(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 33 800 T2** 2005.10.27

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 019 353 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 33 800.9**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US96/19276**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 944 748.1**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 97/020792**
(86) PCT-Anmeldetag: **05.12.1996**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **12.06.1997**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **19.07.2000**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **03.11.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **27.10.2005**

(51) Int Cl.[7]: **C07C 45/50**

(30) Unionspriorität:

8289 P	**06.12.1995**	**US**
8763 P	**06.12.1995**	**US**
8284 P	**06.12.1995**	**US**
8286 P	**06.12.1995**	**US**
753498	**26.11.1996**	**US**

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

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

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL, SE

(72) Erfinder:
BRYANT, Robert, David, South Charleston, US;
NICHOLSON, Clair, James, Saint Albans, US;
BUNNING, Leroy, Donald, South Charleston, US;
EISENSCHMID, Carl, Thomas, Cross Lanes, US;
MORRISON, Lee, Donald, Dunbar, US

(54) Bezeichnung: **METALL-LIGANDKOMPLEXE KATALYSIERTE HERSTELLUNGSVERFAHREN**

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

Technisches Gebiet

[0001] Diese Erfindung bezieht sich auf einen verbesserten durch einen Metall-Organophosphitligand-Komplex katalysierten Hydroformylierungsprozess, der auf die Erzeugung von Aldehyden gerichtet ist. Spezieller bezieht sich diese Erfindung auf Hydroformylierungsprozesse, die in Gegenwart von Kohlendioxid betrieben werden können, ohne wesentliche Zersetzung des Organophosphitliganden und Deaktivierung des Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysators solcher Hydroformylierungsprozesse zu bewirken.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Es ist in der Technik wohl bekannt, dass Aldehyde ohne weiteres durch Umsetzen einer olefinisch ungesättigten Verbindung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Rhodium-Organophosphitligand-Komplex-Katalysators hergestellt werden können und dass bevorzugte Verfahren kontinuierliche Hydroformylierung und Kreislaufführung der Katalysatorlösung beinhalten, wie z. B. in U.S.-Patenten Nrn. 4,148,830, 4,717,775 und 4,769,498 offenbart. Solche Aldehyde haben einen breiten Bereich von bekanntem Nutzwert und sind z. B. als Zwischenprodukte für die Hydrierung von aliphatischen Alkoholen, für die Aldolkondensation, um Weichmacher herzustellen, für die Oxidation, um aliphatische Säuren herzustellen, nützlich.

[0003] Ungeachtet jedoch der Vorteile, die solche durch Rhodium-Organophosphitligand-Komplex katalysierte Hydroformulierungsverfahren mit Kreislaufführung der Flüssigkeit begleiten, bleibt die Stabilisierung des Katalysators und Organophosphitliganden ein Hauptproblem 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 Rhodiumkatalysatoren kann für die Herstellung des gewünschten Aldehyds nachteilig sein. Ebenso kann die Zersetzung der Organophosphitliganden, der während des Hydroformylierungsverfahrens eingesetzt wird, zu vergiftenden Organophosphitverbindungen oder Inhibitoren oder sauren Nebenprodukten führen, die die katalytische Aktivität des Rhodiumkatalysators herabsetzen. Weiterhin steigen offensichtlich die Herstellungskosten des Aldehydprodukts, wenn die Produktivität des Katalysators abnimmt.

[0004] Zahlreiche Verfahren wurden vorgeschlagen, um Katalysator- und/oder Organophosphitligand-Stabilität zu erhalten. Z. B. schlägt U.S.-Patent Nr. 5,288,918 vor, ein Additiv zur Verbesserung der katalytischen Aktivität, wie etwa Wasser und/oder eine schwach saure Verbindung, einzusetzen; U.S.-Patent Nr. 5,364,950 schlägt vor, ein Epoxid hinzuzufügen, um den Organophosphitliganden zu stabilisieren, und U.S.-Patent Nr. 4,774,361 schlägt vor, die Verdampfungstrennung, die eingesetzt wird, um das Aldehydprodukt getrennt von dem Katalysator zu gewinnen, in Gegenwart eines organischen Polymers durchzuführen, das polare funktionelle Gruppen, ausgewählt aus der Klasse bestehend aus Amid-, Keton-, Carbamat-, Harnstoff- und Carbonatresten, enthält, um die Rhodiumausfällung aus Lösung als Rhodiummetall oder in Form von Rhodiumclustern zu verhindern und/oder zu verringern. Ungeachtet des Werts der Lehren dieser Referenzen bleibt die Suche nach alternativen Verfahren und hoffentlich sogar besseren und effizienteren Mitteln zur Stabilisierung des Rhodiumkatalysators und des Organophosphitliganden, die eingesetzt werden, eine fortwährende Aktivität in der Technik.

[0005] Zum Beispiel ist eine Hauptursache der Organophosphitligand-Zersetzung und Katalysatordeaktivierung der durch Rhodium-Organophosphitligand-Komplex katalysierten Hydroformylierungsverfahren in der hydrolytischen Instabilität der Organophosphitliganden begründet. Alle Organophosphite sind mehr oder weniger hydrolyseempfindlich, wobei die Hydrolysegeschwindigkeit von Organophosphiten im Allgemeinen von der stereochemischen Natur des Organophosphits abhängt. Im Allgemeinen ist die Hydrolysegeschwindigkeit desto langsamer, je sperriger die sterische Umgebung um das Phosphoratom ist. Zum Beispiel sind tertiäre Triorganophosphite, wie etwa Triphenylphosphit, empfindlicher auf Hydrolyse als Diorganophosphite, wie etwa in U.S.-Patent Nr. 4,737,588 offenbart, und Organopolyphosphite, wie etwa in U.S.-Patenten Nrn. 4,748,261 und 4,769,498 offenbart. Außerdem erzeugen alle solche Hydrolysereaktionen unveränderlich saure Phosphorverbindungen, die die Hydrolysereaktionen katalysieren. Zum Beispiel erzeugt die Hydrolyse eines tertiären Organophosphits einen Phosphonsäurediester, der zu einem Phosphonsäuremonoester hydrolysierbar ist, welcher wiederum zu H_3PO_3-Säure hydrolysierbar ist. Weiterhin kann die Hydrolyse der zusätzlichen Produkte aus Nebenreaktionen, wie etwa zwischen einem Phosphonsäurediester und dem Aldehyd oder zwischen bestimmten Organophosphitliganden und einem Aldehyd, zur Erzeugung von unerwünschten starken Aldehydsäuren, z. B. n-$C_3H_7CH(OH)P(O)(OH)_2$ führen.

[0006] Tatsächlich können sogar sehr günstige sterisch gehinderte Organobiphosphite, die nicht sehr gut hydrolysierbar sind, mit dem Aldehydprodukt reagieren, um vergiftende Organophosphite, z. B. Organomonophosphite, zu bilden, die nicht nur katalytische Inhibitoren sind, sondern bei weitem empfindlicher auf Hydrolyse und die Bildung von solchen Aldehydsäurenebenprodukten, z. B. Hydroxyalkylphosphonsäuren, sind, wie z. B. in U.S.-Patenten Nrn. 5,288,918 und 5,364,950 gezeigt. Weiterhin kann die Hydrolyse von Organophosphitliganden im Hinblick auf die Erzeugung von solchen sauren Phosphorverbindungen, z. B. H_3PO_3, Aldehydsäuren, wie etwa Hydroxyalkylphosphonsäuren, H_3PO_4, als autokatalytisch betrachtet werden und wenn das katalytische System des kontinuierlichen Hydroformylierungsverfahren mit Kreislaufführung der Flüssigkeit unkontrolliert bleibt, wird es mit der Zeit mehr und mehr sauer werden. Somit kann die eventuelle Anhäufung von inakzeptablen Mengen solcher sauren Phosphormaterialien mit der Zeit die völlige Zerstörung des vorhandenen Organophosphits bewirken und dabei den Hydroformylierungskatalysator vollständig unwirksam (deaktiviert) und das wertvolle Rhodiummetall für Verluste empfänglich machen, z. B. infolge von Ausfällung und/oder Abscheidung auf den Wänden des Reaktors.

[0007] Ein anderer beitragender Faktor zur Säureanhäufung in dem Hydrosilylierungsverfahren involviert Kohlensäure, die aus der Reaktion von Kohlendioxid und Wasser gebildet wird. Kohlendioxid ist in Synthesegas vorhanden und wird typischerweise aus dem Synthesegas entfernt, bevor es in den Hydroformulierungsprozess eingeführt wird. Die Kapitalinvestition für Apparaturen zur Entfernung von Kohlendioxid ist erheblich. Die Investition für eine Oxofabrik könnte wesentlich verringert werden, wenn Kohlendioxidentfernung nicht benötigt würde, d. h. wenn der Hydroformylierungsprozess in Gegenwart von Kohlendioxid durchgeführt werden könnte, ohne zur wesentlichen Zersetzung des Organophosphitliganden und Deaktivierung des Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysators von solchen Hydroformylierungsprozessen beizutragen oder diese zu bewirken. EP 160 249 offenbart Hydroformylierungsprozesse, die wasserlösliche Rhodium-Phosphin-Komplexe einsetzen, in denen Kohlendioxid in den Reaktor in einer Menge von 0,5 bis 4,0 Vol.-%, bezogen auf die Mischung aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, gegeben werden kann, und dass höhere Konzentrationen von Kohlendioxid in einer Verringerung der Hydroformylierungsgeschwindigkeit resultieren.

[0008] Demgemäß wäre ein erfolgreiches Verfahren zum Betrieb von Hydroformylierungsprozessen in Gegenwart von Kohlendioxid, ohne wesentliche Zersetzung des Organophosphitliganden und Deaktivierung des Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysators solcher Hydroformylierungsprozesse zu bewirken, in der Technik stark erwünscht.

Offenbarung der Erfindung

[0009] Es wurde entdeckt, dass Hydroformylierungsverfahren in Gegenwart von Kohlendioxid und gelöstem Wasser durchgeführt werden können, ohne wesentliche Zersetzung des Organophosphitliganden und Deaktivierung des Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysators solcher Hydroformylierungsverfahren zu bewirken. Obwohl Kohlensäure ein Faktor bei der Hydrolyse von Organophosphitliganden sein kann, wurde überraschend festgestellt, dass Hydroformylierungsreaktionssysteme gegenüber hohen Mengen von Kohlensäure ohne wesentliche Zunahme der Organophosphithydrolyse tolerant sind. Somit kann Kohlendioxid in Hydroformylierungsverfahren vorhanden sein und dadurch wird die Notwendigkeit einer wesentlichen Investition in Apparaturen zur Entfernung von Kohlendioxid eliminiert. Es wurde auch entdeckt, dass das Vorhandensein von Kohlendioxid in einem Hydroformylierungssystem im Wesentlichen keinen Effekt auf die Hydroformylierungsreaktionsgeschwindigkeit hat.

[0010] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Hydroformylierungs-, Hydroacylierungs- (intramolekular und intermolekular), Hyroamidierungs-, Hydroveresterungs- oder Carbonylierungsverfahren bereitgestellt, das Umsetzen eines oder mehrerer Reaktanten in Gegenwart von einem Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysator und gelöstem Wasser und optional freiem Organophosphitliganden umfasst, um eine Reaktionsproduktflüssigkeit zu erzeugen, die ein oder mehrere Produkte enthält, wobei dieses Verfahren in Gegenwart von Kohlendioxid in einer Menge von 5 Mol-% bis 70 Mol-%, bezogen auf die Gesamtgasmischung, durchgeführt wird.

[0011] Vorzugsweise ist das Verfahren ein Hydroformylierungsverfahren, das Umsetzen einer oder mehrerer olefinisch ungesättigten Verbindungen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysators und gelöstem Wasser und optional freiem Organophosphitliganden umfasst, um eine Reaktionsproduktflüssigkeit herzustellen, die ein oder mehrere Aldehyde enthält.

[0012] Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist ein verbessertes Hydroformylierungsverfahren, das (i) Umsetzen in mindestens einer Reaktionszone einer oder mehrerer olefinisch ungesättigten Verbindun-

gen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysators und gelöstem Wasser und optional freiem Organophosphitliganden, um eine Reaktionsproduktflüssigkeit zu erzeugen, die ein oder mehrere Aldehyde enthält, und (ii) Abtrennen in mindestens eine Abtrennzone oder in dieser mindestens einen Reaktionszone des einen oder der mehreren Aldehyde von dieser Reaktionsproduktflüssigkeit umfasst, wobei die Verbesserung die Eliminierung der Notwendigkeit der Kohlendioxidentfernung, bevor sie in diese mindestens eine Reaktionszone eingeführt wird, umfasst.

Detaillierte Beschreibung

[0013] Die Hydroformylierungsverfahren dieser Erfindung können asymmetrisch oder nichtasymmetrisch sein, wobei die bevorzugten Verfahren nicht asymmetrisch sind, und sie können auf jede beliebige kontinuierliche oder halbkontinuierliche Art und Weise durchgeführt werden und können jede gewünschte Katalysatorflüssigkeits- und/oder Gas-Kreislaufführungsarbeitsweise umfassen. Somit sollte klar sein, dass das spezielle Hydroformylierungsverfahren zur Erzeugung solcher Aldehyde aus einer olefinisch ungesättigten Verbindung, ebenso wie die Reaktionsbedingungen und Bestandteile des Hydroformylierungsverfahrens keine entscheidenden Merkmale dieser Erfindung sein. Es ist beabsichtigt, dass, der Begriff "Hydroformylierung", wie hierin verwendet, alle erlaubten asymmetrischen und nichtasymmetrischen Hydroformylierungsverfahren, die Umsetzen einer oder mehrerer substituierten oder unsubstituierten olefinischen Verbindungen oder einer Reaktionsmischung, die ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte olefinische Verbindungen enthält, zu einem oder mehreren substituierten oder unsubstituierten Aldehyden oder einer Reaktionsmischung, die ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Aldehyde enthält, einbeziehen, umfasst, aber nicht darauf beschränkt ist. Es ist beabsichtigt, dass der Begriff "Reaktionsproduktflüssigkeit", wie hierin verwendet, eine Reaktionsmischung, die eine Menge jedes beliebigen oder mehrerer der folgenden enthält, umfasst, aber nicht darauf beschränkt ist: (a) Metall-Organopolyphosphitligand-Komplex-Katalysator, (b) freien Organopolyphosphitliganden, (c) ein oder mehrere saure Phosphorverbindungen, die bei der Reaktion gebildet werden, (d) Aldehydprodukt, das bei der Reaktion gebildet wird, (e) nichtumgesetzte Reaktanten und (f) ein organisches Mittel zur Auflösung dieses Metall-Organopolyphosphitligand-Komplex-Katalysators und dieses freien Organopolyphosphitliganden. Die Reaktionsproduktflüssigkeit umfasst, ist aber nicht beschränkt auf (a) das Reaktionsmedium in der Reaktionszone, (b) den Strom des Reaktionsmediums auf seinem Weg zu der Abtrennzone, (c) das Reaktionsmedium in der Abtrennzone, (d) den Kreislaufstrom zwischen der Abtrennzone und der Reaktionszone, (e) das Reaktionsmedium, das aus der Reaktionszone oder Abtrennzone zur Behandlung in der Säureentfernungszone entnommen wurde, (f) das entnommene Reaktionsmedium, das in der Säureentfernungszone behandelt wird, (g) das behandelte Reaktionsmedium, das zu der Reaktionszone oder Abtrennzone zurückgeführt wird, und (h) Reaktionsmedium im äußeren Kühler. Wie hierin verwendet bezieht sich die gesamte Gasmischung auf die gesamte dampfförmige Fraktion eines Hydroformylierungsverfahrens und umfasst, ist aber nicht beschränkt auf eine Mischung aus Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Kohlendioxid, Olefinen, Reaktionsnebenprodukten und Produkten und inerten Bestandteilen.

[0014] Beispielhafte durch Metall-Organophosphitligand-Komplex katalysierte Hydroformylierungsverfahren, die solche hydrolytische Zersetzung des Organophosphitliganden und katalytische Deaktivierung erfahren mögen, umfassen solche Verfahren, wie z. B. in U.S.-Patenten Nrn. 4,148,830; 4,593,127; 4,769,498; 4,717,775; 4,774,361; 4,885,401; 5,264,616; 5,288,918; 5,360,938; 5,364,950 und 5,491,266 beschrieben. Demgemäß können die Hydroformylierungsprozessführungstechniken dieser Erfindung irgendwelchen bekannten Prozessführungstechniken entsprechen. Bevorzugte Verfahren sind solche, die Hydroformylierungsverfahren mit Kreislaufführung der Katalysatorflüssigkeit umfassen.

[0015] Im Allgemeinen umfassen solche Hydroformylierungsverfahren mit Kreislaufführung der Katalysatorflüssigkeit die Erzeugung von Aldehyden durch Umsetzen einer olefinisch ungesättigten Verbindung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysators in einem flüssigen Medium, das auch ein organisches Lösungsmittel für den Katalysator und den Liganden enthält. Vorzugsweise ist auch freier Organophosphitligand in dem flüssigen Hydroformylierungsreaktionsmedium vorhanden. Mit "freier Organophosphitligand" ist Organophosphitligand gemeint, der nicht mit dem Metall, z. B. Metallatom, des Komplex-Katalysators komplexiert (daran angeknüpft oder damit verbunden) ist. Der Kreislaufführungsvorgang umfasst im Allgemeinen das Entnehmen eines Teils des flüssigen Reaktionsmediums, das den Katalysator und das Aldehydprodukt enthält, aus dem Hydroformylierungsreaktor (d. h. der Reaktionszone), entweder kontinuierlich oder intermittierend, und Gewinnen des Aldehydprodukts daraus durch Verwendung einer Verbundstoffmembran, wie in U.S.-Patent Nr. 5,430,194 und ebenfalls anhängiger U.S-Patentanmeldung Aktenzeichen Nr. 08/430,790, eingereicht am 5. Mai 1995, offenbart, oder durch das üblichere und bevorzugte Verfahren der Destillation (d. h. Verdampfungstrennung) in einer oder mehreren Stufen unter Normaldruck, reduziertem oder erhöhtem Druck, wie angemessen, in einer separaten Destillationszone, wobei der

nicht verdampfte metallkatalysatorhaltige Rückstand der Reaktionszone wieder zugeführt wird, wie z. B. in U.S.-Patent Nr. 5,288,918 offenbart. Kondensation der verdampften Stoffe und Abtrennung und weitere Gewinnung derselben, z. B. durch weitere Destillation, kann in jeder beliebigen üblichen Art und Weise durchgeführt werden, wobei das Aldehyd-Rohprodukt zur weiteren Reinigung und Isomerenauftrennung weitergeführt werden kann, falls gewünscht, und irgendwelche gewonnenen Reaktanten, z. B. olefinisches Ausgangsmaterial und Synthesegas, in jeder gewünschten Art und Weise der Hydroformylierungszone (dem Reaktor) wieder zugeführt werden können. Der gewonnene Metallkatalysator, der das Raffinat einer solchen Membrantrennung enthält, oder gewonnener nicht verdampfter metallkatalysatorhaltiger Rückstand solch einer Verdampfungstrennung können der Hydroformylierungszone (dem Reaktor) in jeder gewünschten üblichen Art und Weise wieder zugeführt werden.

[0016] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Hydroformylierungsreaktionsproduktflüssigkeit, die hierin einsetzbar ist, irgendeine Flüssigkeit, die aus irgendeinem entsprechenden Hydroformylierungsverfahren stammt und die mindestens eine gewisse Menge von 4 verschiedenen Hauptbestandteilen oder -komponenten, d. h. das Aldehydprodukt, einen Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysator, freien Organophosphitliganden und ein organisches Auflösungsmittel für diesen Katalysator und diesen freien Liganden, enthält, wobei diese Bestandteile denjenigen entsprechen, die von dem Hydroformylierungsverfahren verwendet und/oder erzeugt werden, aus welchem das Ausgangsmaterial der Hydroformylierungsreaktionsmischung stammen kann. Es ist selbstverständlich, dass die Hydroformylierungsreaktionsmischungszusammensetzungen, die hierin einsetzbar sind, geringfügige Mengen an zusätzlichen Bestandteilen, wie etwa solche, die entweder bewusst in dem 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 Olefinausgangsmaterial, Kohlenmonoxid- und Wasserstoffgas und Produkte der in-situ-gebildeten Art, wie etwa gesättigte Kohlenwasserstoffe und/oder nicht umgesetzte isomerisierte Olefine entsprechend den Olefinausgangsmaterialien und hochsiedende flüssige Aldehydkondensationsnebenprodukte, ebenso wie andere inerte Stoffe des Colösungsmitteltyps oder Kohlenwasserstoffadditive, falls eingesetzt.

[0017] Veranschaulichende Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysatoren, die in solchen Hydroformylierungsreaktionen einsetzbar sind und von dieser Erfindung umfasst werden, ebenso wie Verfahren zu ihrer Herstellung sind in der Technik wohl bekannt und umfassen solche, die in den oben erwähnten Patenten offenbart sind. Im Allgemeinen können solche Katalysatoren vorgebildet oder in situ gebildet werden, wie in solchen Referenzen beschrieben, und bestehen im Wesentlichen aus Metall in komplexer Kombination mit einem Organophosphitliganden. Es wird geglaubt, dass auch Kohlenmonoxid vorhanden ist und mit dem Metall in der aktiven Spezies komplexiert ist. Die aktive Spezies kann auch Wasserstoff enthalten, der direkt an das Metall gebunden ist.

[0018] Der Katalysator, der in dem Hydroformylierungsverfahren nützlich ist, umfasst einen Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysator, der optisch aktiv oder nicht optisch aktiv sein kann. Die zulässigen Metalle, die die Metall-Organophosphitligand-Komplexe ausmachen, umfassen Gruppe-8-. -9- und -10-Metalle, ausgewählt aus Rhodium (Rh), Cobalt (Co), Iridium (Ir), Ruthenium (Ru), Eisen (Fe), Nickel (Ni), Palladium (Pd), Platin (Pt), Osmium (Os) und Mischungen daraus, wobei die bevorzugten Metalle Rhodium, Cobalt, Iridium und Ruthenium sind, bevorzugter Rhodium, Cobalt und Ruthenium, insbesondere Rhodium. Andere zulässige Metalle umfassen Gruppe-6-Metalle, ausgewählt aus Chrom (Cr), Molybdän (Mo), Wolfram (W) und Mischungen daraus. Es können in dieser Erfindung auch Mischungen von Metallen der Gruppen 6, 8, 9 und 10 verwendet werden. Die zulässigen Organophosphitliganden, die die Metall-Organophosphitligand-Komplexe und den freien Organophosphitliganden ausmachen, umfassen Mono-, Di-, Tri- und höhere Polyorganophosphite. Falls gewünscht, können Mischungen solcher Liganden in dem Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysator und/oder als freier Ligand eingesetzt werden und solche Mischung können gleich oder unterschiedlich sein. Es ist nicht beabsichtigt, dass diese Erfindung in irgendeiner Weise durch die zulässigen Organophosphitliganden und deren Mischungen beschränkt wird. Es wird bemerkt, dass die erfolgreiche Durchführung dieser Erfindung nicht von der exakten Struktur der Metall-Organophosphitligand-Komplexspezies, die in ihren einkernigen, zweikernigen und/oder höherkörnigen Formen vorliegen können, abhängt und nicht dadurch begründet wird. Tatsächlich ist die exakte Struktur nicht bekannt. Obwohl hierin nicht beabsichtigt ist, durch irgendeine Theorie oder eine mechanistische Ausführung gebunden zu sein, scheint es, dass die katalytische Spezies in ihrer einfachsten Form im Wesentlichen aus dem Metall in komplexer Kombination mit dem Organophosphitliganden und Kohlenmonoxid und/oder Wasserstoff, falls verwendet, bestehen kann.

[0019] Der Begriff "Komplex", wie hierin und in den Ansprüchen verwendet, bedeutet eine Koordinationsverbindung, die durch die Vereinigung eines oder mehrerer elektronenreichen Moleküle oder Atome, die zur un-

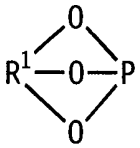
abhängigen Existenz fähig sind, mit einem oder mehreren elektronenarmen Molekülen oder Atomen, von denen auch jedes zur unabhängigen Existenz fähig ist, gebildet wird. Zum Beispiel können die Organophosphitliganden, die hierin einsetzbar sind, ein oder mehrere Phosphor-Donoratome enthalten, wobei jedes ein zur Verfügung stehendes oder ungeteiltes Elektronenpaar aufweist, das fähig ist, eine koordinativ-kovalente Bindung unabhängig voneinander oder möglicherweise in Übereinstimmung (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 Endzusammensetzung des Komplex-Katalysators kann auch einen zusätzlichen Liganden, z. B. Wasserstoff oder ein Anion, der die Koordinationsstellen oder Kernladung des Metalls absättigt, enthalten. Beispielhafte zusätzliche Liganden umfassen z. B. 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. der Alkyl- oder Arylrest, 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, NH_3, Pyridin, $(C_2H_5)_3N$, Monoolefine, Diolefine und Triolefine und Tetrahydroforan. Es ist natürlich selbstverständlich, dass die Komplex-Spezies vorzugsweise frei von irgendwelchem zusätzlichen organischen Liganden oder Anion sind, der/das den Katalysator vergiften könnte oder einen übermäßigen nachteiligen Effekt auf das Katalysatorleistungsvermögen haben könnte. Es ist in den durch Metall-Organophosphitligand-Komplex katalysierten Hydroformylierungsreaktionen bevorzugt, dass die aktiven Katalysatoren frei von Halogen und Schwefel sind, die direkt an das Metall gebunden sind, obwohl dies nicht absolut notwendig ist.

[0020] Die Zahl von verfügbaren Koordinationsstellen an solchen Metallen ist in der Technik wohl bekannt. Somit kann die katalytische Spezies eine Komplexkatalysatormischung, in ihren monomeren, dimeren oder höherkernigen Formen enthalten, die vorzugsweise durch mindestens ein organophosphithaltiges Molekül, das pro Metallmolekül, z. B. Rhodium, komplexiert ist, gekennzeichnet sind. Zum Beispiel wird es für möglich gehalten, dass die katalytische Spezies des bevorzugten Katalysators, der in einer Hydroformylierungsreaktion eingesetzt wird, in Anbetracht des Kohlenmonoxid- und Wasserstoffgases, die bei der Hydroformylierungsreaktion eingesetzt werden, zusätzlich zu den Organophosphitliganden mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff komplexiert sein kann.

[0021] Die Organophosphite, die als der Ligand des Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysators und/oder als freier Ligand der Hydroformylierungsverfahren und der Reaktionsproduktflüssigkeiten dieser Erfindung dienen können, können von der achiralen (optisch inaktiven) oder chiralen (optisch aktiven) Art sein und sind in der Technik wohl bekannt. Achirale Organophosphite sind bevorzugt.

[0022] Unter den Organophosphiten, die als der Ligand des Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysators, der in den Reaktionsproduktflüssigkeiten enthalten ist, und/oder als freier Organophosphitligand des Hydroformylierungsverfahrens, der auch in diesen Reaktionsproduktflüssigkeiten vorhanden sein kann, dienen können, sind Monoorganophosphite, Diorganophosphite, Triorganophosphite und Organopolyphosphite. Solche Organophosphitliganden, die in dieser Erfindung einsetzbar sind, und/oder Verfahren zu ihrer Herstellung, sind in der Technik wohl bekannt.

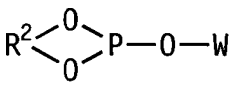
[0023] Stellvertretende Monoorganophosphite können solche umfassen, die die Formel aufweisen:



(I)

worin R^1 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, oder trivalente Cycloalkylenreste, wie etwa solche, die sich von 1,3,5-Trihydroxycyclohexan ableiten. Solche Monoorganophosphite sind detaillierter beschrieben z. B. in U.S.-Patent Nr. 4,567,306 zu finden.

[0024] Stellvertretende Diorganophosphite können solche umfassen, die die Formel aufweisen:

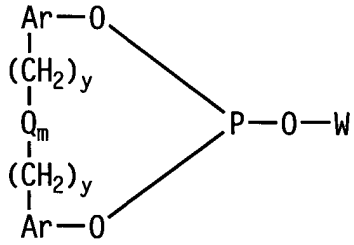


(II)

worin R^2 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.

[0025] Stellvertretende substituierte und unsubstituierte monovalente Kohlenwasserstoffreste, die durch W in der obigen Formel (II) dargestellt werden, umfassen Alkyl- und Arylreste, während stellvertretende substituierte und unsubstituierte divalente Kohlenwasserstoffreste, die durch R^2 dargestellt werden, divalente acyclische Reste und divalente aromatische Reste umfassen. Veranschaulichende divalente acyclische Reste umfassen z. B. Alkylen-, Alkylenoxyalkylen-, Alkylen-NR^4-Alkylen-, worin R^4 gleich Wasserstoff oder ein substituierter oder unsubstituierter monovalenter Kohlenwasserstoffrest, z. B. ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, ist, Alkylen-S-Alkylen- und Cycloalkylen-Reste. 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 offenbart sind. Veranschaulichende divalente aromatische Reste umfassen z. B. Arylen, Bisarylen, Arylenalkylen, Arylenalkylenarylen, Arylenoxyarylen, Arylen-NR^4-Arylen, worin R^4 wie oben definiert ist, Arylen-S-arylen und Arylen-S-Alkylen. Bevorzugter ist R^2 ein divalenter aromatischer Reste, wie etwa vollständiger z. B. in U.S.-Patenten Nrn. 4,599,206, 4,717,775 und 4,835,299 offenbart.

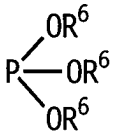
[0026] Stellvertretend für eine bevorzugtere Klasse von Diorganophosphiten sind solche der Formel:



(III)

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 $-C(R^3)_2-$, -O-, -S-, $-NR^4-$, $Si(R^5)_2-$ und -CO-, darstellt, worin jedes R^3 gleich oder unterschiedlich ist und Wasserstoff, Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Tolyl und Anisyl darstellt, R^4 wie oben definiert ist, jedes R^5 gleich oder unterschiedlich ist und Wasserstoff oder einen Methylrest darstellt und m ein Wert von 0 oder 1 ist. Solche Diorganophosphite sind detaillierte z. B. in U.S.-Patenten Nrn. 4,599,206, 4,717,775 und 4,835,299 beschrieben.

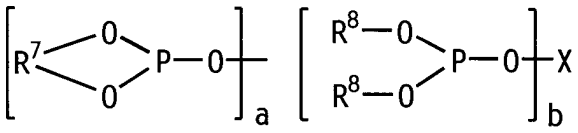
[0027] Stellvertretende Triorganophosphite können solche umfassen, die die Formel aufweisen:



(IV)

worin jedes R^6 gleich oder unterschiedlich ist und ein substituierter oder unsubstituierter monovalenter Kohlenwasserstoffrest, z. B. ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkaryl- und Aralkylrest, der 1 bis 24 Kohlenstoffatome enthalten kann, ist. Veranschaulichende Triorganophosphite umfassen z. B. Trialkylphosphite, Dialkylarylphosphite, Alkyldiarylphosphite und Triarylphosphite, 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 und Bis(3,6,8-tri-t-butyl-2-naphthyl)(4-sulfonylphenyl)phosphit. Das am meisten bevorzugte Triorganophosphit ist Triphenylphosphit. Solche Triorganophosphite sind detaillierter z. B. in U.S.-Patenten Nrn. 3,527,809 und 5,277,532 beschrieben.

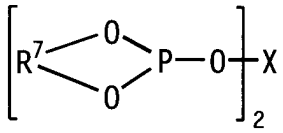
[0028] Stellvertretende Organopolyphosphite enthalten zwei oder mehr tertitäre (trivalente) Phosphoratome und können solche umfassen, die die Formel aufweisen:



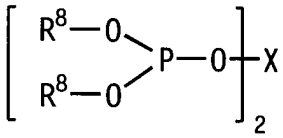
(V)

worin X einen substituierten oder unsubstituierten n-valenten organischen verbrückenden Rest mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen darstellt, jedes R^7 gleich oder unterschiedlich ist und einen divalenten organischen Rest mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen darstellt, jedes R^8 gleich oder unterschiedlich ist und einen substituierten oder unsubstituierten monovalenten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen darstellt, a und b gleich oder unterschiedlich sein können und jeweils einen Wert von 0 bis 6 haben, unter der Voraussetzung, dass die Summe von a + b gleich 2 bis 6 ist und n gleich a + b ist. Natürlich ist es selbstverständlich, dass, wenn a einen Wert von 2 oder mehr hat, jeder R^7-Rest gleich oder unterschiedlich sein kann. Jeder R^8-Rest kann auch bei jeder gegebenen Verbindung gleich oder unterschiedlich sein Stellvertretende n-valente (vorzugsweise divalente) organische verbrückende Reste, die durch X dargestellt werden, und stellvertretende divalente organische Reste, die durch R^7 oben dargestellt werden, umfassen sowohl acyclische Reste als auch aromatische Reste, wie etwa Alkylen-, Alkylen-Q_m-Alkylen-, Cycloalkylen-, Arylen-, Bisarylen-, Arylenalkylen- und Arylen-$(CH_2)_y$-Q_m-$(CH_2)_y$-Arylenreste, worin jedes Q, y und m wie oben in Formel (III) definiert ist. Die bevorzugteren acyclischen Reste, die durch X und R^7 oben dargestellt werden, sind divalente Alkylenreste, während die bevorzugteren aromatischen Reste, die durch X und R^7 oben dargestellt werden, divalente Arylen- und Bisarylenreste sind, wie etwa solche, die 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 offenbart sind. Stellvertretende bevorzugte monovalente Kohlenwasserstoffreste, die durch jeden R^8-Rest oben dargestellt werden, umfassen Alkyl- und aromatische Reste.

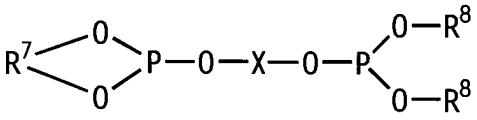
[0029] Beispielhafte bevorzugte Organopolyphosphite können Biphosphite, wie solche der Formeln (VI) bis (VIII) unten umfassen:



(VI)

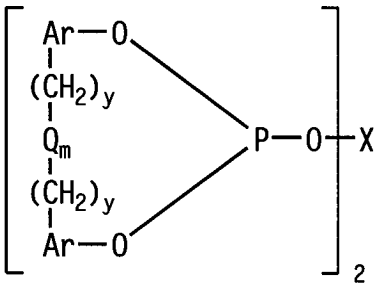


(VII)

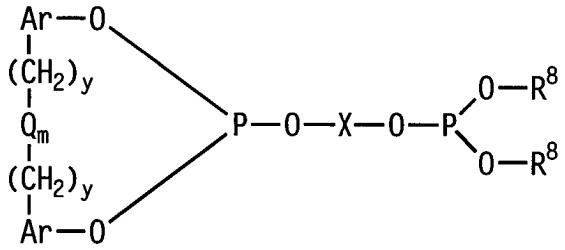


(VIII)

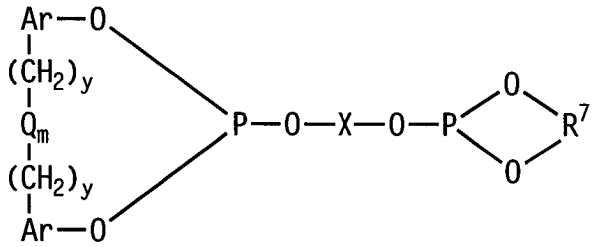
worin jedes R^7, R^8 und X aus Formeln (VI) bis (VIII) die gleichen wie oben für Formel (V) definiert sind. Vorzugsweise stellt jedes R^7 und X einen divalenten Kohlenwasserstoffrest, ausgewählt aus Alkylen, Arylen, Arylenalkylenarylen und Bisarylen, dar, während jeder R^8-Rest einen monovalenten Kohlenwasserstoffrest, ausgewählt aus Alkyl- und Arylresten, darstellt. Organophosphitliganden solcher Formeln (V) bis (VIII) können 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 gefunden werden. Stellvertretend für bevorzugtere Klassen von Organobiphosphiten sind solche der folgenden Formeln (IX) bis (XI):



(IX)



(X)



(XI)

worin Ar, Q, R^7, R^8, X, m und y wie oben definiert sind. Am meisten bevorzugt stellt X einen divalenten Aryl-$(CH_2)_y$-$(Q)_m$-$(CH_2)_y$-Aryl-Rest dar, worin jedes y individuell einen Wert von 0 oder 1 hat, m einen Wert von 0 oder 1 hat und Q gleich -O-, -S- oder -$C(R^3)_2$ ist, worin jedes R^3 gleich oder unterschiedlich ist und Wasserstoff oder einen Methylrest darstellt. Bevorzugter kann jeder Alkylrest der oben definierten R^8-Gruppen 1 bis 24 Kohlenstoffatome enthalten und jeder Arylrest der oben definierten Ar-, X-, R^7- und R^8-Gruppen der obigen Formeln (IX) bis (XI) kann 6 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten und diese Reste können gleich oder unterschiedlich sein, während die bevorzugten Alkylenreste von X 2 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten können und die bevorzugten Alkylenreste von R^7 5 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten können. Weiterhin sind vorzugsweise die divalenten Ar-Reste und divalenten Arylreste von X der obigen Formeln 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 beliebige Substituentenrest, wenn an solchen Phenylenresten vorhanden, in der para- und/oder ortho-Position der Phenylenreste in Bezug auf das Sauerstoffatom gebunden ist, das den gegebenen substituierten Phenylenrest an sein Phosphoratom bindet.

[0030] Des weiteren kann jedes gegebene Organopolyphosphit in den obigen Formeln (I) bis (XI) ein ionisches Phosphit sein, d. h. es kann ein oder mehrere ionische Einheiten enthalten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

– SO_3M, worin M ein anorganisches oder organisches Kation darstellt,
– PO_3M, worin M ein anorganisches oder organisches Kation darstellt,
– $N(R^9)_3X^1$, worin jedes R^9 gleich oder unterschiedlich ist und einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, z. B. Alkyl-, Aryl-, Alkaryl-, Aralkyl- und Cycloalkylreste, darstellt und X^1 ein anorganisches oder organisches Anion darstellt,
– CO_2M, worin M ein anorganisches oder organisches Kation darstellt,

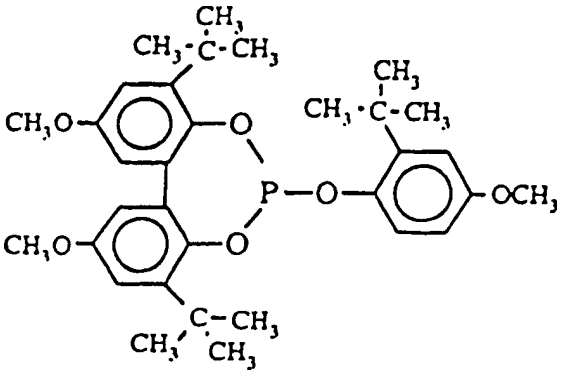
wie z. B in U.S.-Patenten Nrn. 5,059,710; 5,113,022; 5,114,473; 5,449,653 und europäischer Patentanmeldung Veröffentlichungsnr. 435,084 beschrieben. Somit können solche Organopolyphosphitliganden, falls gewünscht, 1 bis 3 solche ionische Einheiten enthalten, während es bevorzugt ist, dass nur eine solche ionische Einheit an irgendeiner gegebenen Aryleinheit in dem Organopolyphosphitliganden substituiert ist, wenn der Ligand mehr als eine solche ionische Einheit enthält. Als geeignete Gegenionen M und X^1 für die anionischen Einheiten der ionischen Organopolyphosphite können Wasserstoff (d. h. ein Proton), die Kationen der Alkali- und Erdalkalimetalle, z. B. Lithium, Natrium, Kalium, Cäsium, Rubidium, Calcium, Barium, Magnesium und Strontium, das Ammoniumkation und quartäre Ammoniumkationen, Phosphoniumkationen, Arsoniumkationen und Iminiumkationen erwähnt werden. Geeignete anionische Atome von Resten umfassen z. B. Sulfat, Carbonat, Phosphat, Chlorid, Acetat und Oxalat.

[0031] Natürlich kann jeder der R^1-, R^2-, R^6-, R^7-, R^8-, R^9-, X-, Q- und Ar-Reste solcher nichtionischen und ionischen Organophoshite der Formeln (I) bis (XII) oben, falls gewünscht, mit irgendeinem geeigneten Substituenten, der 1 bis 30 Kohlenstoffatome enthält und nicht das gewünschte Ergebnis des Verfahrens dieser Erfindung übermäßig nachteilig beeinflusst, substituiert sein. Substituenten, die an diesen Resten, natürlich zusätzlich zu entsprechenden Kohlenwasserstoffresten, wie etwa Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkaryl- und Cyclohexylsubstituenten, vorhanden sein können, können z. B. Silylreste, wie etwa $-Si(R^{10})_3$; Aminoreste, wie etwa $-N(R^{10})_2$; Phosphinreste, wie etwa $-Aryl-P(R^{10})_2$; Acylreste, wie etwa $-C(O)R^{10}$; Acyloxyreste, wie etwa $-OC(O)R^{10}$; Amidoreste, wie etwa $-CON(R^{10})_2$ und $-N(R^{10})COR^{10}$; Sulfonylreste, wie etwa $-SO_2R^{10}$; Alkoxyreste, wie etwa $-OR^{10}$; Sulfinylreste, wie etwa $-SOR^{10}$; Sulfenylreste, wie etwa $-SR^{10}$; Phosphonylreste, wie etwa $-P(O)(R^{10})_2$, ebenso wie Halogen-, Nitro-, Cyano-, Trifluormethyl- und Hydroxyreste umfassen, worin jeder R^{10}-Rest unabhängig voneinander den gleichen oder einen unterschiedlichen monovalenten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen (z. B. Alkyl-, Aryl-, Aralkyl-, Alkaryl- und Cyclohexylreste) darstellt, unter der Voraussetzung, dass in Aminosubstituenten, wie etwa $-N(R^{10})_2$, jedes R^{10} zusammengenommen auch eine divalente verbrückende Gruppe darstellen kann, die einen heterocyclischen Rest mit dem Stickstoffatom bildet, und in Amidosubstituenten, wie etwa $-C(O)N(R^{10})_2$ und $N(R^{10})COR^{10}$, jedes R^{10}, das an N gebunden ist, auch Wasserstoff sein kann. Es ist natürlich selbstverständlich, dass jede der substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrestgruppen, die ein spezielles gegebenes Organophosphit ausmachen, gleich oder unterschiedlich sein kann.

[0032] Spezifischere beispielhafte Substituenten umfassen primäre, sekundäre und tertiäre Alkylreste, wie etwa Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Butyl, sek.-Butyl, t-Butyl, Neopentyl, n-Hexyl, Amyl, sek.-Amyl, t-Amyl, Isooctyl, Decyl und Octadecyl; Arylreste, wie etwa Phenyl, Naphtyl; Aralkylreste, wie etwa Benzyl, Phenylethyl, Triphenylmethyl; Alkarylreste, wie etwa Tolyl, Xylyl; alicyclische Reste, wie etwa Cyclopentyl, Cyclohexyl, 1-Methylcyclohexyl, Cyclooctyl und Cyclohexylethyl; Alkoxyreste, wie etwa Methoxy, Ethoxy, Propoxy, t-Butoxy, $-OCH_2CH_2OCH_3$, $-O(CH_2CH_2)_2OCH_3$ und $-O(CH_2CH_2)_3OCH_3$; Aryloxyreste, wie etwa Phenoxy; ebenso wie Silylreste, wie etwa $-Si(CH_3)_3$, $-Si(OCH_3)_3$ und $-Si(C_3H_7)_3$; Aminoreste, wie etwa $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$, $-NHCH_3$ und $-NH(C_2H_5)$; Arylphosphinreste, wie etwa $-P(C_6H_5)_2$; Acylreste, wie etwa $-C(O)CH_3$, $-C(O)C_2H_5$, $-C(O)C_6H_5$; Carbonyloxyreste, wie etwa $-C(O)OCH_3$; Oxycarbonylreste, wie etwa $-O(CO)C_6H_5$; Amidoreste, wie etwa $-CONH_2$, $-CON(CH_3)_2$ und $-NHC(O)CH_3$; Sulfonylreste, wie etwa $-S(O)_2C_2H_5$; Sulfinylreste, wie etwa $-S(O)CH_3$; Sulfenylreste, wie etwa $-SCH_3$, $-SC_2H_5$ und $-SC_6H_5$; Phosphonylreste wie $-P(O)(C_6H_5)_2$, $-P(O)(CH_3)_2$, $-P(O)(C_2H_5)_2$, $-P(O)(C_3H_7)_2$, $-P(O)(C_4H_9)_2$, $-P(O)(C_6H_{13})_2$, $-P(O)CH_3(C_6H_5)$ und $-P(O)(H)(C_6H_5)$.

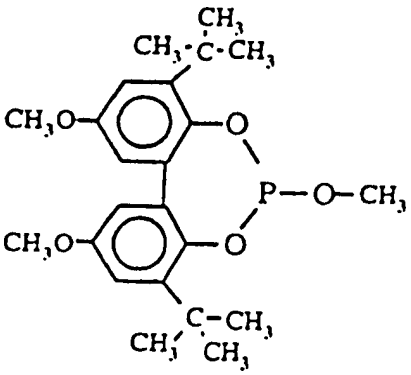
[0033] Spezielle veranschaulichende Beispiele solcher Organobiphosphitliganden umfassen die Folgenden:

[0034] 2-t-Butyl-4-methoxyphenyl(3,3'-di-t-butyl-5,5'dimethoxy-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphit mit der Formel:



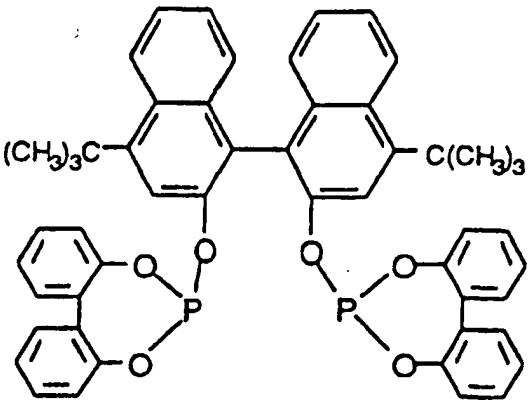
Ligand A

[0035] Methyl(3,3'-di-t-butyl-5,5'-dimethoxy-1,1'-biphenyl-2,2',diyl)phosphit mit der Formel:



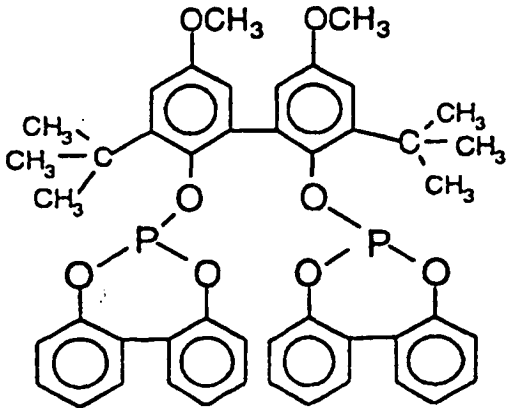
Ligand B

[0036] 6,6'-[[4,4'-Bis(1,1-dimethylethyl)-[1,1'-binaphthyl]-2,2'-diyl]bis(oxy)]bis-dibenzo[d,f][1,3,2]-dioxaphosphepin mit der Formel:



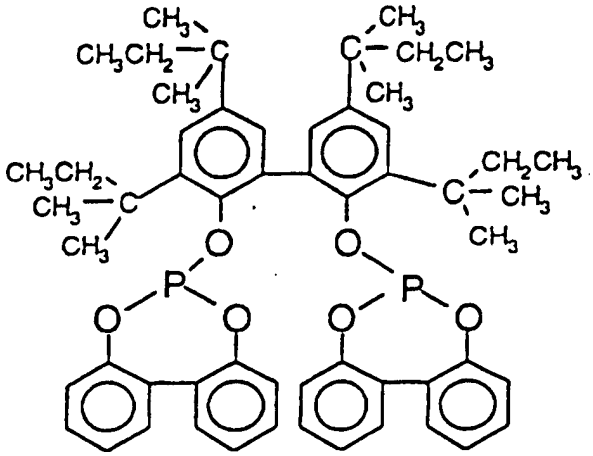
Ligand C

[0037] 6,6'-[[3,3'-Bis(1,1-dimethylethyl)-5,5'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl]bis(oxy)]bis-dibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepin mit der Formel:



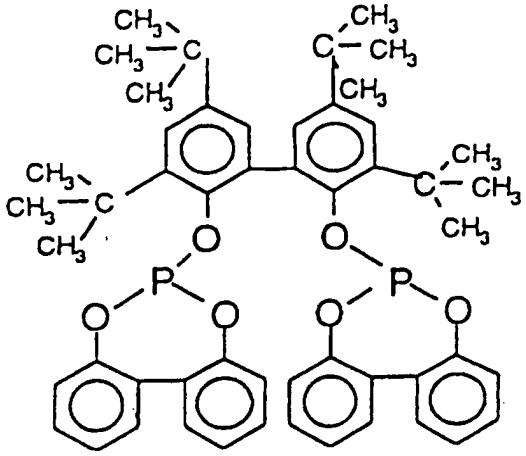
Ligand D

[0038] 6,6'-[[3,3',5,5'-Tetrakis(1,1-dimethylpropyl)-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl]bis(oxy)]bis-dibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepin mit der Formel:



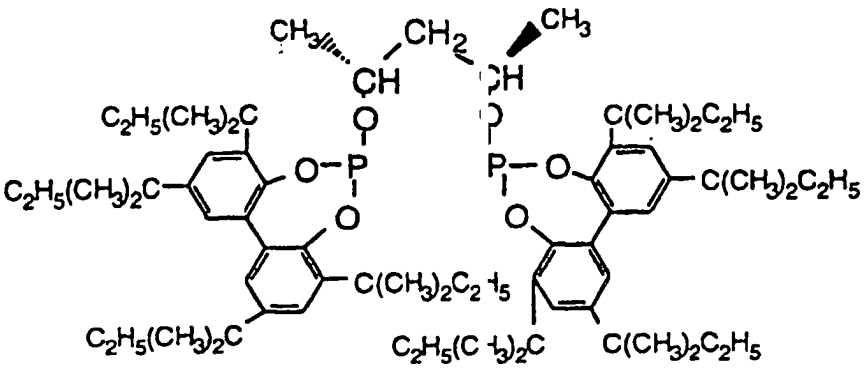
Ligand E

[0039] 6,6'-[[3,3',5,5'-Tetrakis(1,1-dimethylethyl)-1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl]bis(oxy)bis-dibenzo[d,f][1,3,2]-dioxaphosphepin mit der Formel:



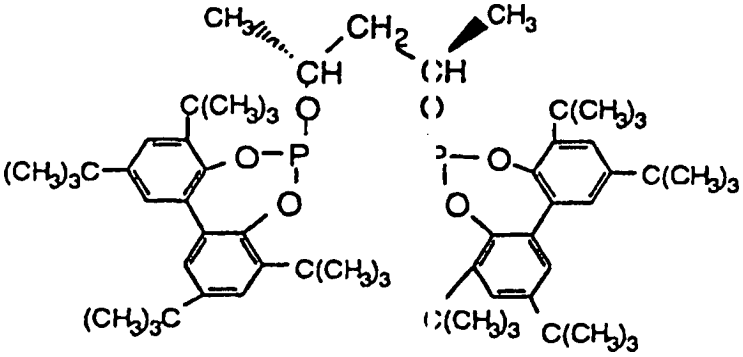
Ligand F

[0040] (2R,4R)-Di[2,2'-(3,3',5,5'-tetrakis-tert.-amyl-1,1'-biphenyl)]-2,4-pentyldiphosphit mit der Formel:



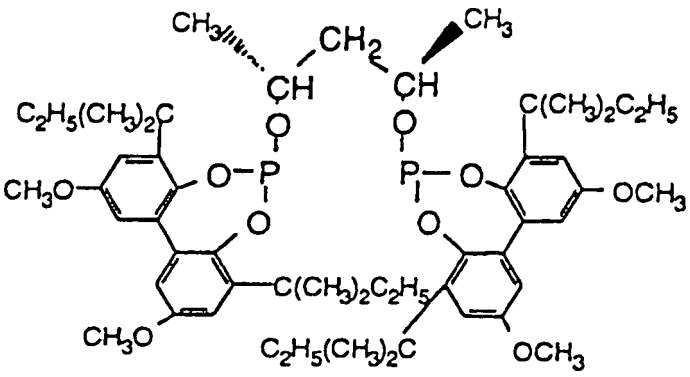
Ligand G

[0041] (2R,4R)-Di[2,2'-(3,3',5,5'-tetrakis-tert.-butyl-1,1'-biphenyl)]-2,4-pentyldiphosphit mit der Formel:



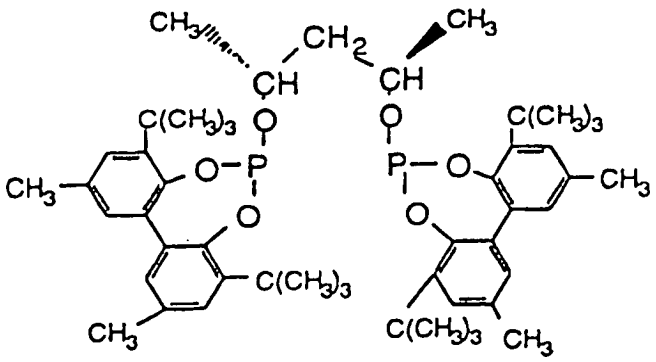
Ligand H

[0042] (2R,4R)-Di[2,2'-(3,3'-di-amyl-5,5'-dimethoxy-1,1'-biphenyl)]-2,4-pentyldiphosphit mit der Formel:



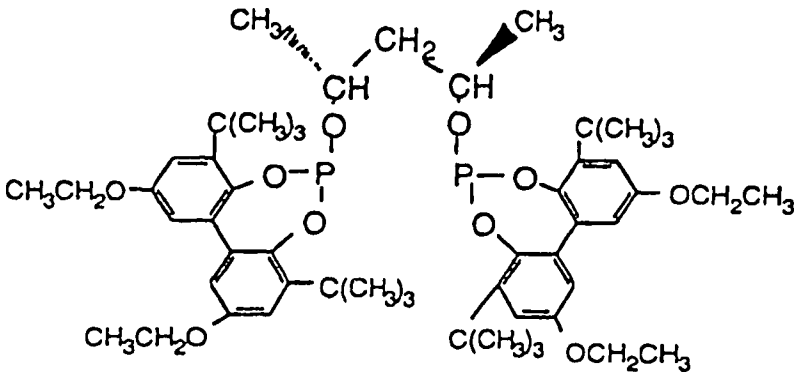
Ligand I

[0043] (2R,4R)-Di[2,2'-(3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-dimethyl-1,1'-biphenyl)]-2,4-pentyldiphosphit mit der Formel:



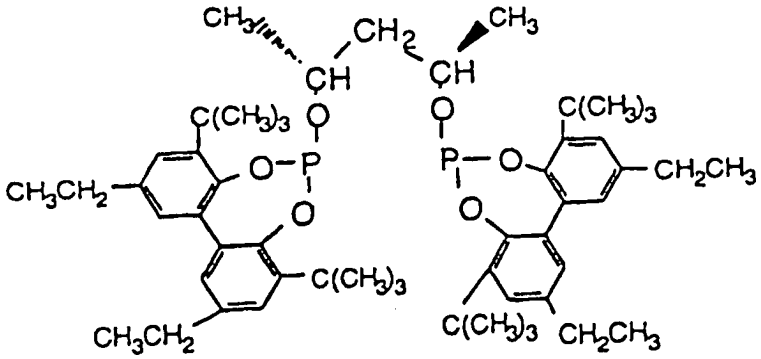
Ligand J

[0044] (2R,4R)-Di[2,2'-(3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-diethoxy-1,1'-biphenyl)]-2,4-pentyldiphosphit mit der Formel:



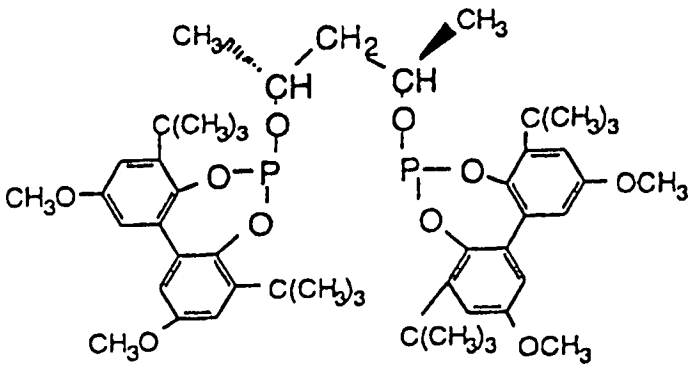
Ligand K

[0045] (2R,4R)-Di[2,2'-(3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-diethyl-1,1'-biphenyl)]-2,4-pentyldiphosphit mit der Formel:



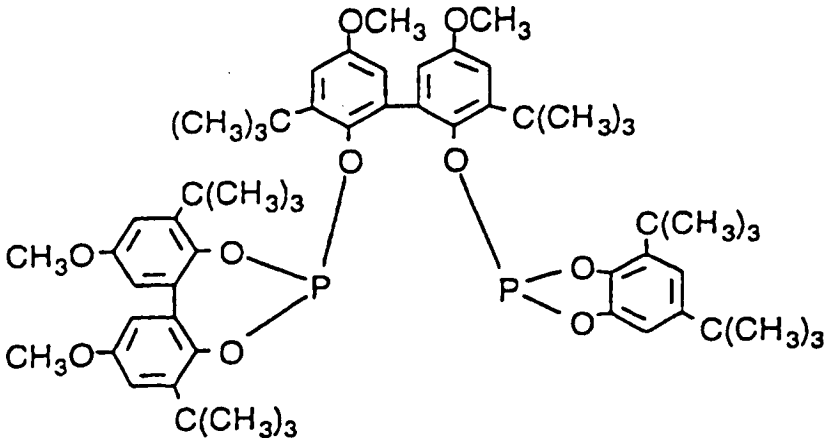
Ligand L

[0046] (2R,4R)-Di[2,2'-(3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-dimethoxy-1,1'-biphenyl)]-2,4-pentyldiphosphit mit der Formel:



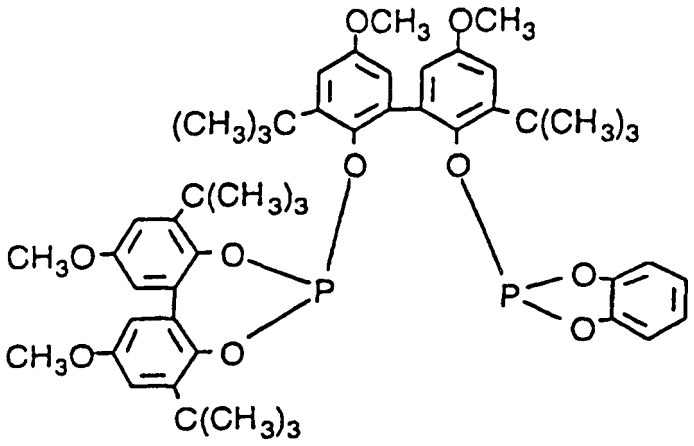
Ligand M

[0047]
6-[[2'-[(4,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-1,3,2-benzodioxaphosphol-2-yl)oxy]-3,3'-bis(1,1-dimethylethyl)-5,5'-dimethoxy[1,1'-biphenyl]-2-yl]oxy]-4,8-bis(1,1-dimethylethyl)-2,10-dimethoxydibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepin mit der Formel:



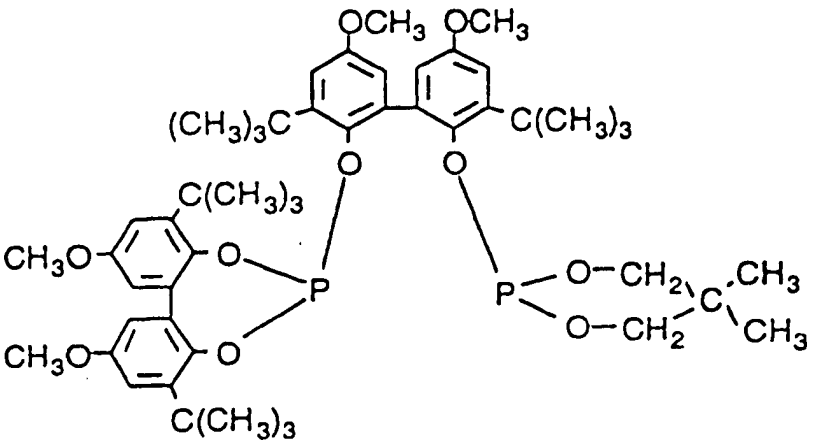
Ligand N

[0048]
6-[[2'-[1,3,2-Benzodioxaphosphol-2-yl)oxy]-3,3'-bis(1,1-dimethylethyl)-5,5'-dimethoxy[1,1'-biphenyl]-2-yl]oxy]-4,8-bis(1,1-dimethylethyl)-2,10-dimethoxydibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepin mit der Formel:



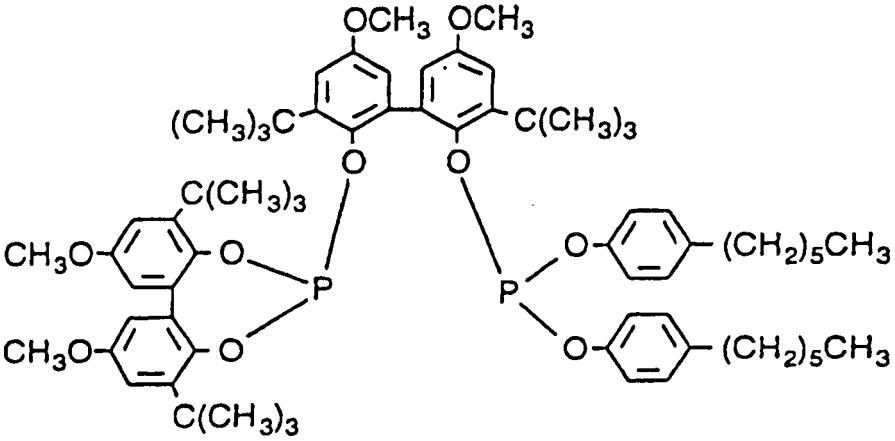
Ligand O

[0049]
6-[[2'-[(5,5'-Dimethyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-2-yl)oxy]-3,3'-bis(1,1-dimethylethyl)-5,5'-dimethoxy[1,1'-biphenyl]-2-yl]oxy]-4,8-bis(1,1-dimethylethyl)-2,10-dimethoxydibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepin mit der Formel:



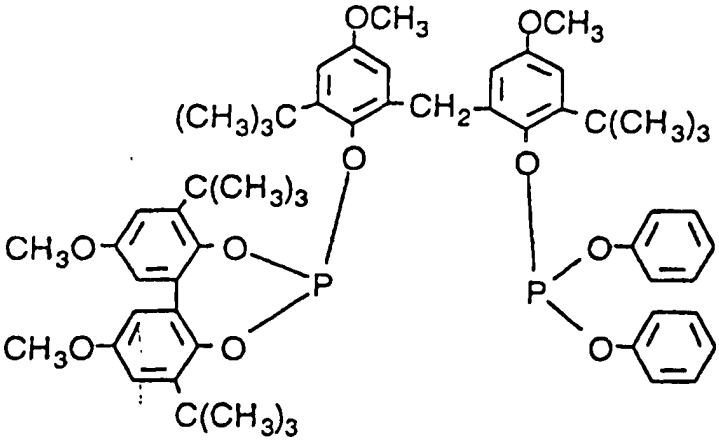
Ligand P

[0050]
2'-[[4,8-Bis(1,1-dimethylethyl)-2,10-dimethoxydibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphepin-6-yl]oxy]-3,3'-bis-(1,1-dimethylethyl)-5,5'-dimethoxy[1,1'-biphenyl]-2-yl-bis(4-hexylphenyl)ester von phosphoriger Säure mit der Formel:



Ligand Q

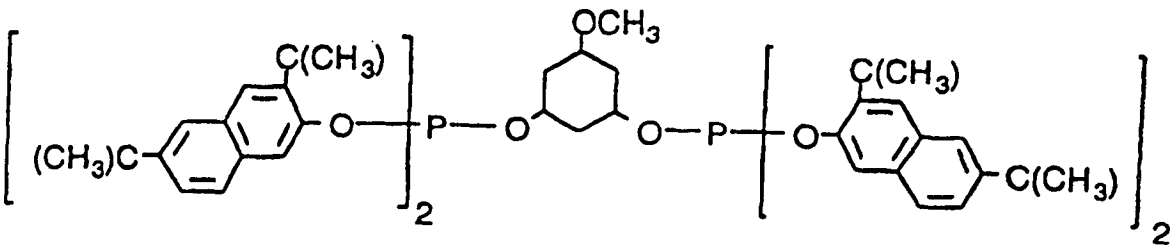
[0051]
2-[[2-[[4,8,-Bis(1,1-dimethylethyl)-2,10-dimethoxydibenzo[d,f][1,3,2]dioxophosphepin-6-yl]oxy]-3-(1,1-dimethylethyl)-5-methoxyphenyl]methyl]-4-methoxy,6-(1,1-dimethylethyl)phenyldiphenylester von phosphoriger Säure mit der Formel:



Ligand R

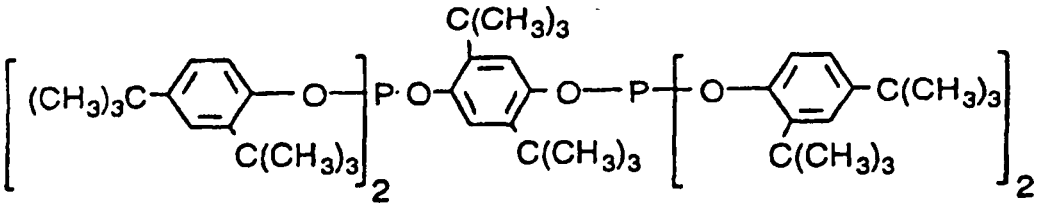
[0052] 3-Methoxy-1,3-cyclohexamethylen-tetrakis[3,6-bis(1,1-dimethylethyl)-2-naphthalenyl]ester von phos-

phoriger Säure mit der Formel:



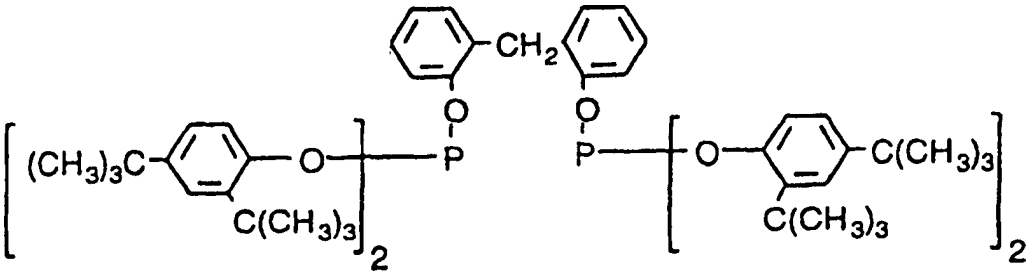
Ligand S

[0053] 2,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-1,4-phenylen-tetrakis[2,4-bis(1,1-dimethylethyl)phenyl]ester von phosphoriger Säure mit der Formel:



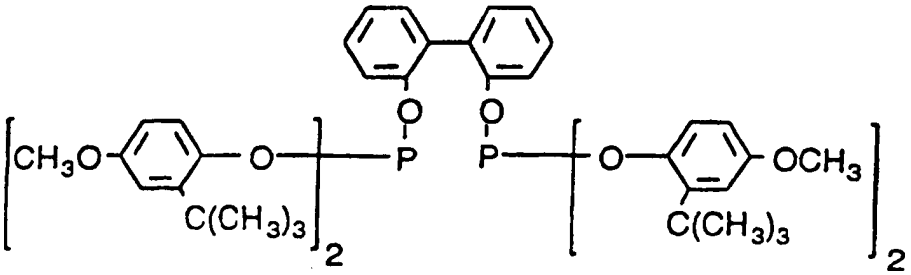
Ligand T

[0054] Methylendi-2,1-phenylen-tetrakis[2,4-bis(1,1-dimethylethyl)phenyl]ester von phosphoriger Säure mit der Formel:



Ligand U

[0055] [1,1'-Biphenyl]-2,2'-diyl-tetrakis-2-(1,1-dimethylethyl)-4-methoxyphenyl]ester von phosphoriger Säure mit der Formel:



Ligand V

[0056] Wie oben erwähnt können die Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysatoren, die in dieser Erfindung einsetzbar sind, durch in der Technik bekannte Verfahren gebildet werden. Die Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysatoren können in homogener oder heterogener Form vorliegen. Zum Beispiel können vorgeformte Rhodium-Hydrido-Carbonyl-Organophosphitligand-Katalysatoren hergestellt werden und in die Reaktionsmischung eines Hydroformylierungsverfahrens eingeführt werden. Bevorzugter können die Rhodium-Organophosphitligand-Komplex-Katalysatoren von einem Rhodiumkatalysatorvorläufer stammen, 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 Organophosphitliganden zur in-situ-Bildung des aktiven Katalysators eingeführt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform dieser Erfindung wird Rhodiumdicarbonylacetylacetonat als ein Rhodiumvorläufer eingesetzt und in Gegenwart eines Lösungsmittels mit dem Organophosphitliganden umgesetzt, um einen katalytischen Rhodium-Organophosphitligand-Komplexvorläufer zu bilden, der in den Reaktor zusammen mit überschüssigem (freiem) Organophosphitliganden zur in-situ-Bildung des aktiven Katalysators eingeführt wird. In jedem Fall ist es für den Zweck dieser Erfindung ausreichend, dass Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Organophosphitverbindung alles Liganden sind, die fähig sind, mit dem Metall komplexiert zu werden, und dass ein aktiver Metall-Organophosphitligand-Katalysator in der Reaktionsmischung unter den Bedingungen, die in der Hydroformylierungsreaktion verwendet werden, vorhanden ist.

[0057] Spezieller kann eine Katalysatorvorläufer-Zusammensetzung gebildet werden, die im Wesentlichen aus einem gelösten Metall-Organophosphitligand-Komplexvorläufer-Katalysator, einem organischen Lösungsmittel und freiem Organophosphitliganden besteht. Solche Vorläufer-Zusammensetzungen können hergestellt werden, indem eine Lösung eines Rhodiumausgangsstoffes, wie etwa einem Rhodiumoxid, -hydrid, -carbonyl oder -salz, z. B. einem Nitrat, der in komplexer Kombination mit einem Organophosphitliganden wie hierin definiert vorliegen kann oder nicht, gebildet wird. Jeder geeignete Rhodiumausgangsstoff kann eingesetzt werden, z. B. Rhodiumdicarbonylacetylacetonat, Rh_2O_3, $Rh_4(CO)_{12}$, $Rh_6(CO)_{16}$, $Rh(NO_3)_3$ und Organophosphitligand-Rhodiumcarbonylhydride. Carbonyl- und Organophosphitliganden, wenn sie nicht bereits mit dem ursprünglichen Rhodium komplexiert sind, können mit dem Rhodium entweder vor oder in situ während des Hydroformylierungsverfahrens komplexiert werden.

[0058] Die bevorzugte Katalysatorvorläufer-Zusammensetzung dieser Erfindung, als Veranschaulichung, besteht im Wesentlichen aus einem gelösten Rhodium-Carbonyl-Organophosphitligand-Komplexvorläufer-Katalysator, einem Lösungsmittel und optional freiem Organophosphitliganden und wird hergestellt, indem eine Lösung aus Rhodiumdicarbonylacetylacetonat, einem organischen Lösungsmittel und einem Organophosphitliganden wie hierin definiert gebildet wird. Der Organophosphitligand ersetzt ohne Weiteres einen der Carbonylliganden des Rhodiumacetylacetonat-Komplexvorläufers bei Raumtemperatur, wie durch die Entwicklung von Kohlenmonoxidgas bewiesen wird. Diese Substitutionsreaktion kann durch Erwärmen der Lösung erleichtert werden, falls gewünscht. Jedes geeignete organische Lösungsmittel, in dem sowohl der Rhodiumdicarbonylacetylacetonat-Komplexvorläufer als auch der Rhodium-Organophosphitligand-Komplexvorläufer löslich sind, kann eingesetzt werden. Die Mengen an Rhodiumkomplexkatalysatorvorläufer, organischem Lösungsmittel und Organophosphitligand, ebenso wie ihre bevorzugten Ausführungsformen, die in solchen Katalysatorvorläufer-Zusammensetzungen vorhanden sind, können offensichtlich solchen Mengen entsprechen, die in dem Hydroformylierungsverfahren dieser Erfindung einsetzbar sind. Die Erfahrung hat gezeigt, dass der Acetylacetonatligand des Vorläuferkatalysators ersetzt wird, nachdem der Hydroformylierungsprozess mit einem unterschiedlichen Liganden, z. B. Wasserstoff, Kohlenmonoxid oder auch Organophosphitligand, begonnen hat, den aktiven Komplexkatalysator wie oben erklärt zu bilden. Das Acetylaceton, das aus dem Vorläuferkatalysator unter Hydroformylierungsbedingungen freigesetzt wird, wird aus dem Reaktionsmedium zusammen mit dem Produktaldehyd entfernt und ist somit in keiner Weise für das Hydroformylierungsverfahren schädlich. Die Verwendung solcher bevorzugten katalytischen Rhodiumkomplexvorläufer-Zusammensetzungen stellt ein einfaches wirtschaftliches und wirkungsvolles Verfahren zur Handhabung des Rhodiumvorläufers und des Anspringens der Hydroformylierung bereit.

[0059] Demgemäß bestehen die Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysatoren, die in dem Verfahren dieser Erfindung verwendet werden, im Wesentlichen aus dem Metall, das mit Kohlenmonoxid und einem Organophosphitliganden komplexiert ist, wobei dieser Ligand an das Metall in einer Chelatform und/oder Nichtchelatform gebunden (komplexiert) ist. Des weiteren schließt die Terminologie "besteht im Wesentlichen aus", wie hierin verwendet, Wasserstoff, der mit dem Metall komplexiert ist, nicht aus, sondern umfasst diesen vielmehr, zusätzlich zu Kohlenmonoxid und dem Organophosphitliganden. Ferner schließt solche Terminologie nicht die Möglichkeit anderer organischen Liganden und/oder Anionen, die auch mit dem Metall komplexiert sein könnten, aus. Stoffe in Mengen, die übermäßig nachteilig den Katalysator vergiften oder übermäßig deaktivieren, sind nicht erwünscht und deshalb ist der Katalysator am günstigsten frei von Verunreinigungen, wie etwa metallgebundenem Halogen (z. B. Chlor), obwohl dies nicht unbedingt notwendig sein mag. Die Wasserstoff- und/oder Carbonylliganden eines aktiven Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysators können als ein Ergebnis davon vorhanden sein, dass sie Liganden sind, die an einen Vorläuferkatalysator gebunden sind, und/oder als ein Ergebnis von in-situ-Bildung, z. B. infolge des Wasserstoff- und/oder Kohlenmonoxidgases, die in dem Hydroformylierungsverfahren dieser Erfindung eingesetzt werden.

[0060] Wie erwähnt umfassen die Hydroformylierungsverfahren dieser Erfindung die Verwendung eines Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysators wie hierin beschrieben. Natürlich können auch Mischungen solcher Katalysatoren eingesetzt werden, falls gewünscht. Die Menge an Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysator, die in dem Reaktionsmedium eines gegebenen Hydroformylierungsverfahrens, das von dieser Erfindung umfasst ist, vorhanden ist, muss nur die minimale Menge sein, die notwendig ist, um die gegebene Metallkonzentration bereitzustellen, von der gewünscht ist, dass sie eingesetzt wird, und die die Grundlage für mindestens die katalytische Menge an Metall liefern wird, die notwendig ist, um das spezielle Hydroformylierungsverfahren, das involviert ist, wie etwa z. B. in den oben erwähnten Patenten offenbart, zu katalysieren. Im Allgemeinen sollten Metall-, z. B. Rhodiumkonzentrationen im Bereich von 10 Teilen pro Million bis 1.000 Teilen pro Million, berechnet als freies Rhodium, in dem Hydroformylierungsreaktionsmedium für die meisten Prozesse ausreichend sein, während es im Allgemeinen bevorzugt ist, 10 bis 500 Teile pro Million Metall, z. B. Rhodium, und bevorzugter 25 bis 350 Teile pro Million Metall, z. B. Rhodium einzusetzen.

[0061] Zusätzlich zu dem Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysator kann auch freier Organophosphitligand (d. h. Ligand, der nicht mit dem Metall komplexiert ist) in dem Hydroformylierungsreaktionsmedium vorhanden sein. Der freie Organophosphitligand kann jedem der oben definierten Organophosphitliganden entsprechen, die oben als hierin einsetzbar diskutiert wurden. Es ist bevorzugt, dass der freie Organophosphitligand der gleiche wie der Organophosphitligand des eingesetzten Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysators ist. Solche Liganden jedoch müssen nicht in jedem gegebenen Verfahren die gleichen sein. Das Hydroformylierungsverfahren dieser Erfindung kann 0,1 mol oder weniger bis 100 mol oder mehr freien Organophosphitliganden pro mol Metall in dem Hydroformylierungsreaktionsmedium enthalten. Vorzugsweise wird das Hydroformylierungsverfahren dieser Erfindung in Gegenwart von 1 bis 50 mol Organophosphitligand und bevorzugter für Organopolyphosphite von 1,1 bis 4 mol Organopolyphosphitligand pro mol Metall, das in dem Reaktionsmedium vorhanden ist, durchgeführt, wobei diese Mengen an Organophosphitligand die Summe von sowohl der Menge an Organophosphitligand, der an das vorhandene Rhodium gebunden (komplexiert) ist, als auch der Menge an vorhandenem freien (nicht komplexierten) Organophosphitliganden sind. Da es bevorzugter ist, nicht optisch aktive Aldehyde durch Hydroformylierung von achiralen Olefinen herzustellen, sind die bevorzugteren Organophosphitliganden Organophosphitliganden des achiralen Typs, insbesondere solche, die von Formel (V) oben umfasst sind, und bevorzugter solche der Formeln (VI) und (IX) oben. Natürlich kann, falls gewünscht, Nachschub- oder zusätzlicher Organophosphitligand dem Reaktionsmedium des Hydroformylierungsverfahrens zu jeder Zeit und in jeder geeigneten Art und Weise zugeführt werden, um z. B. ein vorbestimmtes Niveau an freiem Ligand in dem Reaktionsmedium aufrechtzuerhalten.

[0062] Wie oben angegeben, kann der Hydroformylierungskatalysator während der Reaktion und/oder während der Produktabtrennung in heterogener Form vorliegen. Solche Katalysatoren sind besonders vorteilhaft bei der Hydroformylierung von Olefinen, um hochsiedende oder thermisch empfindliche Aldehyde herzustellen, so dass der Katalysator von dem Produkten durch Filtration oder Dekantieren bei niedrigen Temperaturen abgetrennt werden kann. Zum Beispiel kann der Rhodiumkatalysator an einen Träger gebunden werden, so dass der Katalysator seine feste Form während sowohl der Hydroformylierungs- als auch den Trennstufen beibehält, oder er ist in einem flüssigen Reaktionsmedium bei hohen Temperaturen löslich und wird dann nach Abkühlen ausgefällt.

[0063] Als eine Veranschaulichung kann der Rhodiumkatalysator auf irgendeinen festen Träger, wie etwa anorganische Oxide (d. h. Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid oder Zirkoniumdioxid), Kohlenstoff oder Ionenaustauschharze, imprägniert werden. Der Katalysator kann auf einem Zeolith, Glas oder Ton unterstützt sein oder in deren Poren eingelagert sein; der Katalysator kann auch in einem flüssigen Film gelöst sein, der die Poren dieses Zeoliths oder Glases überzieht. Solche zeolithgestützten Katalysatoren sind besondert vorteilhaft zur Herstellung von einem oder mehreren regioisomeren Aldehyden in hoher Selektivität, wie durch die Porengröße des Zeoliths bestimmt wird. Die Techniken zur Unterstützung von Katalysatoren auf Feststoffen, wie etwa beginnende Feuchtigkeit, werden den Fachleuten bekannt sein. Der so gebildete feste Katalysator kann noch mit einem oder mehreren der oben definierten Liganden komplexiert werden. Beschreibungen solcher festen Katalysatoren können z. B. in: J. Mol. Cat. 1991, 70, 363–368; Catal. Lett. 1991, 8, 209–214; J. Organomet. Chem, 1991, 403, 221–227; Nature, 1989, 339, 454–455; J. Catal. 1985, 96, 563–573; J. Mol. Cat. 1987, 39, 243–259 gefunden werden.

[0064] Der Metall-, z. B. Rhodiumkatalysator kann an einen Dünnschicht- oder Membranträger, wie etwa Celluloseacetat oder Polyphenylensulfon, gebunden sein, wie z. B. in J. Mol. Cat. 1990, 63, 213–221 beschrieben.

[0065] Der Metall-, z. B. Rhodiumkatalysator kann an einen unlöslichen polymeren Träger über einen organophosphorhaltigen Liganden, wie etwa ein Phosphit, der in das Polymer eingebaut ist, gebunden sein. Der

unterstützte Katalysator ist nicht durch die Auswahl an Polymer oder phosphorhaltigen Spezies, die darin eingebaut sind, beschränkt. Beschreibungen von polymergestützten Katalysatoren können z. B. in: J. Mol. Cat. 1993, 83, 17–35; Chemtech 1983, 46; J. Am. Chem. Soc 1987, 109, 7122–7127 gefunden werden.

[0066] In den oben beschriebenen heterogenen Katalysatoren kann der Katalysator während des gesamten Hydroformylierungs- und Katalysatorabtrennverfahrens in seiner heterogenen Form bleiben. In einer anderen Ausführungsform der Erfindung kann der Katalysator auf einem Polymer unterstützt sein, das durch die Natur seines Molekulargewichts in dem Reaktionsmedium bei erhöhten Temperaturen löslich ist, aber nach Kühlen ausfällt, somit Katalysatorabtrennung aus der Reaktionsmischung erleichtert. Solche "löslichen" polymergestützten Katalysatoren sind z. B. in Polymer, 1992, 33, 161; J. Org. Chem. 1989, 54, 2726–2730 beschrieben.

[0067] Bevorzugter wird die Reaktion infolge der hohen Siedepunkte der Produkte und um Zersetzung der Produktaldehyde zu vermeiden, in der Aufschlämmungsphase durchgeführt. Der Katalysator kann dann von der Produktmischung, z. B. durch Filtration oder Dekantieren, abgetrennt werden. Die Reaktionsproduktflüssigkeit kann einen heterogenen Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysator, z. B. als Aufschlämmung, enthalten, oder mindestens ein Teil der Reaktionsproduktflüssigkeit kann einen fixierten heterogenen Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysator während des Hydroformylierungsverfahren berühren. In einer Ausführungsform dieser Erfindung kann der Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysator in der Reaktionsproduktflüssigkeit aufgeschlämmt sein.

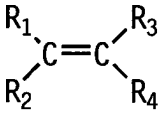
[0068] Die substituierten oder unsubstituierten olefinisch ungesättigten Ausgangsstoffreaktanten, die in den Hydroformylierungsverfahren dieser Erfindung eingesetzt werden können, umfassen sowohl optisch aktive (prochirale und chirale) als auch nicht optisch aktive (achirale) olefinisch ungesättigte Verbindungen mit 2 bis 40, vorzugsweise 4 bis 20 Kohlenstoffatomen. Solche olefinisch ungesättigten Verbindungen können endständig oder im Inneren ungesättigt sein und geradkettige, verzweigtkettige oder cyclische Strukturen haben, außerdem Olefinmischungen, wie etwa aus der Oligomerisation von Propen, Buten, Isobuten usw. erhalten (wie etwa sogenanntes dimeres, trimeres oder tetrameres Propylen, wie z. B. in U.S.-Patenten Nrn. 4,518,809 und 4,528,403 offenbart), sein. Des weiteren können solche Olefinverbindungen ferner ein oder mehrere ethylenisch ungesättigte Gruppen enthalten und natürlich können Mischungen aus zwei oder mehr unterschiedlichen olefinisch ungesättigten Verbindungen als das Ausgangshydroformylierungsmaterial eingesetzt werden, falls gewünscht. Zum Beispiel können kommerzielle α-Olefine mit 4 oder mehr Kohlenstoffatomen geringe Mengen an entsprechenden inneren Olefinen und/oder deren entsprechendem gesättigten Kohlenwasserstoff enthalten und solche kommerziellen Olefine müssen nicht notwendigerweise von denselben gereinigt werden, bevor sie hydroformyliert werden. Beispielhafte Mischungen von olefinischen Ausgangsstoffen, die in den Hydroformylierungsreaktionen verwendet werden können, umfassen z. B. gemischte Butene, z. B. Raffinat I und II. Weiterhin können solche olefinisch ungesättigten Verbindungen und die entsprechenden Aldehydprodukte, die sich davon ableiten, auch ein oder mehrere Gruppen oder Substituenten enthalten, die nicht den Hydroformylierungsprozess oder den Prozess dieser Erfindung übermäßig nachteilig beeinflussen, wie z. B. in U.S.-Patenten Nrn. 3,527,809 und 4,769,498 beschrieben.

[0069] Am meisten bevorzugt ist die betreffende Erfindung insbesondere für die Herstellung von nicht optisch aktiven Aldehyden durch Hydroformylierung von achiralen α-Olefinen mit 2 bis 30, vorzugsweise 4 bis 20 Kohlenstoffatomen und achiralen inneren Olefinen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, ebenso wie von Ausgangsmaterialmischungen solcher α-Olefine und inneren Olefine geeignet.

[0070] Beispielhafte α- und innere Olefine umfassen z. B. Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen, 1-Tridecen, 1-Tetradecen, 1-Pentadecen, 1-Hexadecen, 1-Heptadecen, 1-Octadecen, 1-Nonadecen, 1-Eicosen, 2-Buten, 2-Methylpropen (Isobutylen), 2-Methylbuten, 2-Penten, 2-Hexen, 3-Hexen, 2-Hepten, 2-Octen, Cyclohexen, Propylendimere, Propylentrimere, Propylentetramere, Butadien, Piperylen, Isopren, 2-Ethyl-1-hexen, Styrol, 4-Methylstyrol, 4-Isopropylstyrol, 4-tert.-Butylstyrol, α-Methylstyrol, 4-tert.-Butyl-α-methylstyrol, 1,3-Diisopropenylbenzol, 3-Phenyl-1-propen, 1,4-Hexadien, 1,7-Octadien, 3-Cyclohexyl-1-buten, außerdem 1,3-Diene, Butadien, Alkylalkenoate, z. B. Methylpentenoat, Alkenylalkanoate, Alkenylalkylether, Alkenole, z. B. Pentenole, Alkenale, z. B. Pentenale, wie etwa Allylalkohol, Allylbutyrat, Hex-1-en-4-ol, Oct-1-en-4-ol, Vinylacetat, Allylacetat, 3-Butenylacetat, Vinylpropionat, Allylpropionat, Methylmethacrylat, Vinylethylether, Vinylmethylether, Allylethylether, n-Propyl-7-octenoat, 3-Butennitril, 5-Hexenamid, Eugenol, Isoeugenol, Safrol, Isosafrol, Anethol, 4-Allylanisol, Inden, Limonen, β-Pinen, Dicyclopentadien, Cyclooctadien, Camphen und Linalool.

[0071] Prochirale und chirale Olefine, die in der asymmetrischen Hydroformylierung nützlich sind und eingesetzt werden können, um enantiomere Aldehydmischungen herzustellen, die von dieser Erfindung umfasst

werden können, schließen solche ein, die durch die Formel dargestellt werden:



(XII)

wori n R_1, R_2, R_3 und R_4 gleich oder unterschiedlich sind (unter der Voraussetzung, dass R_1 sich von R_2 unterscheidet oder R_2 sich von R_4 unterscheidet) und ausgewählt sind aus Wasserstoff; Alkyl; substituiertem Alkyl, wobei dieses Substitution aus Dialkylamino, wie etwa Benzylamino und Dibenzylamino, Alkoxy, wie etwa Methoxy und Ethoxy, Acyloxy, wie etwa Acetoxy, Halogen, Nitro, Nitril, Thio, Carbonyl, Carboxamid, Carboxaldehyd, Carboxyl, Carbonsäureester ausgewählt ist; Aryl, einschließlich Phenyl, substituiertem Aryl, einschließlich Phenyl, wobei diese Substitution aus Alkyl, Amino, einschließlich Alkylamino und Dialkylamino, wie etwa Benzylamino und Dibenzylamino, Hydroxy, Alkoxy, wie etwa Methoxy und Ethoxy, Acyloxy, wie etwa Acetoxy, Halogen, Nitril, Nitro, Carboxyl, Carboxaldehyd, Carbonsäureester, Carbonyl und Thio ausgewählt ist; Acyloxy, wie etwa Acetoxy; Alkoxy, wie etwa Methoxy und Ehtoxy; Amino, einschließlich Alkylamino und Dialkylamino, wie etwa Benzylamino und Dibenzylamino; Acylamino und Diacylamino, wie etwa Acetylbenzylamino und Diacetylamino; Nitro; Carbonyl; Nitril; Carboxyl; Carboxamid; Carboxaldehyd, Carbonsäureester und Alkylmercapto, wie etwa Methylmercapto. Es ist selbstverständlich, dass die prochiralen und chiralen Olefine dieser Definition auch Moleküle der obigen allgemeinen Formel umfassen, worin die R-Gruppen miteinander verbunden sind, um Ringverbindungen, z. B. 3-Methyl-1-cyclohexen, zu bilden.

[0072] Beispielhafte optisch aktive oder prochirale olefinische Verbindungen, die in der asymmetrischen Hydroformylierung nützlich sind, umfassen z. B. p-Isobutylstyrol, 2-Vinyl-6-methoxy-2-naphthylen, 3-Ethenylphenylphenylketon, 4-Ethenylphenyl-2-thienylketon, 4-Ethenyl-2-fluorbiphenyl, 4-(1,3-Dihydro-1-oxo-2H-isoindol-2-yl)styrol, 2-Ethenyl-5-benzoylthiophen, 3-Ethenylphenylphenylether, Propenylbenzol, Isobutyl-4-propenylbenzol und Phenylvinylether. Andere olefinische Verbindungen umfassen substituierte Arylethylene, wie z. B. in U.S.-Patenten Nrn. 4,329,507, 5,360,938 und 5,491,266 beschrieben.

[0073] Beispiele für geeignete substituierte und unsubstituierte olefinische Ausgangsmaterialien umfassen solche zulässigen substituierten und unsubstituierten olefinischen Verbindungen, die in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vierte Auflage, 1996, beschrieben sind.

[0074] 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 Aldehyden eingesetzt wurden. Zum Beispiel kann der Gesamtgasdruck von Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Olefinausgangsverbindung des Hydroformylierungsverfahren von 108,21 bis 69.001 kPa (1 bis 10.000 psia) reichen. Im Allgemeinen jedoch ist es bevorzugt, dass das Verfahren bei einem Gesamtgasdruck von Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Olefinausgangsverbindung von weniger als 13.881 kPa (2.000 psia) und bevorzugter weniger als 3.546 kPa (500 psia) betrieben wird. Der minimale Gesamtdruck wird in erster Linie durch die Menge an Reaktanten beschränkt, die notwendig ist, um eine gewünschte Reaktionsgeschwindigkeit zu erhalten. Spezieller beträgt der Kohlenmonoxid-Partialdruck des Hydroformylierungsverfahren dieser Erfindung vorzugsweise 180,21 bis 6.991 kPa (1 bis 1.000 psia) und bevorzugter 122 bis 5,613 kPa (3 bis 800 psia), während der Wasserstoff-Partialdruck vorzugsweise 135,8 bis 3.546 kPa (5 bis 500 psia), bevorzugter 170 bis 4.235 kPa (10 bis 300 psia) beträgt. Im Allgemeinen kann das H_2 : CO-Molverhältnis von gasförmigem Wasserstoff zu Kohlenmonoxid von 1 : 10 bis 100 : 1 oder höher reichen, wobei das bevorzugtere Wasserstoff-zu-Kohlenmonoxid-Molverhältnis von 1 : 10 bis 10 : 1 reicht. Weiterhin kann das Hydroformylierungsverfahren bei einer Reaktionstemperatur von –25°C bis 200°C durchgeführt werden. Im Allgemeinen sind Hydroformylierungsreaktionstemperaturen von 50°C bis 120°C für alle Arten von olefinischen Ausgangsstoffen bevorzugt. Es ist natürlich selbstverständlich, dass, wenn nicht optisch aktive Aldehydprodukte erwünscht sind, Olefinausgangsstoffe und Organophosphitliganden des achiralen Typs eingesetzt werden, und wenn optisch aktive Aldehydprodukte erwünscht sind, Olefinausgangsstoffe und Organophosphitliganden des prochiralen oder chiralen Typs eingesetzt werden. Es ist natürlich auch selbstverständlich, dass die Hydroformylierungsreaktionsbedingungen, die eingesetzt werden, durch die Art des gewünschten Aldehydprodukts bestimmt werden.

[0075] Der Kohlendioxidpartialdruck, der in den Hydroformylierungsverfahren dieser Erfindung nützlich ist, ist ausreichend, um keine wesentliche Zersetzung des Organophosphitliganden und/oder Deaktivierung des Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysators zu bewirken. Der Kohlendioxidpartialdruck kann von 5 Mol-% bis 70 Mol-% reichen und ist typischerweise größer als 5 Mol-%, bezogen auf die Gesamtgasmischung. Wie

hierin verwendet, bedeutet "wesentliche Zersetzung des Organophosphitliganden und/oder wesentliche Deaktivierung des Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysators" mehr als 50% Zersetzung des Organophosphitliganden (pro 30 Tage kontinuierlicher Betrieb in Bezug auf die Anfangskonzentration dieses Organophosphitliganden) und mehr als 50% Deaktivierung des Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysators (pro 30 Tage kontinuierlicher Betrieb in Bezug auf das höchste Aktivierungsniveau dieses Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysators).

[0076] Diese Erfindung ist nützlich, die Wirtschaftlichkeit von Hydroformylierungsverfahren, die Kohlendioxid verwenden, zu verbessern. Typischerweise wird Kohlendioxid aus Synthesegas entfernt, bevor es in ein Oxoreaktionssystem eingeführt wird. Wie oben angegeben, ist die Investition für Aparraturen zur Entfernung von Kohlendioxid erheblich. Diese Erfindung erlaubt, dass die Investition in eine Oxoanlage wesentlich verringert wird, da Kohlendioxidentfernung nicht erforderlich ist, d. h. die Hydroformylierungsverfahren dieser Erfindung können in Gegenwart von Kohlendioxid durchgeführt werden, ohne zur wesentlichen Zersetzung des Organophosphitliganden und Deaktivierung des Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysators solcher Hydroformylierungsverfahren beizutragen oder diese zu bewirken. Diese Erfindung verringert erheblich die hohen Kapitalkosten, die typischerweise für Oxoreaktionssysteme benötigt werden.

[0077] Obwohl man nicht an irgendeine exakte Theorie oder eine mechanistische Ausführung gebunden sein möchte, wird geglaubt, dass der hemmende Effekt von Kohlendioxid, wenn es als ein Salz eines sulfonierten Triarylphosphins verwendet wird, in der relativ hohen Konzentration von Kohlensäure, die erzeugt wird, wenn Kohlendioxid in der wässrigen Katalysatorlösung gelöst wird, begründet ist. US-Patent Nr. 3,555,098 offenbart, dass Säure die Hydroformylierungsgeschwindigkeit verringern kann. Die Säure kann ihren hemmenden Effekt ausüben, indem sie die Menge eines Rhodium-Hydridligand-Komplexes verringert. Bei den Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysatoren, die in dieser Erfindung eingesetzt werden, ist die Konzentration von Kohlensäure, die aus Kohlendioxid und gelöstem Wasser in der Katalysatorlösung gebildet wird, nicht ausreichend, um eine nachweisbare Wirkung auf die Hydroformylierungsgeschwindigkeit zu haben.

[0078] Diese Erfindung, die die Verwendung von Wasser beinhaltet, ist insbesondere zur Verwendung in kontinuierlichen Hydroformylierungsverfahren mit Kreislaufführung der Katalysatorflüssigkeit anpassbar, die die Erfindung von US-Patent Nr. 5,288,918 einsetzen, welche Durchführung des Verfahrens in Gegenwart eines katalytisch aktiven verstärkenden Zusatzstoffes umfasst, wobei dieser Zusatzstoff ausgewählt ist aus der Klasse, bestehend aus zugesetztem Wasser, einer schwach sauren Verbindung (zum Beispiel Biphenol) oder sowohl zugesetztem Wasser als auch einer schwach sauren Verbindung. Der verstärkende Zusatzstoff wird eingesetzt, um zu unterstützen, dass ein unerwünschtes Monophosphitnebenprodukt, das während bestimmter Verfahren gebildet werden kann und das den Metallkatalysator wie hierin erklärt vergiftet, selektiv hydrolysiert wird und dessen Ansammlung verhindert wird. Es ist selbstverständlich, dass das bevorzugte Hydroformylierungsverfahren dieser Erfindung als ein im Wesentlichen "nichtwässriger" Prozess betrachtet wird, was bedeutet, dass irgendwelches Wasser, das in dem Hyroformylierungsreaktionsmedium vorhanden ist, gelöstes Wasser ist, z. B. nicht in einer Menge vorhanden ist, die ausreichend ist, um zu bewirken, dass entweder die Hydroformylierungsreaktion oder dieses Medium so betrachtet werden muss, als dass sie/es eine getrennte wässrige oder Wasserphase oder -schicht zusätzlich zu einer organischen Schicht umfasst.

[0079] Demgemäß muss die Menge an solchem Wasser, die in dem Hydroformylierungsverfahren dieser Erfindung einsetzbar ist, nur die minimale Menge sein, die notwendig ist, um die gewünschte selektive Hydrolyse des Organomonophosphitligand-Nebenprodukts wie in U.S.-Patent Nr. 5,288,918, auf das oben Bezug genommen wurde, zu erreichen. Mengen von solchem Wasser von 0,01 oder weniger bis zu 10 Gew.-% oder mehr, falls gewünscht, bezogen auf das Gesamtgewicht des Hydroformylierungsreaktionsmediums, können eingesetzt werden. Natürlich sind Mengen von Wasser, die auch zur nachteiligen Hydrolyse des gewünschten Organophosphitliganden in irgendeiner unerwünschten Geschwindigkeit führen könnten, zu vermeiden. Wie oben angegeben, sind Mengen von Wasser, die in einem zweiphasigen (organisch-wässrigem) Hydroformylierungsreaktionsmedium im Gegensatz zu dem gewünschten und üblichen einphasigen (organischen) homogenen Hydroformylierungsreaktionsmedium resultieren können, zu vermeiden. Im Allgemeinen ist es bevorzugt, Mengen von solchem Wasser in dem Bereich von 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Hydroformylierungsreaktionsmediums, einzusetzen.

[0080] Die Hydroformylierungsverfahren, die von dieser Erfindung umfasst werden, werden auch in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels für den Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysator und den freien Organophosphitliganden durchgeführt. Das Lösungsmittel kann auch gelöstes Wasser bis zur Sättigungsgrenze enthalten. In Abhängigkeit von dem speziellen eingesetzten Katalysator und den speziellen eingesetzten Reaktanten umfassen geeignete organische Lösungsmittel z. B. Alkohole, Alkane, Alkene, Alkine,

Ether, Aldehyde, höhersiedende Aldehydkondensationsnebenprodukte, Ketone, Ester, Amide, tertiäre Amine und Aromaten. Jedes beliebige geeignete Lösungsmittel, das nicht übermäßig nachteilig die beabsichtigte Hydroformylierungsreaktion stört, kann eingesetzt werden und solche Lösungsmittel können solche umfassen, die zuvor als üblicherweise in bekannten metallkatalysierten Hydroformylierungsreaktionen eingesetzt offenbart wurden. Mischungen aus einem oder mehreren unterschiedlichen Lösungsmitteln können eingesetzt werden, falls gewünscht. Im Allgemeinen ist es im Hinblick auf die Herstellung von achiralen (nicht optisch aktiven) Aldehyden bevorzugt, Aldehydverbindungen, die den Aldehydprodukten, die hergestellt werden sollen, entsprechen, und/oder höhersiedende flüssige Aldehydkondensationsnebenprodukte als die hauptsächlichen organischen Lösungsmittel einzusetzen, wie es in der Technik üblich ist. Solche Aldehydkondensationsnebenprodukte können auch vorgebildet werden, falls gewünscht, und demgemäß verwendet werden. Beispielhafte bevorzugte Lösungsmittel, die bei der Herstellung von Aldehyden einsetzbar sind, umfassen Ketone (z. B. Aceton und Methylethylketon), Ester (z. B. Ethylacetat), Kohlenwasserstoffe (z. B. Toluol), Nitrokohlenwasserstoffe (z. B. Nitrobenzol), Ether (z. B. Tetrahydrofuran (THF)) und Sulfolan. Geeignete Lösungsmittel sind in U.S.-Patent Nr. 5,312,996 offenbart. Die Menge an eingesetztem Lösungsmittel ist für die betreffende Erfindung nicht entscheidend und muss nur die Menge sein, die ausreichend ist, um den Katalysator und freien Liganden der zu behandelnden Hydroformylierungsreaktionsmischung aufzulösen. Im Allgemeinen kann die Menge an Lösungsmittel von etwa 5 Gewichtsprozent bis zu etwa 99 Gewichtsprozent oder mehr, bezogen auf das Gesamtgewicht des Ausgangsmaterials der Hydroformylierungsreaktionsmischung, reichen.

[0081] Demgemäß umfassen veranschaulichende nicht optisch aktive Aldehydprodukte z. B. Propionaldehyd, n-Butyraldehyd, Isobutyraldehyd, n-Valeraldehyd, 2-Methyl-1-butyraldehyd, Hexanal, Hydroxyhexanal, 2-Methylvaleraldehyd, Heptanal, 2-Methyl-1-hexanal, Octanal, 2-Methyl-1-heptanal, Nonanal, 2-Methyl-1-octanal, 2-Ethyl-1-heptanal, 3-Propyl-1-Hexanal, Decanal, Adipinaldehyd, 2-Methylglutaraldehyd, 2-Methyladipinaldehyd, 3-Methyladipinaldehyd, 3-Hydroxypropionaldehyd, 6-Hydroxyhexanal, Alkenale, z. B. 2-, 3- und 4-Pentenal, Alkyl-5-formylvalerat, 2-Methyl-1-nonanal, Undecanal, 2-Methyl-1-decanal, Dodecanal, 2-Methyl-1-undecanal, Tridecanal, 2-Methyl-1-Tridecanal, 2-Ethyl-1-dodecanal, 3-Propyl-1-undecanal, Pentadecanal, 2-Methyl-1-tetradecanal, Hexadecanal, 2-Methyl-1-pentadecanal, Heptadecanal, 2-Methyl-1-hexadecanal, Octadecanal, 2-Methyl-1-heptadecanal, Nonadecanal, 2-Methyl-1-octadecanal, 2-Ethyl-1-heptadecanal, 3-Propyl-1-hexadecanal, Eicosanal, 2-Methyl-1-nonacecanal, Heneicosanal, 2-Methyl-1-eicosanal, Tricosanal, 2-Methyl-1-docosanal, Tetracosanal, 2-Methyl-1-tricosanal, Pentacosanal, 2-Methyl-1-tetracosanal, 2-Ethyl-1-tricosanal, 3-Propyl-1-docasanal, Heptacosanal, 2-Methyl-1-octacosanal, Nonacosanal, 2-Methyl-1-octacosanal, Hentriacontanal und 2-Methyl-1-triacontanal.

[0082] Veranschaulichende optisch aktive Aldehydprodukte umfassen (enantiomere) Aldehydverbindungen, die durch das asymmetrische Hydroformylierungsverfahren dieser Erfindung hergestellt werden können, wie etwa z. B. S-2-(p-Isobutylphenyl)propionaldehyd, S-2-(6-Methoxy-2-naphthyl)propionaldehyd, S-2-(3-Benzoylphenyl)propionaldehyd, S-2-(p-Thienoylphenyl)propionaldehyd, S-2-(3-Fluor-4-phenyl)phenylpropionaldehyd, S-2-[4-(1,3-Dihydro-1-oxo-1H-isoindol-2-yl)phenyl]propionaldehyd, S-2-(2-Methylacetaldehyd)-5-benzoylthiophen und ähnliche.

[0083] Veranschaulichende geeignete substituiert und unsubstituierte Aldehydprodukte umfassen solche zulässigen substituierten und unsubstituierten Aldehydprodukte, die in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vierte Auflage, 1996, beschrieben sind.

[0084] Wie oben angegeben ist es im Allgemeinen bevorzugt, die Hydroformylierungsverfahren dieser Erfindung in einer kontinuierlichen Art und Weise durchzuführen. Im Allgemeinen sind kontinuierliche Hydroformylierungsprozesse in der Technik wohl bekannt und können umfassen: (a) Hydroformylieren des (der) olefinischen Ausgangsmaterials(ien) mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in einer flüssigen homogenen Reaktionsmischung, die ein Lösungsmittel, den Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysator und freien Organophosphitliganden enthält; (b) Aufrechterhalten der Reaktionstemperatur und der Druckbedingungen, die für die Hydroformylierung des (der) Olefinausgangsmaterials(ien) günstig sind; (c) Zuführen von Nachschubmengen des (der) olefinischen Ausgangsmaterials(ien), Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu dem Reaktionsmedium, wenn diese Reaktanten verbraucht sind, und (d) Gewinnen des (der) gewünschten Aldehyd-Hydroformylierungsprodukts(e) in irgendeiner gewünschten Art und Weise. Das kontinuierliche Verfahren kann in einem Einzeldurchgangsmodus durchgeführt werden, d. h., worin eine dampfförmige Mischung, die nicht umgesetztes(e) olefinisches(e) Ausgangsmaterial(ien) und verdampftes Aldehydprodukt enthält, aus der flüssigen Reaktionsmischung abgeführt wird, von woher das Aldehydprodukt gewonnen wird, und olefinisches(e) Nachschubausgangsmaterial(ien), Kohlenmonoxid und Wasserstoff dem flüssigen Reaktionsmedium für den nächsten Einzeldurchgang zugeführt werden, ohne das (die) nicht umgesetzte(n) olefinische(n) Ausgangsmaterial(ien) im Kreislauf zu führen. Solche Arten von Vorgehensweisen mit Kreislaufführung sind in der Technik wohl be-

kannt und können die Flüssigkeitskreislaufführung der Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysatorflüssigkeit, die von dem (den) gewünschten Aldehydprodukt(en) abgetrennt wird, wie etwa z. B. in U.S.-Patent 4,148,830 offenbart, oder einen Gaskreislaufführungsvorgang, wie etwa z. B. in U.S.-Patent 4,247,486 offenbart, außerdem eine Kombination aus sowohl einem Flüssigkeits- als auch Gaskreislaufführungsvorgang umfassen, falls gewünscht. Das am meisten bevorzugte Hydroformylierungsverfahren dieser Erfindung umfasst ein kontinuierliches Verfahren mit Kreislaufführung der Katalysatorflüssigkeit. Geeignete Vorgehensweisen zur Kreislaufführung der Katalysatorflüssigkeit sind z. B. in U.S.-Patenten Nrn. 4,668,651; 4,774,361; 5,102,505 und 5,110,990 offenbart.

[0085] In einer Ausführungsform dieser Erfindung können die Aldehydproduktmischungen von den anderen Komponenten der Rohreaktionsmischungen, in welchen die Aldehydmischungen hergestellt werden, durch irgendein geeignetes Verfahren abgetrennt werden. Geeignete Trennverfahren umfassen z. B. Lösungsmittelextraktion, Kristallisation, Destillation, Verdampfung, Fraktionierbürstenverdampfung, Fallfilmverdampfung, Phasentrennung, Filtration und ähnliche. Es mag gewünscht sein, die Aldehydprodukte, wenn sie gebildet werden, durch die Verwendung von Abfangmitteln von der Rohreaktionsmischung zu entfernen, wie in veröffentlichter PCT-Patentanmeldung WO 88/08835 beschrieben. Ein bevorzugtes Verfahren zur Abtrennung der Aldehydmischungen von den anderen Komponenten der Rohreaktionsmischungen ist Membrantrennung. Solche Membrantrennung kann wie in U.S.-Patent Nr. 5,430,194 und ebenfalls anhängigem U.S.-Patent Nr. 5,681,743 ausgeführt durchgeführt werden.

[0086] Wie oben angegeben, können die gewünschten Aldehyde nach Abschluss (oder während) des Verfahrens dieser Erfindung aus den Reaktionsmischungen, die in dem Verfahren diese Erfindung verwendet werden, gewonnen werden. Zum Beispiel können die Aufarbeitungstechniken, die in U.S.-Patenten 4,148,830 und 4,247,486 offenbart sind, verwendet werden. Zum Beispiel kann in einem kontinuierlichen Verfahren mit Kreislaufführung der Katalysatorflüssigkeit der Teil der flüssigen Reaktionsmischung (enthaltend Aldehydprodukt, Katalysator usw.), d. h. Reaktionsproduktflüssigkeit, die aus der Reaktionszone entnommen wurde, in eine Auftrennzone, z. B. Verdampfer/Abscheider, geführt werden, wo das gewünschte Aldehydprodukt mittels Destillation in einer oder mehreren Stufen unter Normaldruck, reduziertem Druck oder erhöhtem Druck von der flüssigen Reaktionsflüssigkeit abgetrennt, kondensiert und in einem Produktaufnahmegefäß gesammelt und weiter gereinigt werden kann, falls gewünscht. Die verbleibende nicht verflüchtigte katalysatorhaltige flüssige Reaktionsmischung kann dann dem Reaktor wieder zugeführt werden, ebenso wie, falls gewünscht, irgendwelche anderen flüchtigen Stoffe, z. B. nicht umgesetztes Olefin, zusammen mit irgendwelchem Wasserstoff und Kohlenmonoxid, die in der flüssigen Reaktion nach Abtrennung derselben von dem kondensierten Aldehydprodukt, z. B. durch Destillation in irgendeiner üblichen Art und Weise, gelöst sind. Im Allgemeinen ist es bevorzugt, die gewünschten Aldehyde von der katalysatorhaltigen Reaktionsmischung bei reduziertem Druck und bei niedrigen Temperaturen abzutrennen, um mögliche Zersetzung des Organophosphitliganden und der Reaktionsprodukte zu vermeiden. Wenn auch ein α-Monoolefin-Reaktant eingesetzt wird, kann das Aldehydderivat desselben auch durch die obigen Methoden abgetrennt werden.

[0087] Spezieller können Destillation und Abtrennung des gewünschten Aldehydprodukts von der den Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysator enthaltenden Reaktionsproduktflüssigkeit bei irgendeiner geeigneten gewünschten Temperatur stattfinden. Im Allgemeinen wird empfohlen, dass solch eine Destillation bei relativ niedrigen Temperaturen stattfindet, wie etwa unterhalb von 150°C und bevorzugter bei einer Temperatur im Bereich von etwa 50°C bis etwa 140°C. Es wird auch im Allgemeinen vorgeschlagen, dass solch eine Aldehydestillation bei reduziertem Druck, z. B. einem Gesamtgasdruck, der wesentlich niedriger als der Gesamtgasdruck ist, der während der Hydroformylierung eingesetzt wird, wenn niedrigsiedende Aldehyde (z. B. C_4 bis C_6) involviert sind, oder im Vakuum, wenn hochsiedende Aldehyde, (z. B. C_7 oder größer) involviert sind, stattfindet. Zum Beispiel ist es eine übliche Praxis, das flüssige Reaktionsproduktmedium, das aus dem Hydroformylierungsreaktor entnommen wurde, einer Druckverminderung zu unterwerfen, um einen wesentlichen Teil der nicht umgesetzten Gase, die in dem flüssigen Medium gelöst sind, das nun eine viel niedrigere Synthesegaskonzentration als in dem Hydroformylierungsreaktionsmedium für die Destillationszone, z. B. Verdampfer/Abscheider, worin das gewünschte Aldehydprodukt destilliert wird, vorhanden war enthält, zu verdampfen. Im Allgemeinen sollten Destillationsdrücke im Bereich von Vakuumdrücken bis zu einem Gesamtgasdruck von etwa 50 psig für die meisten Zwecke ausreichend sein.

[0088] Wie oben angegeben können die Reaktionsproduktflüssigkeiten, die saure Phosphorverbindungen und Kohlensäureverbindungen enthalten, in einer Säureentfernungszone ausreichend behandelt werden, um mindestens eine gewisse Menge der sauren Phosphorverbindungen und Kohlensäureverbindungen aus dieser Reaktionsproduktflüssigkeit zu entfernen. In einer Ausführungsform dieser Erfindung umfasst ein Mittel zur Verhinderung oder Minimierung der Ligandenzersetzung und Katalysatordeaktivierung und/oder Ausfällung,

das in dieser Erfindung nützlich sein kann, Durchführung der Erfindung, die in ebenfalls anhängigen U.S.-Patenten Nrn. 5,741,944 und 5,741,942, die beide am selben Tag mit dieser Anmeldung eingereicht wurden, beschrieben und gelehrt ist, die Verwendung einer wässrigen Pufferlösung und optional organischer Stickstoffverbindungen wie darin offenbart umfasst.

[0089] Zum Beispiel umfasst diese Erfindung bezüglich der wässrigen Pufferlösung Behandeln mindestens eines Teils der Reaktionsproduktflüssigkeit, die einen Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysator enthält und aus diesen Hydroformylierungsverfahren stammt und die auch saure Phosphorverbindungen und Kohlensäureverbindungen enthält, die während dieses Hydroformylierungsverfahrens gebildet wurden, mit einer wässrigen Pufferlösung, um mindestens eine gewisse Menge der sauren Phosphorverbindungen und Kohlensäureverbindungen zu neutralisieren und aus dieser Reaktionsproduktflüssigkeit zu entfernen, und dann Rückführung der behandelnden Reaktionsproduktflüssigkeit in die Hydroformylierungsreaktionszone oder Auftrennzone. Beispielhafte saure Phosphorverbindungen umfassen z. B. H_3PO_3, Aldehydsäuren, wie etwa Hydroxyalkylphosphonsäuren, und H_3PO_4. Diese Behandlung der Reaktionsproduktflüssigkeit, die Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysator enthält, mit der wässrigen Pufferlösung kann in irgendeiner geeigneten gewünschten Art oder Weise durchgeführt werden, die nicht übermäßig nachteilig den Grundhydroformylierungsprozess beeinflusst, aus dem diese Reaktionsproduktflüssigkeit stammte.

[0090] Somit kann z. B. die wässrige Pufferlösung verwendet werden, um das gesamte oder einen Teil des Reaktionsmediums aus einem kontinuierlichen Hydroformylierungsverfahren mit Kreislaufführung der Katalysatorflüssigkeit, das aus der Reaktionszone entfernt wurde, zu irgendeiner Zeit vor oder nach Abtrennung des Aldehydproduktes daraus, zu behandeln. Bevorzugter umfasst diese Behandlung mit wässrigem Puffer Behandlung der gesamten oder eines Teils der Reaktionsproduktflüssigkeit, die nach Abdestillation von so viel Aldehydprodukt wie gewünscht erhalten wurde, z. B. vor oder während der Rückführung dieser Reaktionsproduktflüssigkeit in die Reaktionszone. Zum Beispiel wäre ein bevorzugter Modus, die gesamte oder einen Teil (z. B. einen Seitenstrom) der rückgeführten Reaktionsproduktflüssigkeit, die der Reaktionszone wieder zugeführt wird, kontinuierlich durch einen Flüssigkeitsextraktor zu führen, der die wässrige Pufferlösung enthält, unmittelbar bevor dieser katalysatorhaltige Rückstand wieder in die Reaktionszone eintritt.

[0091] Somit ist selbstverständlich, dass die Reaktionsproduktflüssigkeit, die den Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysator enthält und die mit der wässrigen Pufferlösung zu behandeln ist, zusätzlich zu dem Katalysatorkomplex und seinem organischen Lösungsmittel, Aldehydprodukt, freien Phosphitliganden, nicht umgesetztes Olefin und irgendwelche anderen Bestandteile oder Zusätze, die mit dem Reaktionsmedium des Hydroformylierungsprozesses, aus welchem diese Reaktionsproduktflüssigkeiten stammen, konsistent sind, enthalten kann.

[0092] Typische maximale Konzentrationen der wässrigen Pufferlösung werden nur durch praktische Überlegungen bestimmt. Wie bemerkt, können Behandlungsbedingungen, wie etwa Temperatur, Druck und Berührungszeit auch stark variieren und jede geeignete Kombination solcher Bedingungen kann hierin eingesetzt werden. Im Allgemeinen sollten Flüssigkeitstemperaturen im Bereich von 20°C bis 80°C und vorzugsweise von 25°C bis 60°C für die meisten Fälle geeignet sein, obwohl niedrigere oder höhere Temperaturen eingesetzt werden könnten, falls gewünscht. Normalerweise wird die Behandlung unter Drücken durchgeführt, die vom Umgebungsdruck bis zu Reaktionsdrücken reichen, und die Berührungszeit kann von einem Zeitraum von Sekunden oder Minuten bis zu ein paar Stunden oder mehr variieren.

[0093] Weiterhin kann der Erfolg bei der Entfernung von sauren Phosphorverbindungen aus der Reaktionsproduktflüssigkeit durch Messen der Zersetzungsgeschwindigkeit (Verbrauch) des Organophosphitliganden, der in dem Hydroformylierungsreaktionsmedium vorliegt, bestimmt werden. Zusätzlich wird, wenn die Neutralisation und Extraktion der sauren Phosphorverbindungen in die wässrige Pufferlösung fortschreitet, der pH der Pufferlösung abnehmen und mehr und mehr sauer werden. Wenn die Pufferlösung ein inakzeptables Aciditätsniveau erreicht, kann sie einfach durch eine neue Pufferlösung ersetzt werden.

[0094] Die wässrigen Pufferlösungen, die in dieser Erfindung einsetzbar sind, können jede geeignete Puffermischung enthalten, die Salze von Oxysäuren enthält, wobei die Natur und die Mengen derselben in der Mischung so sind, dass der pH ihrer wässrigen Lösung von 3 bis 9, vorzugsweise von 4 bis 8 und bevorzugter von 4,5 bis 7,5 reichen kann. In diesem Zusammenhang geeignete Puffersysteme können Mischungen aus Anionen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphat-, Carbonat-, Citrat- und Boratverbindungen, und Kationen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ammonium und Alkalimetallen, z. B. Natrium, Kalium und ähnliche, enthalten. Solche Puffersysteme und/oder Verfahren zu ihrer Herstellung sind in der Technik wohl bekannt.

[0095] Bevorzugte Puffersysteme sind Phosphatpuffer und Citratpuffer, z. B. einbasische Phosphate/dibasische Phosphate eines Alkalimetalls und Citrate eines Alkalimetalls. Bevorzugter sind Puffersysteme, die aus Mischungen des monobasischen Phosphats und des dibasischen Phosphats von Natrium oder Kalium bestehen.

[0096] Optional kann eine organische Stickstoffverbindung der Hydroformylierungsreaktionsproduktflüssigkeit zugesetzt werden, um die sauren Hydrolysenebenprodukte, die nach Hydrolyse des Organophosphitliganden gebildet werden, abzufangen, wie z. B. in U.S.-Patent Nr. 4,567,306 gelehrt. Solche organischen Stickstoffverbindungen können verwendet werden, um mit den sauren Verbindungen zu reagieren und diese zu neutralisieren, indem Umwandlungsproduktsalze damit gebildet werden und dabei verhindert wird, dass das Rhodium mit den sauren Hydrolysenebenprodukten komplexiert, und somit geholfen wird, die Aktivität des Metall-, z. B. Rhodiumkatalysators, während er sich in der Reaktionszone unter Hydroformylierungsbedingungen befindet, zu schützen. Die Wahl der organischen Stickstoffverbindung für diese Funktion wird zum Teil durch die Annehmlichkeit diktiert, ein basisches Material zu verwenden, das in dem Reaktionsmedium löslich ist und nicht dazu neigt, die Bildung von Aldolen und anderen Kondensationsprodukten mit einer wesentlichen Geschwindigkeit zu katalysieren oder übermäßig mit dem Produktaldehyd zu reagieren.

[0097] Solche organischen Stickstoffverbindungen können 2 bis 30 Kohlenstoffatome und vorzugsweise 2 bis 24 Kohlenstoffatome enthalten. Primäre Amide sollten von der Verwendung als diese organischen Stickstoffverbindungen ausgeschlossen werden. Bevorzugte organische Stickstoffverbindungen sollten einen Verteilungskoeffizienten aufweisen, der Löslichkeit in der organischen Phase begünstigt. Im Allgemeinen umfassen bevorzugtere organische Stickstoffverbindungen, die zum Abfangen der sauren Phosphorverbindungen, die in der Hydroformylierungsreaktionsproduktflüssigkeit dieser Erfindung vorhanden sind, geeignet sind, solche mit einem pKa-Wert innerhalb von ±3 des pHs der eingesetzten wässrigen Pufferlösung. Am meisten bevorzugt wird der pKa-Wert der organischen Stickstoffverbindung im Wesentlichen etwa der gleiche wie der pH-Wert wie der eingesetzten wässrigen Pufferlösung sein. Es ist natürlich selbstverständlich, dass, während es bevorzugt sein mag, nur eine solche organische Stickstoffverbindung zu einer Zeit in einem gegebenen Hydroformylierungsverfahren einzusetzen, Mischungen aus zwei oder mehr unterschiedlichen organischen Stickstoffverbindungen auch in irgendeinem gegebenen Verfahren eingesetzt werden können, falls gewünscht.

[0098] Veranschaulichende organische Stickstoffverbindungen umfassen z. B. Trialkylamine, wie etwa Triethylamin, Tri-n-propylamin, Tri-n-butylamin, Triisobutylamin, Triisopropylamin, Tri-n-hexylamin, Tri-n-octylamin, Dimethylisopropylamin, Dimethylhexadecylamin, Methyl-di-n-octylamin, außerdem substituierte Derivate derselben, die ein oder mehrere nichtstörende Substituenten, wie etwa Hydroxygruppen, enthalten, z. B. Triethanolamin, N-Methyldiethanolamin und Tris-(3-hydroxypropyl)amin. Heterocyclische Amine können auch verwendet werden, wie etwa Pyridin, Picoline, Lutidine, Kollidine, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N-2'-Hydroxyethylmorpholin, Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin, Acridin, Chinuclidin, außerdem Diazole, Triazol-, Diazin- und Triazin- verbindungen. Auch geeignet zur möglichen Verwendung sind aromatische tertiäre Amine, wie etwa N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, N,N-Dimethyl-p-toluidin, N-Methyldiphenylamin, N,N-Dimethylbenzylamin und N,N-Dimethyl-1-naphthylamin. Verbindungen, die zwei oder mehr Aminogruppen enthalten, wie etwa N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin und Triethylendiamin (d. h. 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan) können auch erwähnt werden.

[0099] Bevorzugte organische Stickstoffverbindungen, die zum Abfangen der sauren Phosphorverbindungen, die in den Hydroformylierungsreaktionsproduktflüssigkeiten dieser Erfindung vorhanden sind, nützlich sind, sind heterocyclische Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Diazolen, Triazolen, Diazinen und Triazinen, wie etwa solche, die in ebenfalls anhängiger europäischen Patentanmeldung Nr. 96 943 614.6, eingereicht am selben Tag wie diese, offenbart und eingesetzt werden. Zum Beispiel sind Benzimidazol und Benztriazol bevorzugte Kandidaten für solch eine Verwendung.

[0100] Veranschaulichende geeignete organische Stickstoffverbindungen umfassen solche zulässigen organischen Stickstoffverbindungen, die in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, vierte Auflage, 1996, beschrieben sind.

[0101] Die Menge an organischer Stickstoffverbindung, die in der Reaktionsproduktflüssigkeit zum Abfangen der sauren Phosphorverbindungen, die in den Hydroformylierungsreaktionsproduktflüssigkeiten dieser Erfindung vorliegen, vorhanden ist, ist typischerweise ausreichend, um eine Konzentration von mindestens 0,0001 mol freie organische Stickstoffverbindung pro 1 Reaktionsproduktflüssigkeit bereitzustellen. Im Allgemeinen beträgt das Verhältnis von organischer Stickstoffverbindung zu gesamtem Organophosphitligand (ob an Rhodium gebunden oder als freies Organophosphit vorhanden) mindestens 0,1 : 1 und sogar bevorzugter mindes-

tens 0,5 : 1. Die Obergrenze der Menge an eingesetzter organischer Stickstoffverbindung wird hauptsächlich durch wirtschaftliche Überlegungen bestimmt. Molverhältnisse von organischer Stickstoffverbindung zu Organophosphit von mindestens 1 : 1 bis zu 5 : 1 sollten für die meisten Zwecke ausreichend sein.

[0102] Es ist selbstverständlich, dass die organische Stickstoffverbindung, die eingesetzt wird, um diese sauren Phosphorverbindungen abzufangen, nicht die gleiche sein muss wie die heterocyclische Stickstoffverbindung, die eingesetzt wird, um den Metallkatalysator unter strengen Bedingungen, wie sie in dem Aldehyd-Verdampfer/Abscheider vorliegen, zu schützen, wie in ebenfalls anhängiger europäischen Patentanmeldung Nr. 96 943 614.6, auf die oben Bezug genommen wurde, gelehrt. Wenn jedoch gewünscht ist, dass diese organische Stickstoffverbindung und diese heterocyclische Stickstoffverbindung die gleiche sind und diese beiden Funktionen in einem gegebenen Verfahren erfüllt, sollte darauf geachtet werden, sicherzustellen, dass eine ausreichende Menge der heterocyclischen Stickstoffverbindung in dem Reaktionsmedium vorhanden sein wird, um auch die Menge an freier heterocyclischen Stickstoffverbindung in dem Hydroformylierungsverfahren, z. B. Verdampfer-Abscheider, bereitzustellen, die erlauben wird, dass beide gewünschte Funktionen ausgeführt werden.

[0103] Demgemäß wird die Behandlung mit wässriger Pufferlösung dieser Erfindung nicht nur freie saure Phosphorverbindungen aus den Reaktionsproduktflüssigkeiten, die Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysator enthalten, entfernen, die wässrige Pufferlösung entfernt überraschend auch das saure Phosphormaterial des Umwandlungsproduktsalzes, das durch die Verwendung des organischen Stickstoffverbindungs-Abfängers, falls eingesetzt, gebildet wird, d. h. die phosphorhaltige Säure dieses Umwandlungsproduktsalzes bleibt in der wässrigen Pufferlösung zurück, während die behandelte Reaktionsproduktflüssigkeit zusammen mit der reaktivierten (freien) organischen Stickstoffverbindung wieder der Hydroformylierungsreaktionszone zugeführt wird.

[0104] Ein anderes Problem wurde beobachtet, wenn mit Organophosphitligand aktivierte Metallkatalysatoren in Hydroformylierungsverfahren, z. B. kontinuierlichen Hydroformylierungsverfahren mit Kreislaufführung der Katalysatorflüssigkeit, die strenge Bedingungen, wie etwa Gewinnung des Aldehyds über einen Verdampfer-Abscheider, mit sich bringen, eingesetzt werden, d. h. man glaubt, dass der langsame Verlust an katalytischer Aktivität der Katalysatoren zumindest teilweise von den strengen Bedingungen herrührt, wie sie etwa in einem Verdampfer vorliegen, der bei der Abtrennung und Gewinnung des Aldehydprodukts aus seiner Reaktionsproduktflüssigkeit eingesetzt wird. Zum Beispiel wurde festgestellt, dass, wenn ein mit Organophosphit aktivierter Rhodiumkatalysator strengen Bedingungen, wie etwa hoher Temperatur und niedrigem Kohlenmonoxid-Partialdruck, ausgesetzt wird, der Katalysator mit einer erhöhten Geschwindigkeit über die Zeit deaktiviert, am wahrscheinlichsten infolge der Bildung einer inaktiven oder weniger aktiven Rhodiumspezies, die bei ausgedehntem Aussetzen an solche strengen Bedingungen auch empfindlich auf Ausfällung sein kann. Ein solches Anzeichen ist auch konsistent mit der Betrachtungsweise, dass der aktive Katalysator, von dem geglaubt wird, dass er unter Hydroformylierungsbedingungen einen Komplex aus Rhodium, Organophosphit, Kohlenmonoxid und Wasserstoff enthält, zumindest etwas von seinem koordinierten Kohlenmonoxidliganden während des Aussetzens an solche strengen Bedingungen, wie man sie bei der Verdampfung antrifft, verliert, was einen Weg für die Bildung von katalytisch inaktiven oder weniger aktiven Rhodiumspezies bereitstellt. Die Mittel zur Verhinderung oder Minimierung solcher Katalysatordeaktivierung und/oder Ausfällung umfassen Durchführung der Erfindung, die in ebenfalls anhängiger europäischen Patentanmeldung Nr. 96 943 614.6, auf die oben Bezug genommen wurde, beschrieben und gelehrt ist, die Durchführung des Hydroformylierungsprozesses unter Bedingungen von niedrigem Kohlenmonoxid-Partialdruck in Gegenwart einer freien heterocyclischen Stickstoffverbindung wie darin offenbart umfasst.

[0105] Als weitere Erläuterung wird geglaubt, dass die freie heterocyclische Stickstoffverbindung als ein Ersatzligand für den verlorenen Kohlenmonoxidliganden dient und dabei während solcher strengen Bedingungen, z. B. Verdampfungstrennung, eine neutrale Metallspezies als Zwischenstufe bildet, die einen Komplex des Metalls, Organophosphits, der heterocyclischen Stickstoffverbindung und des Wasserstoff enthält, und dabei die Bildung irgendwelcher solcher oben erwähnten katalytisch inaktiven oder weniger katalytisch aktiven Metallspezies verhindert oder minimiert. Es besteht weiterhin die Theorie, dass der Erhalt von katalytischer Aktivität oder die Minimierung ihrer Deaktivierung überall im Verlauf solcher kontinuierlichen Hydroformylierung mit Kreislaufführung der Flüssigkeit in der Regenerierung des aktiven Katalysators aus diesem neutralen Metallspezies-Zwischenprodukt in dem Reaktor (d. h. Hydroformylierungsreaktionszone) des speziellen involvierten Hydroformylierungsprozesses begründet ist. Es wird geglaubt, dass unter den Hydroformylierungsbedingungen mit höheren Synthesegasdruck in dem Reaktor der aktive Katalysatorkomplex, der Metall, z. B. Rhodium, Organophosphit, Kohlenmonoxid und Wasserstoff enthält, als ein Ergebnis davon regeneriert wird, dass etwas von dem Kohlenmonoxid in dem Reaktantensynthesegas den heterocyclischen Stickstoffliganden des

rückgeführten neutralen Rhodiumspezies-Zwischenprodukts ersetzt. Das heißt, dass Kohlenmonoxid mit einer stärkeren Ligandenaffinität für Rhodium den schwächer gebunden heterocyclischen Stickstoffliganden des rückgeführten neutralen Rhodiumspezies-Zwischenprodukts, das während der Verdampfungstrennung wie oben erwähnt gebildet wurde, ersetzt und dabei den aktiven Katalysator in der Hydroformylierungsreaktionszone bildet.

[0106] Somit wird gesagt, dass die Möglichkeit der Metallkatalysatordeaktivierung infolge von solchen strengen Bedingungen minimiert oder verhindert wird, indem solche Destillation des gewünschten Aldehydprodukts von den den Metall-Organophosphit-Katalysator enthaltenden Produktflüssigkeiten in Gegenwart einer zugesetzten freien heterocyclischen Stickstoffverbindung mit einem 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring, der aus 2 bis 5 Kohlenstoffatomen und 2 bis 3 Stickstoffatomen besteht, wobei mindestens eines dieser Stickstoffatome eine Doppelbindung aufweist, durchgeführt wird. Solche freien heterocyclischen Stickstoffverbindungen können ausgewählt sein aus der Klasse bestehend aus Diazol-, Triazol-, Diazin- und Triazinverbindungen, wie etwa z. B. Benzimidazol oder Benzotriazol und ähnliche. Der Begriff "frei", wie er auf diese heterocyclischen Stickstoffverbindungen zutrifft, wird hierin verwendet, um irgendwelche sauren Salze solcher heterocyclischen Stickstoffverbindungen, d. h. Salzverbindungen, die durch Reaktion irgendeiner sauren Phosphorverbindung, die in den Hydroformylierungsreaktionsflüssigkeiten vorliegt, mit solchen freien heterocyclischen Stickstoffverbindungen wie hierin oben diskutiert gebildet werden, auszuschließen.

[0107] Es ist selbstverständlich, dass, während es bevorzugt sein mag, nur eine freie heterocyclische Stickstoffverbindung zu einer Zeit in irgendeinem gegebenen Hydroformylierungsverfahren einzusetzen, Mischungen aus zwei oder mehr unterschiedlichen freien heterocyclischen Stickstoffverbindungen auch in irgendeinem gegebenen Verfahren eingesetzt werden können, falls gewünscht. Des Weiteren muss die Menge an solchen freien heterocyclischen Stickstoffverbindungen, die während strenger Bedingungen, z. B. während des Verdampfungsvorgangs, vorhanden ist, nur die minimale Menge sein, die notwendig ist, um die Basis für mindestens eine gewisse Minimierung solcher Katalysatordeaktivierung zu liefern, wie man feststellen könnte, dass sie als ein Ergebnis der Durchführung eines identischen metallkatalysierten Hydroformylierungsverfahrens mit Kreislaufführung der Flüssigkeit unter im Wesentlichen gleichen Bedingungen in Abwesenheit irgendeiner freien heterocyclischen Stickstoffverbindung während der Verdampfungstrennung des Aldehydprodukts auftreten würde. Mengen an solchen freien heterocyclischen Stickstoffverbindungen im Bereich von 0,01 bis zu 10 Gewichtsprozent oder mehr, falls gewünscht, bezogen auf das Gesamtgewicht der zu destillierenden Hydroformylierungsreaktionsproduktflüssigkeit, sollten für die meisten Zwecke ausreichend sein.

[0108] Ein alternatives Verfahren zur Übertragung von Acidität von der Hydroformylierungsreaktionsproduktflüssigkeit auf eine wässrige Fraktion erfolgt durch die zwischenliegende Verwendung eines heterocyclischen Amins, das eine Fluorkohlenstoff- oder Siliconseitenkette von ausreichender Größe aufweist und sowohl mit der Hydroformylierungsreaktionsproduktflüssigkeit als auch mit der wässrigen Fraktion unmischbar ist. Das heterocyclische Amin kann zuerst mit der Hydroformylierungsreaktionsproduktflüssigkeit in Berührung gebracht werden, wo die Acidität, die in der Reaktionsproduktflüssigkeit vorhanden ist, auf den Stickstoff des heterocyclischen Amins übertragen werden wird. Diese Schicht aus heterocyclischem Amin kann dann dekantiert oder auf andere Art und Weise von der Reaktionsproduktflüssigkeit abgetrennt werden, bevor sie mit der wässrigen Fraktion in Berührung gebracht wird, wo sie wiederum als eine getrennte Phase existieren würde. Diese Schicht aus heterocyclischem Amin kann dann zurückgeführt werden, um die Hydroformylierungsreaktionsproduktflüssigkeit zu kontaktieren.

[0109] Ein anderes Mittel zur Verhinderung oder Minimierung von Ligandenzersetzung oder Katalysatordeaktivierung und/oder Ausfällung, das in dieser Erfindung nützlich sein kann, umfasst Ausführen der Erfindung, die in U.S.-Patenten Nrn. 5,744,649 und 5,786,517, die beide am gleichen Tag wie diese Anmeldung eingereicht wurden, beschrieben und gelehrt ist, die Verwenden von Wasser und optional organischen Stickstoffverbindungen wie darin offenbart umfasst.

[0110] Zum Beispiel wurde festgestellt, dass hydrolytische Zersetzung und Rhodiumkatalysatordeaktivierung, wie hierin diskutiert, verhindert oder verringert werden können, indem zumindest ein Teil der Reaktionsproduktflüssigkeit, die aus dem Hydroformylierungsverfahren stammt und die auch saure Phosphorverbindungen enthält, die während des Hydroformylierungsprozesses gebildet wurden, mit ausreichend Wasser behandelt wird, um zumindest eine gewisse Menge der sauren Phosphorverbindungen aus der Reaktionsproduktflüssigkeit zu entfernen. Obwohl sowohl Wasser als auch Säure Faktoren bei der Hydrolyse der Organophosphitliganden sind, wurde überraschend entdeckt, dass Hydroformylierungsreaktionssysteme gegenüber höheren Gehalten an Wasser toleranter sind als gegenüber höheren Gehalten an Säure. Somit kann Wasser überraschend verwendet werden, um Säure zu entfernen und die Verlustrate von Organophosphitligand durch Hy-

drolyse zu verringern.

[0111] Noch ein anderes Mittel, um Ligandenzersetzung und Katalysatordeaktivierung und/oder Ausfällung zu verhindern oder zu minimieren, das in dieser Erfindung nützlich sein kann, umfasst Durchführung der Erfindung, die in ebenfalls anhängigen U.S.-Patenten Nrn. 5,763,671 und 5,789,620, die beide am gleichen Tag wie diese Anmeldung eingereicht wurden, beschrieben und gelehrt ist, die Verwendung von Wasser in Verbindung mit Substanzen zur Säureentfernung und optional organischen Stickstoffverbindungen wie darin beschrieben umfasst.

[0112] Zum Beispiel wurde festgestellt, dass hydrolytische Zersetzung und Rhodiumkatalysatordeaktivierung, wie hierin diskutiert, verhindert oder verringert werden kann, indem mindestens ein Teil der Reaktionsproduktflüssigkeit, die aus dem Hydroformylierungsverfahren stammt und die auch saure Phosphorverbindungen enthält, die während dieses Hydroformylierungsverfahrens gebildet wurden, mit Wasser in Verbindung mit einer oder mehreren Substanzen zur Säureentfernung, z. B. Oxiden, Hydroxiden, Carbonaten, Bicarbonaten und Carboxylaten von Gruppe-2-, -11- und -12-Metallen ausreichend behandelt wird, um mindestens eine gewisse Menge der sauren Phosphorverbindungen aus dieser Reaktionsproduktflüssigkeit zu entfernen. Weil Metallsalzverunreinigungen, z. B. Eisen-, Zink-, Calciumsalze und ähnliche, in einer Hydroformylierungsreaktionsproduktflüssigkeit unerwünscht die Selbstkondensation von Aldehyden fördern, ist ein Vorteil, dass man die Fähigkeit zur Aciditätsentfernung von bestimmten Substanzen zur Säureentfernung mit minimaler Übertragung von Metallsalzen auf die Hydroformylierungsreaktionsproduktflüssigkeit nutzen kann.

[0113] Ein weiteres Mittel zur Verhinderung oder Minimierung von Ligandenzersetzung und Katalysatordeaktivierung und/oder Ausfällung, das in dieser Erfindung nützlich sein kann, umfasst Durchführung der Erfindung, die in ebenfalls anhängigen U.S.-Patenten Nrn. 5,763,677 und 5,763,680, die beide am gleichen Tag wie diese Anmeldung eingereicht wurden, beschrieben und gelehrt ist, die Verwendung von Ionenaustauschharzen und optional organischen Stickstoffverbindungen wie darin offenbart umfasst.

[0114] Zum Beispiel wurde festgestellt, dass hydrolytische Zersetzung und Rhodiumkatalysatordeaktivierung, wie hierin diskutiert, verhindert oder verringert werden kann, indem (a) in mindestens einer Wäscherzone mindestens ein Teil dieser Reaktionsproduktflüssigkeit, die aus diesem Hydroformylierungsverfahren stammt und die auch saure Phosphorverbindungen enthält, die während dieses Hydroformylierungsverfahrens gebildet wurden, mit ausreichend Wasser behandelt wird, um mindestens eine gewisse Menge der sauren Phosphorverbindungen aus dieser Reaktionsproduktflüssigkeit zu entfernen, und (b) in mindestens einer Ionenaustauschzone mindestens ein Teil des Wassers, das saure Phosphorverbindungen enthält, die aus dieser Reaktionsproduktflüssigkeit entfernt wurden, mit einem oder mehreren Ionenaustauschharzen ausreichend behandelt wird, um mindestens eine gewisse Menge der saure Phosphorverbindungen aus diesem Wasser zu entfernen. Da Hindurchführen einer Hydroformylierungsreaktionsproduktflüssigkeit direkt durch ein Ionenaustauschharz Rhodiumausfällung auf der Ionenaustauschharzoberfläche und in den Ionenaustauschharzporen bewirken kann und dabei Prozesskomplikationen bewirkt werden, ist es von Vorteil, dass man die Fähigkeit zur Aciditätsentfernung von Ionenaustauschharzen ohne wesentlichen Verlust an Rhodium nutzen kann.

[0115] Andere Mittel zur Entfernung von sauren Phosphorverbindungen aus den Reaktionsproduktflüssigkeiten dieser Erfindungen können eingesetzt werden, falls gewünscht. Es ist nicht beabsichtigt, diese Erfindung in irgendeiner Art und Weise durch die zulässigen Mittel zur Entfernung von sauren Phosphorverbindungen aus den Reaktionsproduktflüssigkeiten zu beschränken.

[0116] Zusätzlich zu Hydroformylierungsverfahren umfassen andere Verfahren, für welche diese Erfindung nützlich sein kann, solche die infolge von Hydrolyse einen Verlust an katalytischer Aktivität von organophosphitaktivierten Metallkatalysatoren zeigen. Veranschaulichende Verfahren umfassen z. B. Hydroacylierung (intramolekular oder intermolekular), Hydroamidierung, Hydroveresterung und Carbonylierung. Bevorzugte Verfahren umfassen die Reaktion von organischen Verbindungen mit Kohlenmonoxid oder mit Kohlenmonoxid und einem dritten Reaktanten, z. B. Wasserstoff, in Gegenwart von Kohlendioxid und einer katalytischen Menge eines Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysators. Die am meisten bevorzugten Verfahren umfassen Hydroformylierung und Carbonylierung.

[0117] Wie Hydroformylierungsverfahren können diese anderen Verfahren asymmetrisch oder nicht asymmetrisch sein, wobei die bevorzugten Verfahren nicht asymmetrisch sind, und sie können in irgendeiner kontinuierlichen oder halbkontinuierlichen Art und Weise durchgeführt werden und können jede gewünschte Betriebsweise der Kreislaufführung von Katalysatorflüssigkeit und/oder Gas umfassen. Die speziellen Verfahren zur Herstellung von Produkten aus einem oder mehreren Reaktanten, ebenso die Reaktionsbedingungen und Be-

standteile der Verfahren sind keine entscheidenden Merkmale dieser Erfindung. Die Prozessführungstechniken dieser Erfindung können jeder beliebigen der bekannten Prozessführungstechniken entsprechen, die zuvor in konventionellen Verfahren angewandt wurden. Zum Beispiel können die Verfahren in entweder dem flüssigen oder gasförmigen Zustand und in einer kontinuierlichen, halbkontinuierlichen oder absatzweisen Art und Weise durchgeführt werden und umfassen Betriebsweisen der Kreislaufführung von Katalysatorflüssigkeit und/oder Gas oder eine Kombination von solchen Systemen, wie gewünscht. Ebenso ist die Art oder Reihenfolge der Zugabe der Reaktionsbestandteile, des Katalysators und Lösungsmittels nicht entscheidend und kann in jeder beliebigen üblichen Art und Weise bewirkt werden. Diese Erfindung umfasst das Durchführung von bekannten konventionellen Synthesen in einer üblichen Art und Weise unter Verwendung eines Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysators.

[0118] Die Hydroformylierungsverfahren dieser Erfindung können unter Verwendung z. B. eines Festbettreaktors, eines Fließbettreaktors, eines kontinuierlichen Rührkesselreaktors (CSTR) oder eines Aufschlämmungsreaktors durchgeführt werden. Die optimale Größe und Form der Katalysatoren wird von der Art des verwendeten Reaktors abhängen. Im Allgemeinen ist für Fließbettreaktoren ein kleines, kugelförmiges Katalysatorteilchen zur leichteren Verwirbelung bevorzugt. Bei Festbettreaktoren sind größere Katalysatorteilchen bevorzugt, so dass der Gegendruck innerhalb des Reaktors vernünftig niedrig gehalten wird. Die mindestens eine Reaktionszone, die in dieser Erfindung eingesetzt wird, kann ein einzelnes Gefäß sein oder kann zwei oder mehr getrennte Gefäße umfassen. Die mindestens eine Abtrennzone, die in dieser Erfindung eingesetzt wird, kann ein einzelnes Gefäß sein oder kann zwei oder mehr getrennte Gefäße umfassen. Die mindestens eine Wäscherzone, die in dieser Erfindung eingesetzt wird, kann ein einzelnes Gefäß sein oder kann zwei oder mehr getrennte Gefäße umfassen. Es sollte selbstverständlich sein, dass die Reaktionszone(n) und Auftrennzone(n), die hierin eingesetzt werden, in demselben oder in unterschiedlichen Gefäßen existieren können. Zum Beispiel können reaktive Trenntechniken, wie etwa reaktive Destillation und reaktive Membrantrennung, in der (den) Reaktionszone(n) erfolgen.

[0119] Die Hydroformylierungsverfahren dieser Erfindung können in einer absatzweisen oder kontinuierlichen Art und Weise mit Rückführung nicht verbrauchter Ausgangsstoffe durchgeführt werden, falls gewünscht. Die Reaktion kann in einer einzigen Reaktionszone oder in einer Vielzahl von Reaktionszonen, in Reihe oder parallel, durchgeführt werden, oder sie kann absatzweise oder kontinuierlich in einer länglichen rohrförmigen Zone oder einer Reihe solcher Zonen durchgeführt werden. Die verwendeten Konstruktionsmaterialien sollten in Bezug auf die Ausgangsstoffe während der Reaktion inert sein und die Fertigung der Apparatur sollte fähig sein, den Reaktionstemperaturen und -drücken standzuhalten. Mittel, um Ausgangsstoffe oder Bestandteile, die absatzweise oder kontinuierlich in die Reaktionszone im Verlauf der Reaktion eingeführt werden, einzuführen und/oder deren Menge anzupassen, können praktischerweise in den Verfahren eingesetzt werden, insbesondere um das gewünschte Molverhältnis der Ausgangsstoffe aufrechtzuerhalten. Die Reaktionsschritte können durch die inkrementelle Zugabe eines der Ausgangsstoffe zu dem anderen bewirkt werden. Auch können die Reaktionsschritte durch die gemeinsame Zugabe der Ausgangsstoffe kombiniert werden. Wenn vollständiger Umsatz nicht gewünscht wird oder nicht erreichbar ist, können die Ausgangsstoffe von dem Produkt abgetrennt werden, z. B. durch Destillation, und die Ausgangsstoffe dann der Reaktionszone wieder zugeführt werden.

[0120] Die Hydroformylierungsverfahren können in entweder einer glasausgekleideten, Edelstahl- oder einer Reaktionsapparatur ähnlichen Typs durchgeführt werden. Die Reaktionszone kann mit einem oder mehreren inneren und/oder äußeren Wärmeaustauschern ausgerüstet sein, um übermäßige Temperaturschwankungen zu kontrollieren oder um irgendwelche möglichen "durchgehenden" Reaktionstemperaturen zu verhindern.

[0121] Die Hydroformylierungsverfahren dieser Erfindung können in einem oder mehreren Schritten oder Stufen durchgeführt werden. Die exakte Anzahl von Reaktionsschritten oder -stufen wird durch den besten Kompromiss zwischen Kapitalkosten und dem Erreichen hoher Katalysatorselektivität, -aktivität, -lebenszeit und der Leichtigkeit des Betriebs, ebenso wie die wirkliche Reaktivität der in Frage stehenden Ausgangsstoffe und der Stabilität der Ausgangsstoffe und des gewünschten Reaktionsproduktes in Bezug auf die Reaktionsbedingungen bestimmt.

[0122] In einer Ausführungsform können die Hydroformylierungsverfahren, die in dieser Erfindung nützlich sind, in einem mehrstufigen Reaktor durchgeführt werden. Solche mehrstufigen Reaktoren können mit inneren physikalischen Sperren gestaltet sein, die mehr als eine theoretische reaktive Stufe pro Gefäß erzeugen. Tatsächlich ist es so, wie eine Anzahl von Reaktoren innerhalb eines einzigen kontinuierlichen Rührkesselreaktorgefäßes zu haben. Reaktive Mehrfachstufen innerhalb eines einzelnen Gefäßes sind eine kosteneffiziente Art und Weise, das Reaktorgefäßvolumen zu nutzen. Es reduziert erheblich die Anzahl von Gefäßen, die andernfalls benötigt werden würden, um die gleichen Ergebnisse zu erzielen. Weniger Gefäße reduzieren das

benötigte Gesamtkapital und Instandhaltungsbelange in Bezug auf separate Gefäße und Rührer.

[0123] 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.

[0124] 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, Halogen und ähnliche, in welchen die Zahl der Kohlenstoffe von 1 bis 20 oder mehr, vorzugsweise von 1 bis 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 irgendeiner Art und Weise durch die zulässigen Substituenten von organischen Verbindungen beschränkt wird.

[0125] Bestimmte der folgenden Beispiele werden bereitgestellt, um diese Erfindung weiter zu illustrieren. Alle Manipulationen wurden unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt, wenn nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1

[0126] Ein magnetisch gerührter Edelstahl-Autoklav mit einer Kapazität von 100 ml wurde mit einer Tetraglyme-Lösung befüllt, die 68 ppm Rhodium, 0,1 Gew.-% Ligand F (wie hierin gekennzeichnet) und 0,49 Gew.-% Wasser enthielt. Die Lösung wurde gerührt und die Reaktortemperatur wurde dann auf 79°C eingestellt. 60 psig Stickstoff wurden dann in den Reaktor eingeführt, gefolgt von 60 psig H_2 : CO : Propylen (1 : 1 : 1-Mischung). Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde dann bestimmt, indem 34,45-kPa-Druckabfälle (5 psig) gemessen wurden, indem der Reaktor auf einen Druck von etwa 861,25 kPa (125 psig) mit H_2 : CO : Propylen (1 : 1 : 1) gesetzt wurde, der Reaktor verschlossen wurde und die Zeit gemessen wurde, bis der Druck von 826,8 kPa (120 psig) auf 792,35 kPa (115 psig) fiel. Es wurde festgestellt, dass die mittlere Geschwindigkeit für drei Durchgänge 1,39 g mol/l/h betrug. Dies ist ein Kontrollexperiment, um die inerte Natur von Kohlendioxid in Hydroformylierungsreaktionen unter Verwendung von mit Organopolyphosphit modifiziertem Rhodium zu demonstrieren. Beispiel 1 stellt eine experimentelle Kontrollgeschwindigkeit mit Stickstoff zusätzlich zu den Hydroformylierungsgasen bereit.

Beispiel 2

[0127] Die Vorgehensweise in Beispiel 1 wurde mit der Modifikation wiederholt, 413,4 kPa (60 psig) Kohlendioxid anstelle von Stickstoff zu verwenden. Es wurde festgestellt, dass die mittlere Geschwindigkeit für 3 Durchgänge 1,40 g mol/l/h betrug, was im Wesentlichen die gleiche Hydroformylierungsgeschwindigkeit ist, als wenn Stickstoff zusammen mit den Hydroformylierungsgasen vorhanden wäre. Somit besteht keine Verringerung in der Hydroformylierungsgeschwindigkeit, wenn Kohlendioxid vorhanden ist, wenn ein mit Organopolyphosphit modifizierter Rhodiumkatalysator verwendet wird.

Beispiel 3

[0128] Die Vorgehensweise aus Beispiel 1 wurde mit der Modifikation wiederholt, eine Lösung zu verwenden, die 148 ppm Rhodium, 0,5 Gewichtsteile Ligand F und 0,70 Gew.-% Wasser enthielt. Es wurde festgestellt, dass die mittlere Geschwindigkeit für 2 Durchgänge 2,47 g mol/l/h betrug. Dieses Kontrollbeispiel veranschaulicht Hydroformylierung in Abwesenheit von Kohlendioxid.

Beispiel 4

[0129] Die Vorgehensweise aus Beispiel 3 wurde mit der Modifikation wiederholt, 413,4 kPa (60 psig) Kohlendioxid anstelle von Stickstoff zu verwenden. Es wurde festgestellt, dass die mittlere Geschwindigkeit für drei Durchgänge 2,44 g mol/l/h betrug. Vergleicht man die Ergebnisse, die in Beispiel 3 erhalten wurden, mit den Ergebnissen in diesem Beispiel 4, ist ersichtlich, dass Kohlendioxid als eine inerte Substanz in dem System

fungiert und es keine Verringerung in der Hydroformylierungsgeschwindigkeit gibt.

Vergleichsbeispiel A

[0130] In einen mechanisch gerührten 100-ml-Edelstahl-Autoklav wurde eine wässrige Lösung eingefüllt, die 964 ppm Rhodium und 1,6 Gew.-% Tris(3-sulfonatophenyl)phosphintetrahydrattrinatrium-Salz enthielt. Der Reaktor wurde dann mit 1.074,84 kPa (156 psig) Stickstoff befüllt und auf 80°C erhitzt. Der Reaktor wurde dann mit 5,0 g Propylen befüllt und auf einen Gesamtdruck von 6.063,4 kPa (880 psig) mit 3.238,3 kPa (470 psig) H_2 : CO (1 : 1) unter Druck gesetzt und verschlossen. Druckabfälle in dem Reaktor wurden in Bezug auf die Zeit gemessen, gefolgt von Unter-Druck-Setzen des Reaktors mit H_2 : CO (1 : 1) und Wiederholung der Messung. Es wurde festgestellt, dass die Momentangeschwindigkeit bei 13 min 37,1 kPa/min (5,38 psig/min) betrug. Dieses Beispiel veranschaulicht Hydroformylierung unter Verwendung eines wasserlöslichen phosphinmodifizierten Rhodiumkatalysatorsystems in Abwesenheit von Kohlendioxid.

Vergleichsbeispiel B

[0131] Dieses Beispiel veranschaulicht den hemmenden Effekt von Kohlendioxid unter Verwendung eines wasserlöslichen phosphinmodifizierten Katalysatorsystems in Gegenwart von Kohlendioxid. Die Vorgehensweise in Vergleichsbeispiel A wurde mit der Modifikation wiederholt, eine wässrige Lösung, die 915 ppm Rhodium und 1,5 Gewichtsteile Tris(3-sulfonatophenyl)phosphintetrahydrattrinatrium-Salz enthielt, und 1.026,61 kPa (149 psig) Kohlendioxid anstelle von Stickstoff zu verwenden. Es wurde festgestellt, dass die Momentangeschwindigkeit bei 14 min 26,18 kPa/min (3,80 psig/min) betrug. Ein Vergleich der Momentangeschwindigkeit in Abwesenheit von Kohlendioxid ergibt, dass diese nur 71% der Momentangeschwindigkeit in Abwesenheit von Kohlendioxid ist. Kohlendioxid hemmt Hydroformylierung in diesem System.

Beispiel 5

[0132] Kohlendioxid und gelöstes Wasser können ausreichend Kohlensäure ergeben, um einen nachteiligen Effekt auf die hydrolytische Stabilität des Organopolyphosphitliganden zu haben. Das folgende Experiment zeigt, dass Kohlendioxid keinen solchen nachteiligen Effekt auf die hydrolytische Stabilität von Ligand F hat. Unter Stickstoff wurde eine Tetraglyme-Lösung hergestellt, die 0,2 Gew.-% Ligand F (wie hierin gekennzeichnet) und 0,44 Gew.-% Wasser enthielt. Triphenylphosphinoxid (0,05 Gew.-%) wurde zugefügt, um als ein innerer Standard zu fungieren. 25-ml-Teilmengen der Lösung wurden unter 13,78 kPa (2 psig) Stickstoff in 3 separate Fisher-Porter-Reaktionsgefäße, die mit einem magnetischen Rührkern ausgestattet waren, gefüllt. Die Lösungen wurden auf 95°C erhitzt und dann unter 0,689 bzw. 626,99 kPa (0,10 bzw. 90 psig) Kohlendioxid gesetzt. Proben wurden für die ^{31}P-NMR-Analyse genommen, indem 2,0-ml-Teilmengen aus den Reaktionsgefäßen bei 95°C entnommen wurden. Die Menge von Ligand F wurde überwacht, indem die Peakhöhe des Phosphoratoms in dem ^{31}P-NMR-Spektrum beobachtet wurde. Die Peakhöhen wurden in Bezug auf den inneren Standard normalisiert. Tabelle A zeigt die Behandlung in Bezug auf die Zeit.

Tabelle A

Zeit (h)	13,78 kPa (2 psig) Stickstoff % Ligand F	68,9 kPa (10 psi) Kohlendioxid % Ligand F	626,99 kPa (90 psig) Kohlendioxid % Ligand F
0	100 %	100 %	100 %
12	101 %	112 %	111 %
36	110 %	116 %	106 %

[0133] Innerhalb der Fehlergrenzen liegt keine Veränderung der Konzentration von Ligand F vor. Somit zeigen die Daten, dass Kohlendioxid die hydrolytische Stabilität von Ligand F nicht nachteilig beeinflusst.

Beispiel 6

[0134] Das folgende Experiment veranschaulicht, dass Kohlendioxid in Gegenwart von Rhodium keinen nachteiligen Effekt auf die oxidative oder hydrolytische Stabilität von Ligand F hat. Eine Tetraglyme-Lösung

wurde hergestellt, die 2,0 Gew.-% Ligand F, 1,0 Gew.-% Wasser und 400 ppm Rhodium enthielt. 1,0 Gew.-% Tris(octyl)phosphinoxid wurde zugegeben, um als ein innerer Standard zu fungieren. 25 ml der Lösung wurden in eine Fisher-Porter-Flasche gefüllt. Der Kolben wurde zweimal mit Kohlendioxid gespült und dann unter 275,6 kPa (50 psig) Kohlendioxid gesetzt. Die Lösung wurde dann 24 h auf 100°C erhitzt. Eine Probe der Lösung, die unter Kohlendioxid erhitzt wurde, wurde dann mithilfe von ^{31}P-NMR analysiert. Es trat keine Zunahme der Oxidation oder Hydrolyse von Ligand F nach Zugabe des Kohlendioxids auf.

Beispiel 7

[0135] Das folgende Experiment veranschaulicht, dass die Gegenwart von Kohlendioxid die Oxidation von Ligand F in einer Mischung aus Rhodium, Butyraldehyd und Ligand F nicht verstärkt. Die Vorgehensweise, die in Beispiel 6 ausgeführt wurde, wurde mit der Modifikation wiederholt, eine Mischung aus Tetraglyme und Butyraldehyd (25 : 75, bezogen auf Volumen) als Lösungsmittel zu verwenden. Es wurde keine Zunahme der Oxidation von Ligand F nach Zugabe von Kohlendioxid in Gegenwart von Rhodium und Butyraldehyd beobachtet.

[0136] Beispiele 8 bis 12 veranschaulichen den In-situ-Puffereffekt von stickstoffhaltigen Additiven, wie etwa Benzimidazol, und die Fähigkeit dieser Additive, die Acidität auf eine wässrige Pufferlösung zu übertragen.

Beispiel 8

[0137] Dieses Kontrollbeispiel veranschaulicht die Stabilität von Ligand F (wie hierin gekennzeichnet) in einer Lösung, die 200 ppm Rhodium und 0,39 Gew.-% Ligand F in Butyraldehyd, der Aldehyd-Dimer und -Trimer enthielt, in Abwesenheit von zugesetzter Säure oder Benzimidazol enthielt.

[0138] In eine saubere trockene 25-ml-Ampulle wurden 12 g der oben erwähnten Butyraldehyd-Lösung gegeben. Proben wurden auf Ligand F unter Verwendung von Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie nach 24 und 72 h analysiert. Gewichtsprozent von Ligand F wurden mithilfe von Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie relativ zu einer Eichkurve bestimmt. Es wurde weder nach 24 noch nach 72 h eine Änderung in der Konzentration von Ligand F beobachtet.

Beispiel 9

[0139] Diese Beispiel ist ähnlich zu Beispiel 8, ausgenommen, dass Phosphorigsäure zugegeben wurde, um die Art von Säure zu simulieren, die während der Hydrolyse eines Organophosphits gebildet werden könnte.

[0140] Die Vorgehensweise aus Beispiel 8 wurde mit der Modifikation wiederholt, 0,017 g Phosphorigsäure (H_3PO_3) zu den 12 g Lösung zu geben. Nach 24 h hatte die Konzentration von Ligand F von 0,39 auf 0,12 Gew.-% abgenommen; nach 72 h hatte die Konzentration von Ligand F auf 0,04 Gew.-% abgenommen. Diese Daten zeigen, dass starke Säuren die Zersetzung von Ligand F katalysieren.

Beispiel 10

[0141] Dieses Beispiel ist ähnlich zu Beispiel 8, ausgenommen, dass sowohl Phosphorigsäure als auch Benzimidazol zugegeben wurden.

[0142] Die Vorgehensweise aus Beispiel 8 wurde mit der Modifikation wiederholt, 0,018 g Phosphorigsäure und 0,0337 g Benzimidazol zu der Lösung zu geben. Es wurde weder nach 24 noch nach 72 h Zersetzung von Ligand F beobachtet. Dies zeigt, dass die Zugabe von Benzimidazol wirksam den Effekt der starken Säure abpuffert und dabei die rasche Zersetzung von Ligand F verhindert.

Beispiel 11

[0143] Diese Beispiel zeigt, dass ein wässriger Puffer die Acidität von dem Stickstoffbasen-in-situ-Puffer gewinnen kann und erlaubt, dass die Stickstoffbase Teil der organischen Phase wird, wo sie der Hydroformylierungszone wieder zugeführt werden kann.

[0144] Festes (Benzimidazol)(H_3PO_4) wurde hergestellt, indem 1,18 g (10 mmol) Benzimidazol in ein 250-ml-Becherglas gegeben wurden und das Benzimidazol in 30 ml Tetrahydrofuran gelöst wurde. Zu dieser Lösung wurden langsam 0,5 g 86 gew.-%ige Phosphorsäure (H_3PO_4) gegeben. Nach Zugabe der Säure bildete sich ein Niederschlag. Der Niederschlag wurde auf einer gesinterten Glasfritte gesammelt und mit Tetrahydro-

furan gewaschen. Der resultierende Feststoff wurde unter Anwendung von Vakuum luftgetrocknet und ohne weitere Reinigung verwendet. 0,109 g (0,504 mmol) des wasserlöslichen (Benzimidazol)(H_3PO_4)-Feststoffs, der in dem vorhergehenden Schritt hergestellt wurde, wurden in 10 g 0,1 M Natriumphosphat-Pufferlösung bei pH 7 gelöst. Die resultierende Lösung wurde mit 10 g Valeraldehyd extrahiert. Die organische Schicht wurde dann von der wässrigen Schicht unter Verwendung eines Trenntrichters abgetrennt. Die flüchtigen Bestandteile wurden dann von der organischen Schicht durch Destillation bei 100°C entfernt, um einen Feststoff zu liefern. Der Feststoff war mit authentischem Benzimidazol identisch, wie durch Dünnschichtchromatographie unter Verwendung einer 1 : 1-Volumenmischung aus Chloroform und Aceton als Eluent und Siliciumdioxid als stationäre Phase gezeigt wurde. Bezogen auf Gewinnung des Feststoffs wurde Benzimidazol vollständig in die organische Phase überführt.

[0145] Diese Daten zeigen, dass eine organische lösliche Stickstoffbase, die als ein starkes Säuresalz existiert, durch In-Berührung-Bringen mit einem wässrigen Puffer regeneriert und in die organische Phase zurückgeführt werden kann.

Beispiel 12

[0146] Dieses Beispiel zeigt, dass eine Pufferlösung wirksam ist, ein organisches lösliches Salz einer schwachen Base und starken Säure zu neutralisieren, und somit erlaubt, dass die Base wieder in die organische Phase zurückkehrt und die Säure wirksam aus der organischen Phase entfernt wird.

[0147] Eine Butyraldehyd-Lösung wurde hergestellt, die 1,0 Gew.-% Benzotriazol enthielt. Die Lösung wurde dann mithilfe von Gaschromatographie auf Benzotriazol-Gehalt analysiert, um als eine Referenzprobe zu dienen. Zu der Lösung, die in dem vorhergehenden Schritt hergestellt wurde, wurden 0,25 Mol-Äquivalente Phosphorigsäure (H_3PO_3) gegeben. In eine 1-Pint-Glasflasche wurden 50 g der Butyraldehyd-Lösung, die Benzotriazol enthielt, und 50 g einer 0,2 M Natriumphosphat-Pufferlösung bei pH 7 gegeben. Die Mischung wurde 15 min gerührt und dann in einen Trenntrichter überführt. Die wässrige Schicht wurde dann von der Aldehydschicht abgetrennt. Die wässrige Schicht wurde dann auf H_3PO_3-Gehalt mithilfe von Ionenchromatographie analysiert. Die Aldehydschicht wurde auf Benzotriazolgehalt mithilfe von Gaschromatographie und H_3PO_3-Gehalt mithilfe von Ionenchromatographie analysiert. Es wurde festgestellt, dass H_3PO_3 vollständig in die wässrige Schicht überführt wurde. Vollständige Rückkehr von Benzotriazol in die Butyraldehydschicht wurde auch festgestellt.

[0148] Diese Daten zeigen, dass ein organisches lösliches Salz einer schwachen Base und schwachen Säure vollständig neutralisiert werden kann, indem die organische Phase mit einer wässrigen Pufferlösung in Berührung gebracht wird, und dass die freie Base dadurch in die organische Phase zurückgeführt wird.

Patentansprüche

1. Hydroformylierungs-, Hydroacylierungs- (intramolekular und intermolekular), Hydroamidierungs-, Hydroveresterungs- oder Carbonylierungsverfahren, das Umsetzen eines oder mehrerer Reaktanten in Gegenwart von einem Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysator und gelöstem Wasser und optional freiem Organophosphitliganden umfasst, um eine Reaktionsproduktflüssigkeit zu erzeugen, die ein oder mehrere Produkte enthält, wobei dieses Verfahren in Gegenwart von Kohlendioxid in einer Menge von 5 Mol-% bis 70 Mol-%, bezogen auf die Gesamtgasmischung, durchgeführt wird.

2. Verfahren wie in Anspruch 1 beansprucht, welches ein Hydroformylierungsverfahren ist, das Umsetzen einer oder mehrerer olefinisch ungesättigten Verbindungen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart von einem Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysator und gelöstem Wasser und optional freiem Organophosphitliganden umfasst, um eine Reaktionsproduktflüssigkeit, die ein oder mehrere Aldehyde enthält, zu erzeugen.

3. Verbessertes Hydroformylierungsverfahren wie in Anspruch 1 oder 2 beansprucht, das umfasst (i) Umsetzen in mindestens einer Reaktionszone einer oder mehrerer olefinisch ungesättigten Verbindungen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart von einem Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysator und gelöstem Wasser und optional freiem Organophosphitliganden, um eine Reaktionsproduktflüssigkeit zu erzeugen, die ein oder mehrere Aldehyde enthält, und (ii) Abtrennen in mindestens einer Abtrennzone oder in dieser mindestens einen Reaktionszone des einen oder mehreren Aldehyde von dieser Reaktionsproduktflüssigkeit, wobei die Verbesserung die Eliminierung der Notwendigkeit der Kohlendioxidentfernung von der Mischung aus Kohlenmonoxid und Wasserstoffgas, bevor diese in diese mindestens eine Reaktionszone einge-

führt wird, umfasst.

4. Verfahren wie in einem der vorstehenden Ansprüche beansprucht, wobei der Katalysator ein Rhodium-Organophosphitligand-Komplex-Katalysator ist.

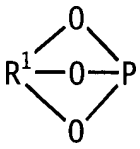
5. Verfahren wie in einem der vorstehenden Ansprüche beansprucht, wobei das gelöste Wasser in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Hydroformylierungsreaktionsproduktflüssigkeit, vorhanden ist.

6. Verfahren wie in Anspruch 2 oder 3 beansprucht, wobei das Hydroformylierungsverfahren ein kontinuierliches Verfahren mit Flüssigkeitskreislaufführung umfasst.

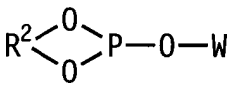
7. Verfahren wie in einem der vorstehenden Ansprüche beansprucht, wobei der Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysator homogen oder heterogen ist.

8. Verfahren wie in einem der Ansprüche 1 bis 6 beansprucht, wobei die Reaktionsproduktflüssigkeit einen homogenen oder heterogenen Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysator enthält oder mindestens ein Teil dieser Reaktionsproduktflüssigkeit einen fest angeordneten heterogenen Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysator während dieses Verfahrens berührt.

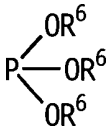
9. Verfahren wie in einem der vorstehenden Ansprüche beansprucht, wobei der Metall-Organophosphitligand-Komplex-Katalysator Rhodium enthält, das mit einem Organophosphitliganden komplexiert ist, der ausgewählt ist aus:
(i) einem Monoorganophosphit, dargestellt durch die Formel:



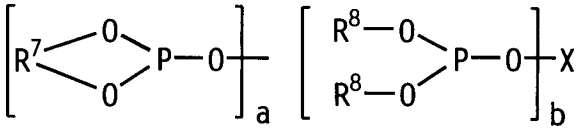
worin R^1 einen substituierten oder unsubstituierten trivalenten Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen oder mehr darstellt;
(ii) einem Diorganophosphit, dargestellt durch die Formel:



worin R^2 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;
(iii) einem Triorganophosphit, dargestellt durch die Formel:



worin jedes R^6 gleich oder unterschiedlich ist und einen substituierten oder unsubstituierten monovalenten Kohlenwasserstoffrest darstellt, und
(iv) einem Organopolyphosphit, das zwei oder mehr tertiäre (trivalente) Phosphoratome enthält, dargestellt durch die Formel:



worin X einen substituierten oder unsubstituierten n-valenten verbrückenden Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen darstellt, jedes R^7 gleich oder unterschiedlich ist und einen divalenten Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen darstellt, jedes R^8 gleich oder unterschiedlich ist und einen substituierten oder unsubstituierten monovalenten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen darstellt, 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.

10. Verfahren wie in einem der vorstehenden Ansprüche beansprucht, wobei die Reaktionsproduktflüssigkeit eine saure Phosphorverbindung enthält.

11. Verfahren wie in Anspruch 10 beansprucht, wobei die saure Phosphorverbindung, die in der Reaktionsproduktflüssigkeit vorhanden ist, mit einer wässrigen Pufferlösung behandelt wird.

12. Verfahren wie in Anspruch 11 beansprucht, wobei die wässrige Pufferlösung eine Mischung aus Salzen von Sauerstoffsäuren mit einem pH von 3 bis 9 enthält.

13. Verfahren wie in Anspruch 12 beansprucht, wobei die wässrige Pufferlösung eine Mischung eines Anions, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phosphat-, Carbonat-, Citrat- und Boratverbindungen, und eines Kations, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ammonium- und Alkalimetallen, enthält.

14. Verfahren wie in Anspruch 10 beansprucht, wobei die sauren Phosphorverbindungen, die in der Reaktionsproduktflüssigkeit vorhanden sind, mit einer organischen Stickstoffverbindung, die auch in dieser Reaktionsproduktflüssigkeit vorhanden ist, abgefangen werden und wobei mindestens eine gewisse Menge der sauren Phosphorverbindung des Umwandlungsprodukts der Reaktion zwischen dieser sauren Phosphorverbindung und dieser organischen Stickstoffverbindung auch durch die Behandlung mit der wässrigen Pufferlösung entfernt wird.

15. Verfahren wie in Anspruch 14 beansprucht, wobei die organische Stickstoffverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Diazolen, Triazolen, Diazinen und Triazinen.

16. Verfahren wie in Anspruch 15 beansprucht, wobei die organische Stickstoffverbindung Benzimidazol oder Benzotriazol ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen