mehrerer Reaktionsnebenprodukte und eines oder mehrerer Produkte, wobei diese Produkte einen oder mehrere Formylester und/oder Derivate davon enthalten, von einer Reaktionsproduktflüssigkeit, die einen oder mehrere nicht umgesetzte ungesättigte Reaktanten, wobei diese ungesättigten Reaktanten ein oder mehrere ungesättigte Ester und/oder Derivate davon enthalten, einen Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysator, optional freien Organophosphorliganden, dieses eine oder diese mehreren Organophosphorligandzersetzungsprodukte, dieses eine oder diese mehreren Reaktionsnebenprodukte, dieses eine oder diese mehreren Produkte und ein polares Lösungsmittel enthält, wobei dieses Verfahren umfasst: (1) Mischen dieser Reaktionsproduktflüssigkeit, um durch Phasentrennung eine polare Phase, die diesen einen oder diese mehreren nicht umgesetzten ungesättigten Reaktanten, diesen Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysator, diesen optionalen freien Organophosphorliganden und dieses polare Lösungsmittel enthält, und eine unpolare Phase, die dieses eine oder diese mehreren Organophosphorligandzersetzungsprodukte, dieses eine oder diese mehreren Reaktionsnebenprodukte und dieses eine oder diese mehreren Produkte enthält, zu erhalten, und (2) Gewinnen dieser unpolaren Phase aus dieser polaren Phase, wobei (i) die Selektivität der polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf das eine oder die mehreren Produkte durch das folgende Verteilungskoeffizientenverhältnis Ef1 ausgedrückt wird:

$$Ef1 = \frac{\text{Verteilungskoeffizient Kp1 des Organophosphorliganden}}{\text{Verteilungskoeffizient Kp2 des einen oder der mehreren Produkte}},$$

in welchem dieser Verteilungskoeffizient Kp1 das Verhältnis der Konzentration des Organophosphorliganden in der polaren Phase nach Extraktion zu der Konzentration des Organophosphorliganden in der unpolaren Phase nach Extraktion ist, dieser Verteilungskoeffizient Kp2 das Verhältnis der Konzentration der Produkte in der polaren Phase nach Extraktion zu der Konzentration der Produkte in der unpolaren Phase nach Extraktion ist und dieses Ef1 einen Wert von größer als etwa 2,5 hat, (ii) die Selektivität der polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf das eine oder die mehreren Organophosphorligandzersetzungsprodukte durch das folgende Verteilungskoeffizientenverhältnis Ef2 ausgedrückt wird:

$$Ef2 = \frac{\text{Verteilungskoeffizient Kp1 des Organophosphorliganden}}{\text{Verteilungskoeffizient Kp3 des einen oder der mehreren Organophosphorligandzersetzungsprodukte}},$$

in welchem dieser Verteilungskoeffizient Kp1 wie oben definiert ist, dieser Verteilungskoeffizient Kp3 das Verhältnis der Konzentration der Organophosphorligandzersetzungsprodukte in der polaren Phase nach Extraktion zu der Konzentration der Organophosphorligandzersetzungsprodukte in der unpolaren Phase nach Extraktion ist und dieses Ef2 einen Wert von größer als etwa 2,5 hat, und (iii) die Selektivität der polaren Phase für den Organophosphorliganden in Bezug auf das eine oder die mehreren Reaktionsnebenprodukte durch das folgende Verteilungskoeffizientenverhältnis Ef3 ausgedrückt wird:

$$Ef3 = \frac{\text{Verteilungskoeffizient Kp1 des Organophosphorliganden}}{\text{Verteilungskoeffizient Kp4 des einen oder der mehreren Reaktionsnebenprodukte}},$$

in welchem dieser Verteilungskoeffizient Kp1 wie oben definiert ist, dieser Verteilungskoeffizient Kp4 das Ver-

hältnis der Konzentration der Reaktionsnebenprodukte in der polaren Phase nach Extraktion zu der Konzentration der Reaktionsnebenprodukte in der unpolaren Phase nach Extraktion ist und dieses Ef3 einen Wert von größer als etwa 2,5 hat.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei dieses polare Lösungsmittel in der Reaktionsproduktflüssigkeit eine Mischung aus einem ersten polaren Lösungsmittel und einem zweiten polaren Lösungsmittel ist und dieses erste polare Lösungsmittel und dieses zweite polare Lösungsmittel in der polaren Phase vorhanden sind, die durch Phasentrennung nach Mischen dieser Reaktionsproduktflüssigkeit in Schritt (1) erhalten wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei dieses polare Lösungsmittel in der Reaktionsproduktflüssigkeit ein erstes polares Lösungsmittel ist und ein zweites polares Lösungsmittel mit dieser Reaktionsproduktflüssigkeit in Schritt (1) vermischt wird und dieses erste polare Lösungsmittel und dieses zweite polare Lösungsmittel in der polaren Phase vorhanden sind, die durch Phasentrennung nach Mischen dieser Reaktionsproduktflüssigkeit in Schritt (1) erhalten wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei diese Reaktionsproduktflüssigkeit zusätzlich ein unpolares Lösungsmittel enthält und dieses unpolare Lösungsmittel in der unpolaren Phase vorhanden sind, die durch Phasentrennung nach Mischen dieser Reaktionsproduktflüssigkeit in Schritt (1) erhalten wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei ein unpolares Lösungsmittel mit dieser Reaktionsproduktflüssigkeit in Schritt (1) vermischt werden und dieses unpolare Lösungsmittel in der unpolaren Phase vorhanden sind, die durch Phasentrennung nach Mischen dieser Reaktionsproduktflüssigkeit in Schritt (1) erhalten wird.

6. Verfahren zur Herstellung eines oder mehrerer Produkte, wobei diese Produkte einen oder mehrere Formylester und/oder Derivate davon enthalten, umfassend: (a) Umsetzen eines oder mehrerer ungesättigten Reaktanten, wobei diese ungesättigten Reaktanten einen oder mehrere Formylester und/oder Derivate davon enthalten, in Gegenwart von einem Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysator, optional freiem Organophosphorliganden und einem polaren Lösungsmittel, um eine Reaktionsproduktflüssigkeit zu bilden, und (b) Abtrennen eines oder mehrerer Organophosphorligandzersetzungsprodukte, eines oder mehrerer Reaktionsnebenprodukte und dieser Produkte von dieser Reaktionsproduktflüssigkeit wie in einem der Ansprüche 1, 3 und 5 beansprucht.

7. Verfahren zur Herstellung eines oder mehrerer Produkte, wobei diese Produkte einen oder mehrere Formylester und/oder Derivate davon enthalten, umfassend: (a) Umsetzen eines oder mehrerer ungesättigten Reaktanten, wobei diese ungesättigten Reaktanten einen oder mehrere ungesättigte Ester und/oder Derivate davon enthalten, in Gegenwart von einem Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysator, optional freiem Organophosphorliganden, einem ersten polaren Lösungsmittel und einem zweiten polaren Lösungsmittel, um eine mehrphasige Reaktionsproduktflüssigkeit zu bilden, und (b) Abtrennen eines oder mehrerer Organophosphorligandzersetzungsprodukte, eines oder mehrerer Reaktionsnebenprodukte und dieser Produkte von der mehrphasigen Reaktionsproduktflüssigkeit wie in Anspruch 2 beansprucht.

8. Verfahren zur Herstellung eines oder mehrerer Produkte, wobei diese Produkte einen oder mehrere Formylester und/oder Derivate davon enthalten, umfassend: (a) Umsetzen eines oder mehrerer ungesättigten Reaktanten, wobei diese ungesättigten Reaktanten einen oder mehrere ungesättigte Ester und/oder Derivate davon enthalten, in Gegenwart von einem Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysator, optional freiem Organophosphorliganden, einem polaren Lösungsmittel und einem unpolaren Lösungsmittel, um eine mehrphasige Reaktionsproduktflüssigkeit zu bilden, und (b) Abtrennen eines oder mehrerer Organophosphorligandzersetzungsprodukte, eines oder mehrerer Reaktionsnebenprodukte und dieser Produkte aus dieser mehrphasigen Reaktionsproduktflüssigkeit wie in Anspruch 4 beansprucht.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei der eine oder die mehreren ungesättigten Ester Ester von Undecensäure enthalten und die Ester von Undecensäure aus Ricinusöl gewonnen werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei dieses polare Lösungsmittel ausgewählt ist aus Nitrilen, Lactonen, Alkanolen, cyclischen Acetalen, Pyrrolidonen, Formamiden, Sulfoxiden und Mischungen davon.

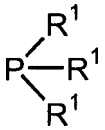
11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei dieses polare Lösungsmittel ausgewählt ist aus Propionitril, 1,3-Dioxolan, 3-Methoxypropionitril, 1-Methyl-2-pyrrolidinon, N,N-Dimethylformamid, 2-Methyl-2-oxazolin, Adiponitril, Acetonitril, ε-Caprolacton, Glutarnitril, 3-Methyl-2-oxazolidinon, Dimethylsulfoxid, Sulfolan und Mischungen

davon.

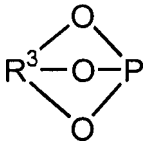
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 4, 5, 8 und 6, die auf Anspruch 5 rückbezogen sind, wobei dieses unpolare Lösungsmittel ausgewählt ist aus Alkanen, Cycloalkanen, Alkenen, Aldehyden, Ketonen, Ethern, Estern, Aminen, Aromaten, Silanen, Siliconen, Kohlendioxid und Mischungen davon.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei dieses unpolare Lösungsmittel ausgewählt ist aus Propan, 2,2-Dimethylpropan, Butan, 2,2-Dimethylbutan, Pentan, Isopropylether, Hexan, Triethylamin, Heptan, Octan, Nonan, Decan, Isobutylisobutyrat, Tributylamin, Undecan, 2,2,4-Trimethylpentylacetat, Isobutylheptylketon, Diisobutylketon, Cyclopentan, Cyclohexan, Isobutylbenzol, n-Nonylbenzol, n-Octylbenzol, n-Butylbenzol, p-Xylol, Ethylbenzol, 1,3,5-Trimethylbenzol, m-Xylol, Toluol, o-Xylol, Decen, Dodecen, Tetradecen, Heptadecanal und Mischungen davon.

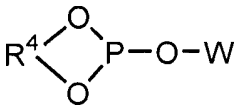
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei dieser Metall-Organophosphorligand-Komplex-Katalysator Rhodium enthält, das mit einem Organophosphorliganden komplexiert ist, der durch die Formel dargestellt wird:
(i) ein Triorganophosphinligand, dargestellt durch die Formel:



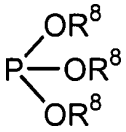
worin R^1 gleich oder unterschiedlich ist und einen substituierten oder unsubstituierten monovalenten Kohlenwasserstoffrest darstellt, der 1 bis 24 Kohlenstoffatome oder mehr enthält;
(ii) ein Monoorganophosphit, dargestellt durch die Formel:



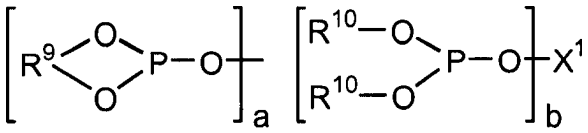
worin R^3 einen substituierten oder unsubstituierten trivalenten Kohlenwasserstoffrest darstellt, der 4 bis 40 Kohlenstoffatome oder mehr enthält;
(iii) ein Diorganophosphit, dargestellt durch die Formel:



worin R^4 einen substituierten oder unsubstituierten divalenten Kohlenwasserstoffrest darstellt, der 4 bis 40 Kohlenstoffatome oder mehr enthält, und W einen substituierten oder unsubstituierten monovalenten Kohlenwasserstoffrest darstellt, der 1 bis 18 Kohlenstoffatome oder mehr enthält;
(iv) ein Triorganophosphit, dargestellt durch die Formel:



worin jedes R^8 gleich oder unterschiedlich ist und einen substituierten oder unsubstituierten monovalenten Kohlenwasserstoffrest darstellt, und
(v) ein Organopolyphosphit, das zwei oder mehrere tertiäre (trivalente) Phosphoratome enthält und durch die Formel dargestellt wird:



worin X^1 einen substituierten oder unsubstituierten n-valenten verbrückenden Kohlenwasserstoffrest darstellt, der 2 bis 40 Kohlenstoffatome enthält, jedes R^9 gleich oder unterschiedlich ist und einen divalenten Kohlen-

wasserstoffrest darstellt, der 4 bis 40 Kohlenstoffatome enthält, jedes R^{10} gleich oder unterschiedlich ist und einen substituierten oder unsubstituierten monovalenten Kohlenwasserstoffrest darstellt, der 1 bis 24 Kohlenstoffatome enthält, a und b gleich oder unterschiedlich sein können und jedes einen Wert von 0 bis 6 hat, unter der Voraussetzung, dass die Summe von a + b gleich 2 bis 6 ist und n gleich a + b ist.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, das ferner die Derivatisierung dieses einen oder der mehreren Formylester umfasst, wobei die Derivatisierungsreaktion Hydrierung, Veresterung, Veretherung, Aminierung, Alkylierung, Dehydrierung, Reduktion, Acylierung, Kondensation, Carboxylierung, Carbonylierung, Oxidation, Cyclisierung, reduktive Aminierung, Silylierung, Hydrolyse, Polymerisation, Copolymerisation und zulässige Kombinationen davon umfasst.

16. Verfahren nach Anspruch 15, das umfasst, dass dieser eine oder diese mehreren Formylester reduktiver Aminierung, optional in Gegenwart eines reduktiven Aminierungkatalysators unterworfen werden, um einen oder mehrere Aminoester zu erzeugen, dass dieser eine oder diese mehreren Aminoester, optional in Gegenwart eines Hydrolysekatalysators, Hydrolyse unterworfen werden, um eine oder mehrere Aminosäuren zu erzeugen, und dass diese eine oder diese mehreren Aminosäuren Polymerisation unterworfen werden, um ein oder mehrere Polyamide zu erzeugen.

17. Verfahren nach Anspruch 15, das umfasst, dass dieser eine oder diese mehreren Formylester, optional in Gegenwart eines Oxidationskatalysators, Oxidation unterworfen werden, um ein oder mehrere Acidoester zu erzeugen, dass dieser eine oder diese mehreren Acidoester, optional in Gegenwart eines Hydrolysekatalysators, Hydrolyse unterworfen werden, um eine oder mehrere Disäuren zu erzeugen, und dass diese eine oder diese mehreren Disäuren Copolymerisation mit einem oder mehreren Diaminen unterworfen werden, um ein oder mehrere Polyamide zu erzeugen.

18. Verfahren nach Anspruch 15, das umfasst, dass dieser eine oder diese mehreren Formylester, optional in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators, Hydrierung unterworfen werden, um einen oder mehrere Esteralkohole und/oder ein oder mehrere Diole zu erzeugen

Es folgt kein Blatt Zeichnungen