



Nederland

⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8702752**

⑲ NL

-
- ⑤4 **Werkwijze voor de bereiding van aldehyden door nietwaterige hydroformylering.**
- ⑤1 Int.Cl⁴: C07C 45/50, C07C 27/22, B01J 31/24.
- ⑦1 Aanvrager: Union Carbide Corporation te Danbury, Connecticut, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. Th.A.H.J. Smulders c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8702752.
- ②2 Ingediend 18 november 1987.
- ③2 Voorrang vanaf 18 november 1986.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 932002 .
- ⑥2 - -

-
- ④3 Ter inzage gelegd 16 juni 1988.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze voor de bereiding van aldehyden door niet-waterige hydroformylering.

De uitvinding heeft betrekking op door overgangsmetaal-fosfor-complex gekatalyseerde hydroformylering onder toepassing van mono-gesulfoneerde tertiaire fosfine-metaalzoutliganden. De uitvinding heeft in het bijzonder betrekking op de door een complex van
5 rhodium en mono-gesulfoneerde tertiaire fosfine-metaalzoutligande gekatalyseerde niet-waterige hydroformylering van olefinische verbindingen tot hun overeenkomstige aldehyden.

De hydroformylering van een olefinische verbinding met koolmonoxyde en waterstof onder vorming van aldehyden onder toepassing van een organisch gesolubiliseerd overgangsmetaal-fosforligandecomplex als katalysator is algemeen bekend.
10

Verder is algemeen bekend dat de fosforligande, die in dergelijke gekatalyseerde hydroformyleringsprocessen wordt toegepast, een direct effect kan hebben op het succes van het proces. De keuze van
15 de bepaalde fosforligande, die in een dergelijk door overgangsmetaal gekatalyseerd hydroformyleringsproces zal worden toegepast, is voornamelijk afhankelijk van het gewenste eindresultaat, daar de beste totale procesdoelmatigheid kan noodzaken tot een compromis tussen talrijke factoren. Zo zijn bijvoorbeeld bij de hydroformylering factoren, zoals de
20 aldehydeproduktselectiviteit (d.w.z. verhoudingen van normale tot vertakte aldehydeprodukten), katalysatorreactiviteit en -stabiliteit en ligandestabiliteit dikwijls van groot belang voor de keuze van de te gebruiken fosforligande. Uit het Amerikaanse octrooischrift 3.527.809 is bijvoorbeeld bekend hoe α -olefinen selectief kunnen worden gehydro-
25 formyleerd met complexen van rhodium en triorganofosfine- of triorgano-fosfietliganden ter vorming van geoxygeneerde produkten, die rijk zijn aan normale aldehyden, terwijl uit de Amerikaanse octrooischriften 4.148.830 en 4.247.486 op hetzelfde resultaat gerichte processen met zowel vloeistofrecirculatie als gasrecirculatie bekend zijn, waarbij
30 een complex van rhodium en triarylfosfine-ligande als katalysator wordt

. 8702752

gebruikt. Uit het Amerikaanse octrooischrift 4.283.562 is bekend dat vertakt alkylfenylfosfine- of cycloalkylfenylfosfine-liganden kunnen worden toegepast in een door rhodium gekatalyseerd hydroformyleringsproces ter verkrijging van een katalysator, die meer stabiel is tegen
5 intrinsieke desactivering. Uit het Amerikaanse octrooischrift 4.400.548 is bekend dat bisfosfine-monoxyside-liganden kunnen worden toegepast ter vertakking van rhodiumcomplexkatalysatoren met verbeterde thermische stabiliteit, geschikt voor de bereiding van aldehyden door hydroformylering.

10 Ondanks de duidelijke voordelen, die de genoemde bekende werkwijzen bieden, wordt het onderzoek voortgezet naar fosforliganden, die op doelmatigere wijze voldoen aan verdere eisen, die aan liganden worden gesteld, in het bijzonder met betrekking tot de vluchtigheid van de liganden.

15 Zo worden bijvoorbeeld door rhodiumcomplexen gekatalyseerde hydroformyleringsprocessen bij voorkeur uitgevoerd in een niet-waterig hydroformyleringsreactiemedium, bevattende een olefinisch onverzadigde verbinding, aldehydeproduct en zowel het gesolubiliseerde katalysatorcomplex als vrije overmaat fosforligande, d.w.z. ligande, die niet
20 gehecht of gebonden is aan het rhodiumcomplex. In zulke processen wordt het gewenste aldehydeproduct bij voorkeur uit het reactieproduct afgescheiden en gewonnen door destillatie waarbij in het geval van continue recirculatie van vloeibare katalysator het residu, dat niet-vervluchtigde katalysatorligande bevat, naar de reactor wordt gerecirculeerd. Een belangrijk vereiste bij dergelijke processen is dan de effectieve afscheiding en winning van het gewenste aldehydeproduct uit zijn hydroformyleringsreactieproductmedium zonder overmatig verlies aan fosforligande en/of katalysatorcomplex. Aldus is in dergelijke niet-waterige hydroformyleringsprocessen en in het bijzonder processen met recirculatie van vloeibare katalysator de vluchtigheid van de fosforligande eveneens van primair belang, daar continue verwijdering (strippen) van de fosforligande tijdens de afscheiding van aldehydeproduct via destillatie niet alleen kan resulteren in een groot verlies van fosforligande, die moet worden vervangen, maar ook kan leiden tot veranderingen in de eigenschappen van de katalysator en zelfs uiteindelijk desactivering van de
35 katalysator. Indien de mate van dergelijke gelijktijdige vervluchtiging

. 07 0 2752

van fosforligande te groot is, kunnen speciale maatregelen nodig zijn voor winning en recirculatie van ligande om het proces economisch te doen zijn.

Hoewel dit probleem van vluchtigheid van de ligande en afscheiding van het aldehydeprodukt bij de niet-waterige hydroformylering minder groot kan zijn wanneer laagmoleculaire olefinen, zoals propheen, worden gehydroformyleerd onder toepassing van conventionele tertiaire fosfinen, zoals trifenylfosfine, is het toch van enig belang en het probleem wordt groter wanneer het proces is gericht op de hydroformylering van olefinische verbindingen met lange keten (bijvoorbeeld C_6-C_{20} olefinen) onder vorming van hun overeenkomstige hogermoleculaire aldehyden in verband met de hoge temperaturen, die nodig zijn om zulke hoogmoleculaire aldehydeprodukten uit het hydroformyleringsreactieproduct-medium te vervluchtigen. Wanneer hogerkokende, door aldehydecondensatie gevormde bijprodukten, zoals trimeren en dergelijke, moeten worden verwijderd, bijvoorbeeld uit katalysator-bevattende hydroformyleringsresidu's teneinde de katalysator en ligande terug te winnen, is verlies van ligande als gevolg van vluchtigheid eveneens een belangrijk probleem, ongeacht of zulke door aldehydecondensatie gevormde bijprodukten het resultaat zijn van hydroformylering van laagmoleculaire (bijvoorbeeld C_2-C_5) danwel hoogmoleculaire (bijvoorbeeld C_6-C_{20}) olefinen.

Men heeft voorgesteld waterige oplossingen van gesulfoneerde arylfosfineverbindingen als de fosforligande te gebruiken, zoals de gesulfoneerde trifenylfosfinezouten, die bijvoorbeeld in het Europese octrooischrift 163.234 en de Amerikaanse octrooischriften 4.248.802 en 4.399.312 als de fosforligande in een hydroformyleringsproces worden genoemd, ter bevordering van de afscheiding en winning van de rhodiumcomplexkatalysator. Bij al zulke bekende methoden wordt echter een uit twee fasen bestaand vloeibaar niet-homogeen hydroformyleringsreactiemedium gebruikt, bestaande uit een organische fase, die de uitgangsmaterialen voor de reactie en/of reactieprodukten bevat, en een waterige fase, die het katalysatorcomplex en gesulfoneerde fosfineliganen bevat. Bovendien vereisen zulke hydroformyleringssystemen met een waterige fase de toepassing van hoge reactordrukken en/of hoge rhodiumconcentraties om intrinsiek lage hydroformyleringsreactiesnelheden te overwinnen en kunnen verder buffers of fase-transfer-middelen en/of het

. 87 02752

gebruik van grotere en duurdere behandelingsapparatuur vereisen.

Er bestaat derhalve in de hydroformyleringstechniek een duidelijke behoefte aan fosforliganden met geringe vluchtigheid, die effectief functioneren in een niet-waterig, door rhodium gekatalyseerd
5 hydroformyleringsproces voor de hydroformylering van zowel laagmoleculaire olefinen (bijvoorbeeld C_2-C_5 olefinen) als in het bijzonder hoogmoleculaire olefinische verbindingen met lange keten (bijvoorbeeld C_6-C_{20} olefinen).

Er werd nu gevonden dat het vele voordelen biedt om
10 mono-gesulfoneerde tertiaire fosfine-metaalzoutliganden te gebruiken als de fosforligande in niet-waterige, door groep VIII overgangsmetaal-fosforcomplex gekatalyseerde hydroformyleringsprocessen.

Hoewel de volgens de uitvinding te gebruiken mono-gesulfoneerde tertiaire fosfinemetaalzoutliganden in water oplosbaar zijn,
15 zijn zij in het algemeen onoplosbaar of zeer slecht oplosbaar in de meeste aldehyden en/of olefinen en in het bijzonder in hoogmoleculaire niet-polaire aldehyden en/of olefinen, waardoor zij niet direct geschikte kandidaten zijn voor de fosforligande in door rhodium gekatalyseerde niet-waterige hydroformyleringsprocessen. Er werd echter gevonden dat de
20 volgens de uitvinding te gebruiken mono-gesulfoneerde tertiaire fosfine-metaalzoutliganden in door rhodium gekatalyseerde niet-waterige hydroformyleringsreactiemediavlot oplosbaar kunnen worden gemaakt door gebruik van bepaalde toegevoegde organische solubiliseringsmiddelen en/of mengsels daarvan, waardoor zij goed kunnen worden toegepast als de fosfor-
25 ligande in dergelijke niet-waterige, door rhodium gekatalyseerde processen. Verder werd gevonden dat bepaalde mono-gesulfoneerde tertiaire fosfinemetaalzouten in bepaalde gevallen zelf voldoende oplosbaar kunnen zijn in sommige niet-waterige hydroformyleringsreactiemediavom direct als de fosforligande in zulke niet-waterige, door rhodium gekatalyseerde hydroformyleringsprocessen kunnen worden gebruikt.
30

De extreem geringe vluchtigheid van de volgens de uitvinding te gebruiken mono-gesulfoneerde tertiaire fosfinezoutliganden is zeer gunstig voor de onderhavige hydroformyleringstechniek. Door deze geringe vluchtigheid kan afscheiding van het aldehydeprodukt uit het reactieproduktmedium, dat rhodiumcomplexkatalysator bevat, gemakkelijk geschieden door verdamping (destillatie), zelfs wanneer het niet-waterige
35

hydroformyleringsproces is gericht op de bereiding van hoogmoleculaire aldehydeprodukten, zoals worden verkregen door hydroformylering van olefinen met 6 - 20 koolstofatomen, zonder ongewenste verliezen aan liganden en/of katalysator. Verder kunnen de volgens de uitvinding te gebruiken

5 mono-gesulfoneerde tertiaire fosfinemetaalzoutliganden de door rhodium gekatalyseerde hydroformylering helpen bevorderen van zowel laagmoleculaire (C_2-C_5) als hoogmoleculaire (C_6-C_{20}) olefinen bij uitstekende katalysatoractiviteitswaarden, zelfs bij conventionele lage hydroformyleringsdrukken (bijvoorbeeld van minder dan 35 kg/cm^2) en/of bij lage

10 rhodiumconcentraties zonder dat in ongewenste mate procesdoelmatigheid en/of katalysatorstabiliteit wordt opgeofferd. Bovendien is bij de volgens de uitvinding te gebruiken mono-gesulfoneerde tertiaire fosfinemetaalzoutliganden niet waargenomen, dat bij de vorming van zware aldehyde-bijprodukten in ongewenste mate bevorderen. Verder kan de niet-waterige hydroformyleringswerkwijze volgens de uitvinding voor de hydroformylering van hoogmoleculaire olefinen gemakkelijk worden ingepast in

15 bestaande apparatuur voor de niet-waterige hydroformylering van laagmoleculaire olefinen, zonder dat omvangrijke wijzigingen nodig zijn.

Een ander onverwacht voordeel van de volgens de uitvinding te gebruiken mono-gesulfoneerde tertiaire fosfinemetaalzoutliganden is dat de verhouding van onvertakt (normaal) tot vertakt (iso) aldehydeprodukt (selectiviteit) van het hydroformyleringsproces kan worden gevarieerd door eenvoudige variatie van de metaalkationgroep van zulke liganden, nog afgezien van de mogelijkheid om de aldehydeproduktverhouding

20 te variëren door aanpassing van de partiële koolmonoxydedruk en/of fosfineligande-concentratie. Een dergelijke regeling van de normale/iso (N/I) selectiviteit is van significant belang bij de hydroformylering, omdat daardoor de mogelijkheid wordt geboden het proces te richten op de gewenste aldehydeproduktverhouding. Bovendien kan de regeling van de

25 N/I aldehydeproduktverhouding volgens de uitvinding tot stand worden gebracht zonder ongewenste nadelige beïnvloeding van de procesefficiency en/of katalysatorstabiliteit.

Een doel van de uitvinding is derhalve het verschaffen van een verbeterde, door rhodium gekatalyseerde hydroformyleringswerkwijze, die wordt uitgevoerd in een niet-waterig hydroformyleringsreactie-

35 medium onder toepassing van mono-gesulfoneerde tertiaire fosfinemetaal-

0002752

zoutliganden met geringe vluchtigheid. Andere doeleinden en voordelen van de uitvinding zullen duidelijk worden uit het volgende.

Een generiek aspect van de uitvinding kan worden beschreven als een verbeterde niet-waterige hydroformyleringswerkwijze voor de bereiding van aldehyden door reactie van een olefinisch onverzadigde organische verbinding met koolmonoxyde en waterstof in een niet-waterig hydroformyleringsreactiemedium, dat de olefinisch onverzadigde organische verbinding, aldehydeprodukt, gesolubiliseerde groep VIII overgangsmetaal-fosforligande-complexkatalysator en gesolubiliseerde vrije fosforligande, waarbij de verbetering bestaat uit toepassing als de fosforligande van de complexkatalysator en als vrije fosforligande van een mono-gesulfoneerd tertiair fosfinemetaalzout met de op het formuleblad afgebeelde algemene formule 1, waarin elke groep R individueel een groep met 1 - 30 koolstofatomen voorstelt, gekozen uit alkyl-, aryl-, alkaryl-, aralkyl- en cycloalkylgroepen, M een metaalkation voorstelt, gekozen uit alkali- en aardalkalimetalen, en n een waarde heeft van 1 of 2, overeenkomend met de valentie van het metaalkation M, en waarbij het hydroformyleringsreactiemedium tevens een voldoende hoeveelheid van een toegevoegd organisch solubiliserend middel bevat, dat in staat is de groep VIII overgangsmetaal-mono-gesulfoneerd tertiair fosfinemetaalzoutligande complexkatalysator en vrije mono-gesulfoneerde tertiaire fosfinemetaalzoutligande oplosbaar te maken in het hydroformyleringsreactiemedium, welk organisch solubiliserend middel wordt gekozen uit alkyleenoxyde-oligomeren met een gemiddeld molecuulgewicht van tenminste 150, organische niet-ionogene capillairactieve mono-olen met een gemiddeld molecuulgewicht van tenminste 300, polaire organische verbindingen met een molecuulgewicht van minder dan 150 en een Hildebrand oplosbaarheidswaarde van tenminste 10 en mengsels daarvan, met dien verstande dat indien aanwezig in het hydroformyleringsreactiemedium de hoeveelheid alkyleenoxyde-oligomeer niet groter is dan 35 gew.% van het medium, de hoeveelheid organisch niet-ionogeen capillairactief mono-ol niet groter is dan 60 gew.% van het medium en de hoeveelheid van de polaire organische verbinding niet groter is dan 60 gew.% van het medium, en verder met dien verstande dat de totale hoeveelheid toegevoegd organisch solubiliserend middel in het medium niet groter is dan 60 gew.% van het medium.

De uitvinding omvat derhalve de uitvoering van elk bekend

6702752

niet-waterig hydroformyleringsproces voor de bereiding van aldehyden door reactie van een olefinisch onverzadigde verbinding met koolmonoxyde en waterstof in een niet-waterig hydroformyleringsreactiemedium, dat de olefinisch onverzadigde verbinding, aldehydeprodukt, gesolubiliseerde
 5 groep VIII overgangsmetaal-fosforligande complexe katalysator en gesolubiliseerde vrije fosforligande bevat, waarin zowel de fosforligande van de katalysator als de vrije fosforligande wordt vervangen door een monogesulfoneerd tertiair fosfinemetaalzoutligande, zoals beschreven. Dergelijke generieke niet-waterige hydroformylerings (oxo-synthese) proces-
 10 sen zijn bekend, bijvoorbeeld uit de Amerikaanse octrooischriften 3.527.809, 4.148.830, 4.247.486 en dergelijke. De reactieomstandigheden en procestechnieken volgens de uitvinding kunnen derhalve desgewenst overeenkomen met bekende reactieomstandigheden en procestechnieken, die tot dusverre in dergelijke conventionele niet-waterige hydroformylerings-
 15 reacties werden toegepast.

Zo kan bijvoorbeeld de hydroformyleringswerkwijze continu, semi-continu of ladingsgewijze worden uitgevoerd met of zonder vloeistof- en/of gasrecirculatie. Evenzo kan de wijze of volgorde van toevoeging van de reactie-ingrediënten, katalysator, ligande en/of toe-
 20 gevoegd organisch solubiliseringsmiddel op elke geschikte of gewenste wijze geschieden.

Zoals vermeld wordt de hydroformyleringsreactie uitgevoerd in een niet-waterig hydroformyleringsreactiemedium, dat zowel de gesolubiliseerde groep VIII overgangsmetaal-mono-gesulfoneerde ter-
 25 tiaire fosfinemetaalzoutligande complexe katalysator als gesolubiliseerde vrije mono-gesulfoneerde tertiaire fosfinemetaalzoutligande. Onder "vrije ligande" wordt verstaan fosforligande, die niet complex gebonden is aan het groep VIII overgangsmetaalatom in de actieve complexe katalysator. Verder wordt met "niet-waterig" bedoeld dat de hydroformylerings-
 30 werkwijze volgens de uitvinding wordt uitgevoerd bij afwezigheid of nagenoeg afwezigheid van water, d.w.z. dat water, indien aanwezig in het hydroformyleringsreactiemedium, niet in voldoende hoeveelheid aanwezig is om de werkwijze of het medium te kunnen beschouwen als bevattende een afzonderlijke waterige fase of laag naast een organische fase.

35 Zoals vermeld hebben de volgens de uitvinding te gebruiken mono-gesulfoneerde fosfinemetaalzoutliganden de op het formuleblad

. 8702752

afgebeelde formule 1, waarin R, n en M de genoemde betekenis hebben.

De door R in formule 1 voorgestelde groepen zijn ongesubstitueerde en gesubstitueerde eenwaardige koolwaterstofgroepen met 1 - 30 koolstofatomen, bijvoorbeeld alkylgroepen, waaronder lineaire of
 5 vertakte, primaire, secundaire of tertiaire alkylgroepen, zoals methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, butyl, secundair butyl, tertiair butyl, tertiair butylethyl, tertiair butylpropyl, n-hexyl, amyl, secundair amyl, tertiair amyl, 2-ethylhexyl, n-octyl, iso-octyl, decyl, dodecyl, octadecyl, eicosyl en dergelijke; arylgroepen, zoals fenyl, naftyl en dergelijke;
 10 aralkylgroepen, zoals benzyl, fenylethyl, tri-fenylmethylethaan en dergelijke; alkarylgroepen, zoals tolyl, xylyl en dergelijke; en alicyclische groepen, zoals cyclopentyl, cyclohexyl, cyclo-octyl, cyclohexylethyl en dergelijke. Bovendien kunnen zulke eenwaardige koolwaterstofgroepen gesubstitueerd zijn door een substituent, die de gewenste resultaten van de
 15 uitvinding niet in ongewenste mate nadelig beïnvloedt. Voorbeelden van geschikte substituenten zijn silylgroepen, zoals $-\text{Si}(\text{R}^9)_3$; aminogroepen, zoals $-\text{N}(\text{R}^9)_2$; acylgroepen, zoals $-\text{C}(\text{O})\text{R}^9$, acyloxygroepen, zoals $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^9$; amidogroepen, zoals $-\text{CON}(\text{R}^9)_2$ en $-\text{N}(\text{R}^9)\text{COR}^9$; sulfonylgroepen, zoals $-\text{SO}_2\text{R}^9$; alkoxygroepen, zoals $-\text{OR}^9$; thionylgroepen, zoals $-\text{SR}^9$; fosfonyl-
 20 groepen, zoals $-\text{P}(\text{O})(\text{R}^9)_2$, alsmede halogeen, nitro, cyaan, trifluormethyl, hydroxyl, en dergelijke, waarbij elke R^9 individueel dezelfde of verschillende gesubstitueerde of ongesubstitueerde eenwaardige koolwaterstofgroep met dezelfde betekenis als hierboven vermeld voor R voorstelt, met dien verstande dat in aminosubstituenten, zoals $-\text{N}(\text{R}^9)_2$ de beide
 25 groepen R^9 tezamen ook een tweewaardige bruggroep kunnen voorstellen, die met het stikstofatoom een heterocyclische groep vormt, en dat in amidosubstituenten, zoals $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}^9)_2$ en $-\text{N}(\text{R}^9)\text{COR}^9$ elke aan N gebonden R^9 ook waterstof kan zijn. Uiteraard kan elke groep R in een bepaalde metaalzoutligande gelijk of verschillend zijn.

30 De meer geprefereerde, door R voorgestelde eenwaardige koolwaterstofgroepen zijn lineaire of vertakte alkylgroepen met 3 - 20 koolstofatomen, arylgroepen met 6 - 12 koolstofatomen en alicyclische groepen met 5 - 12 koolstofatomen. Bij voorkeur is elke groep R individueel een vertakte alkylgroep met 3 - 9 koolstofatomen, een fenylgroep of
 35 cyclohexylgroep. In een gegeven mono-gesulfoneerd tertiair fosfinemetaalzout stellen de groepen R met de meeste voorkeur een fenyl- en/of cyclohexylgroep voor, in het bijzonder fenyl.

. 6702752

Zoals reeds vermeld stelt M in formule 1 een alkali- of aardalkalimetaal-kation voor. Voorbeelden van geschikte alkalimetalen zijn lithium (Li^+), natrium (Na^+), kalium (K^+), cesium (Cs^+) en rubidium (Rb^+), terwijl voorbeelden van geschikte aardalkalimetalen zijn calcium (Ca^{++}), barium (Ba^{++}), magnesium (Mg^{++}) en strontium (Sr^{++}). Verder kan, zoals blijkt uit de definitie van n, de metaalzoutligande één of twee mono-gesulfoneerde tertiair fosfine-anionmoleculen bevatten, overeenkomend met de positieve valentie van het metaalkation M. Een meer geprefereerde klasse van volgens de uitvinding te gebruiken mono-gesulfoneerde tertiair fosfinemetaalzoutliganden wordt gevormd door zulke, waarin elke R individueel een groep voorstelt, gekozen uit alkylgroepen met 3 - 20 koolstofatomen (in het bijzonder secundaire vertakte alkylgroepen met 3 - 9 koolstofatomen, zoals isopropyl, tertiair butyl, en dergelijke), fenyl en cyclohexylgroepen, en waarin M en n de genoemde betekenis hebben.

Voorbeelden van geprefereerde mono-gesulfoneerde tertiaire fosfinemetaalzoutliganden zijn op het formuleblad weergegeven in de formules 2 - 54.

Zulke typen van volgens de uitvinding te gebruiken mono-gesulfoneerde tertiaire fosfinemetaalzoutliganden en/of werkwijzen voor hun bereiding zijn bekend, zoals bijvoorbeeld blijkt uit J. Chem. Soc. (1958) 276 - 288 en het Amerikaanse octrooischrift 4.483.802. Bij voorkeur worden zulke liganden bereid door sulfonering van een overeenkomstig fenyl-bevattend tertiair fosfine, bijvoorbeeld met formule 55, waarin R de bovengenoemde betekenis heeft, met rokend zwavelzuur (oleum) onder beheerste temperaturomstandigheden onder vorming van overwegend het overeenkomstige geprotoneerde mono-gesulfoneerde fenyl-bevattende tertiaire fosfine, bijvoorbeeld met formule 56. Zo wordt bijvoorbeeld het vaste fosfine portiege wijze toegevoegd aan het rokende zwavelzuur onder regeling van de temperatuur beneden 30°C , waarna het mengsel wordt verwarmd, bijvoorbeeld tot $70 - 80^\circ\text{C}$, totdat een monster van het reactiemengsel geen troebeling meer vertoont. Het reactiemengsel wordt dan onmiddellijk afgekoeld teneinde verdere sulfonering te stoppen en zonder wachten toegevoegd aan water onder regeling van de temperatuur beneden 30°C , waarna het geprotoneerde fosfinezout wordt geneutraliseerd met een geconcentreerd alkali- of aardalkalimetaalhydroxyde onder vorming van het

overeenkomstige, in water onoplosbare mono-gesulfoneerde fenyl-bevatten-
de tertiair fosfinemetaalzoutprecipitaat, bijvoorbeeld met formule 57,
en metaalsulfaat als bijprodukt. Het tertiaire fosfinemetaal-monosulfo-
naat-precipitaat wordt vervolgens na filtratie gewonnen door extractie
5 uit het metaalsulfaat met methanol, gevolgd door verdamping van het metha-
nol. Het ruwe tertiaire fosfinemetaal-monosulfonaatprecipitaat kan dan
desgewenst worden gezuiverd door het op te lossen in een geschikt oplos-
middel, zoals water of ethanol, en het daarin te herkristalliseren.
Uiteraard hebben R, M en n in de genoemde formules dezelfde betekenis
10 als eerder genoemd.

Illustratieve tertiaire fosfinen en metaalhydroxyden,
die gebruikt kunnen worden voor de bereiding van de volgens de uitvinding
te gebruiken mono-gesulfoneerde tertiair fosfinemetaalzoutliganden zijn
bijvoorbeeld trifenylfosfine, difenylcyclohexylfosfine, fenyldicyclohexyl-
15 fosfine, difenylisopropylfosfine, fenyl-diisopropylfosfine, difenyl terti-
air butylfosfine en dergelijke; lithiumhydroxyde, natriumhydroxyde,
kaliumhydroxyde, cesiumhydroxyde, rubidiumhydroxyde, bariumhydroxyde,
calciumhydroxyde, strontiumhydroxyde, en dergelijke. Verder kan het des-
gewenst mogelijk zijn de overeenkomstige alkali- of aardalkalimetaal-
20 carbonaten of -bicarbonaten als neutralisatiemiddelen te gebruiken in
plaats van de genoemde hydroxyden.

Verrassenderwijze werd gevonden dat door toepassing van
bepaalde toegevoegde solubiliseringsmiddelen de volgens de uitvinding
te gebruiken mono-gesulfoneerde tertiair fosfinemetaalzoutliganden en
25 katalysatorcomplexen van groep VIII overgangsmetaal en mono-gesulfoneer-
de tertiair fosfine-metaalzoutliganden gemakkelijk in organisch materi-
aal oplosbaar kunnen worden gemaakt en aldus kunnen worden toegepast
in niet-waterige hydroformyleringsreactiemediën, ongeacht of het hydrofor-
myleringsproces is gericht op de hydroformylering van laagmoleculaire
30 C_2-C_5 olefinen danwel hoogmoleculaire C_6-C_{20} olefinen.

Zoals reeds vermeld worden de toegevoegde organische
solubiliseringsmiddelen gekozen uit alkyleenoxyde-oligomeren met een
gemiddeld molecuulgewicht van tenminste 150, organische niet-ionogene
capillairactieve mono-olen met een gemiddeld molecuulgewicht van tenminste
35 300 en polaire organische verbindingen met een molecuulgewicht van minder
dan 150 en een Hildebrand oplosbaarheidswaarde van tenminste 10, alsmede

mengsels daarvan.

Hoewel het niet de bedoeling is te worden gebonden aan een nauwkeurige verklaring van de wijze waarop deze solubiliseringsmiddelen de mono-gesulfoneerde tertiair fosfinemetaalzoutliganden en de katalysatorcomplexen van groep VIII overgangsmetaal en mono-gesulfoneerde tertiair fosfinemetaalzoutliganden oplosbaar maken in het niet-waterige hydroformyleringsreactiemedium, valt op te merken dat de solubiliseringsmiddelen, die zelf vlot oplosbaar zijn in de niet-waterige hydroformyleringsreactiemedia, geacht kunnen worden het ligandezout en het katalysatorcomplex in te kapselen en ze aldus oplosbaar te maken in het niet-waterige hydroformyleringsreactiemedium. Ook kunnen de solubiliseringsmiddelen geacht worden te coördineren met het ligandezout onder vorming van een complex, dat in het niet-waterige hydroformyleringsreactiemedium oplosbaar is, waardoor ook het daarvan afgeleide katalysatorcomplex in dat reactiemedium oplosbaar wordt gemaakt.

In ieder geval is de uitvinding niet gebaseerd op exacte kennis van de wijze, waarop het toegevoegde solubiliseringsmiddel de in het algemeen onoplosbare ligandezouten en katalysatoren in het niet-waterige hydroformyleringsreactiemedium oplosbaar maakt. Voor het doel van de uitvinding is het voldoende te weten dat wanneer het hydroformyleringsreactiemedium tevens een dergelijk toegevoegd organisch solubiliseringsmiddel bevat, de ligandezouten en de daarvan afgeleide katalysatorcomplexen oplosbaar zijn gemaakt in het hydroformyleringsreactiemedium.

De volgens de uitvinding te gebruiken alkyleenoxyde-oligomeren zijn vloeistoffen of laagsmeltende vaste stoffen, die bij de temperatuur van de hydroformyleringsreactie vloeibaar worden. Zij hebben een gemiddeld molecuulgewicht van 150 - 10.000 of meer en omvatten zulke oligomeren als alifatische polyalkyleenoxyde-polyolen en cyclische polyalkyleenoxyde-ethers. Bij voorkeur hebben zulke oligomeren een gemiddeld molecuulgewicht van 500 - 7000, in het bijzonder van 500 - 2000. Zulke verbindingen en hun bereidingsmethoden zijn algemeen bekend. Dergelijke alifatische polyalkyleenoxyde-polyolen omvatten poly(oxyalkyleen)glycolen, polyalkyleenoxyde-derivaten van glycerol (ook gewoonlijk aangeduid als polyether-triolen), alsmede polyetherpolyolen met een functionaliteit van meer dan drie, en dergelijke. Dergelijke alcoholen zijn in de handel verkrijgbaar, bijvoorbeeld onder merknamen als CARBOWAX PEG, CARBOWAX TPEG,

. 6702752

NIAX PPG en UCON vloeistoffen (alle produkten van Union Carbide Corporation),
 alsook POLYGLYCOL-E (Dow Chemical Company), POLY-G (Olin Corp.),
 PLURACOL-E (BASF-Wyandotte Corp.), JEFFOX (Texaco Inc.) en dergelijke.
 Voorbeelden van geprefereerde poly(oxyalkyleen)glycolen voldoen aan for-
 mule 58, waarin x een geheel getal en R^2 en R^3 waterstof of methyl voor-
 stellen. Uiteraard kunnen R^2 en R^3 in een verbinding gelijk of verschil-
 lend zijn. Bij voorkeur worden de poly(oxyalkyleen)glycolen gekozen uit
 poly(oxyethyleen)glycolen, poly(oxypropyleen)glycolen en mengsels daar-
 van. Illustratieve poly(oxyalkyleen)glycolen zijn CARBOWAX PEG-600, een
 10 poly(oxyethyleen)glycol met een gemiddeld molecuulgewicht van ongeveer
 600, CARBOWAX PEG-150, een poly(oxyethyleen)glycol met een gemiddeld
 molecuulgewicht van ongeveer 150, NIAX PPG-1025, een poly(oxypropyleen)-
 glycol met een gemiddeld molecuulgewicht van ongeveer 1025, en dergelijke.
 Illustratieve geprefereerde polyalkyleenoxyde-derivaten van glycerol
 15 hadden formule 59, waarin x een geheel getal en R^4 en R^5 waterstof of
 methyl voorstellen. Uiteraard kunnen R^4 en R^5 in een bepaalde verbinding
 gelijk of verschillend zijn. Bij voorkeur zijn de polyalkyleenoxyde-deri-
 vaten van glycerol polyethyleenoxyde-derivaten van glycerol, zoals CARBO-
 WAX TPEG-990, een polyethyleenoxyde-derivaat van glycerol met een ge-
 20 middeld molecuulgewicht van ongeveer 990. Illustratieve cyclische poly-
 alkyleenoxyde-ethers, die volgens de uitvinding kunnen worden gebruikt,
 zijn de kroonethers, beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 4.162.261.
 Kroonethers en/of hun bereidingswijzen zijn algemeen bekend. De volgens
 de uitvinding te gebruiken kroonethers bestaan in wezen uit koolstof,
 25 waterstof en zuurstof en kunnen monocyclisch of polycyclisch zijn. Onder
 geschikte hoeveelheden etheratomen, die niet aanmerkelijk bijdragen aan
 de oplossende functie van de kroonether volgens de uitvinding kunnen
 eveneens aanwezig zijn. In het algemeen bevatten kroonethers in de hoofd-
 ring tenminste 4 zuurstofatomen, elk van de andere gescheiden door ten-
 30 minste twee opeenvolgende alifatische koolstofatomen. Bij voorkeur bevat
 de hoofdring tenminste twee ringzuurstofatomen, die elk gebonden zijn
 aan ethyleen- of gesubstitueerde ethyleengroepen. De overige zuurstof-
 atomen van de hoofdring zijn gebonden aan trimethyleen-, tetramethyleen-,
 gesubstitueerde trimethyleen- of gesubstitueerde tetramethyleengroepen
 35 of mengsels daarvan. Schematische karakterisering van zulke kroonethers,
 alsook een meer gedetailleerde beschrijving daarvan zijn te vinden in het
 genoemde Amerikaanse octrooischrift 4.162.261. De geprefereerde kroonethers

bevatten niet meer dan 50 etherzuurstofatomen in de hoofdring en liefst 4 - 15 etherzuurstofatomen in de hoofdring. Monocyclische kroonethers hebben de meeste voorkeur wegens hun gemakkelijke bereiding. Illustratieve specifieke kroonethers zijn 15 -kroon-5 en 18-kroon-6 en dergelijke, zoals getoond en beschreven in het genoemde Amerikaanse octrooischrift 4.162.261.

De volgens de uitvinding te gebruiken organische niet-ionogene capillairactieve mono-olen zijn vloeistoffen met een gemiddeld molecuulgewicht van 300 - 5000 of hoger, bij voorkeur met een gemiddeld molecuulgewicht van 500 - 2000. Zij omvatten capillairactieve verbindingen, zoals alcoholalkoxylaten. Zulke verbindingen alsmede hun bereidingsmethoden zijn algemeen bekend, bijvoorbeeld uit het Amerikaanse octrooischrift 4.453.022. Dergelijke alcoholalkoxylaten zijn de reactieproducten van een monohydroxyalkylverbinding of alkyl-gesubstitueerd fenol, waarin de alkylgroepen 4 - 25 koolstofatomen kunnen bevatten, en een alkyleenoxyde. Uiteraard kunnen zulke monohydroxyalkylverbindingen derhalve in dividuele mono-olen ook mengsels van alifatische mono-olen zijn, zoals zulke, die volgens conventionele methoden zijn afgeleid van petroleumverbindingen of natuurlijke vetten en oliën. Illustratieve alcoholalkoxylaten kunnen worden voorgesteld door formule 60, waarin x een geheel getal, R^6 een alifatische primaire, secundaire of vertakte alkylgroep, alkylfenylgroep of mengsel daarvan en R^7 en R^8 waterstof of methyl voorstellen. Uiteraard kunnen R^7 en R^8 in een bepaald alkoxylaat gelijk of verschillend zijn. Bij voorkeur stellen R^7 en R^8 beide waterstof voor, zodat de meer geprefereerde alcoholalkoxylaten alcohol-ethoxylaten zijn.

De volgens de uitvinding te gebruiken alcoholalkoxylaten bevatten zowel in water oplosbare (polaire) als in olie oplosbare (niet-polaire) groepen en zijn in de handel verkrijgbaar onder merknamen als TERGITOLS (Union Carbide Corporation), IGEPALS (GAF Corporation), ALFONICS (Conoco Inc.), BRIJ (ICI), NEODOLS (Shell Chemical Co.), STANDAMULS (Henkel Corp.), SURFONICS (Texaco Chem. Co.), TRITONS (Rohm & Haas Co.) en dergelijke, zoals beschreven, bijvoorbeeld in het Amerikaanse octrooischrift 4.453.022 en Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", derde editie, deel 22, blz. 338 - 339 en 364 - 366 (1983). Onder de meer geprefereerde alcoholalkoxylaten zijn de TERGITOLS, zoals

voorgesteld door de formule 61, waarin R^6 en x de genoemde betekenis hebben, zoals getoond in de volgende tabel.

T A B E L

	<u>Merknaam</u>	<u>R^6</u>	<u>x</u>
	TERGITOL 25-L-5	$C_{12}-C_{15}^a$	5
5	TERGITOL 26-L-5	$C_{12}-C_{16}^a$	5
	TERGITOL 15-S-3	$C_{11}-C_{15}^b$	3
	TERGITOL 15-S-7	$C_{11}-C_{15}$	7
	TERGITOL NP-4	nonylfenyl ^c	4
	TERGITOL NP-9	nonylfenyl ^c	9
10	TERGITOL 24-L-15N	$C_{12}-C_{14}$	4,8
	TERGITOL 24-L-50N	$C_{12}-C_{14}$	6,5
	TERGITOL 24-L-75N	$C_{12}-C_{14}$	8,0

a) Lineaire - primaire alkylgroepen

b) Lineaire - secundaire alkylgroepen

15 c) Vertakt nonyl

De polaire organische verbindingen, die volgens de uitvinding kunnen worden gebruikt als het toegevoegde organische solubilisierend middel, omvatten organische vloeistoffen met een molecuulgewicht van minder dan 150 en een Hildebrand oplosbaarheidswaarde van 10 of

20 meer, en mengsels daarvan. Illustratieve voorbeelden van zulke polaire verbindingen (met hun Hildebrand oplosbaarheidsparementers) zijn lage alcoholen, bijvoorbeeld methanol (12,9), ethanol (11,2), propanol (10,2), isopropanol (10,2) en dergelijke, nitrilen, bijvoorbeeld benzonitrile (10,7), acetonitrile (11,8), propionitrile en dergelijke; N,N-digesubsti-

25 tueerde amiden, bijvoorbeeld dimethylformamide (11,5), dimethylacetamide, N-methylpyrrolidon (14,8) en dergelijke; sulfoxyden, bijvoorbeeld dimethylsulfoxyde (12,8) en dergelijke; sulfonen, bijvoorbeeld dimethylsulfon, sulfolan en dergelijke; en dergelijke. Hildebrand oplosbaarheidswaarden zijn een empirische maat voor de relatieve polariteit van

30 een organische verbinding en zijn bijvoorbeeld beschreven in "Introduction to Modern Liquid Chromatography" door L.R. Snyder en J.J. Kirkland, blz. 215 - 218 (1974), een Wiley-Interscience publicatie (John Wiley & Sons), en "The Solubility of Non-Electrolytes", J.H. Hildebrand en R.L.

Scott, blz. 424 - 434, Dover Publications Inc., New York (1964).

Zoals vermeld zijn er drie verschillende klassen van toegevoegde organische solubiliserende middelen, die volgens de uitvinding kunnen worden gebruikt, namelijk (a) alkyleenoxyde-oligomeren, (b) organische niet-ionogene capillairactieve mono-olen en (c) organische polaire verbindingen. Zoals verder vermeld kan elke klasse individueel worden gebruikt (d.w.z. één of meer verschillende solubiliserende middelen uit dezelfde klasse) of mengsels van twee of meer verschillende klassen (d.w.z. één of meer verschillende solubiliserende middelen uit dezelfde klasse tezamen met één of meer verschillende solubiliserende middelen uit een andere klasse of uit beide andere klassen). Ongeacht of zulke verbindingen individueel of als mengsels worden toegepast heeft de totale hoeveelheid toegevoegd organisch solubiliserend middel, dat in het niet-waterige hydroformyleringsreactiemedium van een gegeven proces aanwezig is, slechts de minimum hoeveelheid te zijn, die nodig is om de mono-gesulfoneerde tertiair fosfinemetaalzoutligande en het daarvan afgeleide katalysatorcomplex oplosbaar te maken in het niet-waterige hydroformyleringsreactiemedium. In het algemeen verdient het de voorkeur een overmaat ten opzichte van dat minimum te gebruiken, hoewel het geen verder voordeel biedt om een grote overmaat toe te passen. Indien gebruikt als individuele verbinding uit een klasse of als deel van een mengsel van verbindingen uit verschillende klassen kunnen de alkyleenoxyde-oligomeren worden toegepast in hoeveelheden van 1 - 35 gew.%, bij voorkeur 1 - 30 gew.%, van het niet-waterige hydroformyleringsreactiemedium, kunnen de organische niet-ionogene capillairactieve mono-olen worden toegepast in hoeveelheden van 1 - 60 gew.%, bij voorkeur 1 - 50 gew.%, van het niet-waterige hydroformyleringsreactiemedium, en kunnen de organische polaire verbindingen worden toegepast in hoeveelheden van 1 - 60 gew.%, bij voorkeur 1 - 35 gew.%, van het niet-waterige hydroformyleringsreactiemedium, met dien verstande dat wanneer een mengsel van verbindingen uit twee of meer verschillende klassen wordt gebruikt de totale hoeveelheid van zulke verbindingen niet groter is dan 60 gew.% en bij voorkeur niet groter dan 50 gew.% van het niet-waterige hydroformyleringsreactiemedium. Uiteraard hebben de genoemde maximum hoeveelheden voor de verbindingen uit de drie klassen, alsook de genoemde maximum hoeveelheid voor een mengsel van verbindingen uit twee of meer verschillende

67 62752

klassen betrekking op de hoeveelheid solubiliserend middel, die aanwezig is in het hydroformyleringsreactiemedium (d.w.z. reactormedium) van de werkwijze en niet op die hoeveelheid, die aanwezig kan zijn in een vloeibaar recirculatiemedium van een continue werkwijze, welk recirculatiemedium is geconcentreerd, bijvoorbeeld door verwijdering en winning van aldehydeprodukt. Evenzo kunnen verdere hoeveelheden solubiliserend middel worden toegevoegd tijdens de werkwijze, wanneer en indien zulks gewenst is voor handhaving van het gewenste gehalte aan solubiliserend middel tijdens het proces, bijvoorbeeld wanneer een verdere hoeveelheid ligande en/of katalysator wordt toegevoegd, mits de genoemde maximum hoeveelheden voor de individuele verbindingen uit de klassen en het genoemde maximum voor een mengsel van verbindingen uit twee of meer verschillende klassen niet worden overschreden. De wijze en volgorde van toevoeging van het solubiliserende middel aan het niet-waterige reactiemedium is niet kritisch, hoewel het in het algemeen de voorkeur verdient het solubiliserende middel bij het begin van het proces tezamen met de metaalzoutligande en het katalysatorcomplex toe te voegen.

Ook werd verrassenderwijze gevonden dat bepaalde monogesulfoneerde tertiair fosfinemetaalzoutliganden en hun overeenkomstige katalysatorcomplexen van groep VIII overgangsmetaal en monogesulfoneerd tertiair fosfinemetaalzoutligande voldoende organische oplosbaarheid in laagmoleculaire aldehyden (met name C_3-C_6) kunnen bezitten om direct bruikbaar te zijn in zulke niet-waterige hydroformyleringsreacties, gericht op de bereiding van zulke aldehyden, zonder dat een solubiliserend middel behoeft te worden toegevoegd. Er werd bijvoorbeeld gevonden dat monogesulfoneerde fosfinemetaalzouten, zoals natrium, lithium en rubidium, goed oplosbaar zijn in zulke laagmoleculaire aldehyden en desgewenst kunnen worden gebruikt voor de hydroformylering van laagmoleculaire olefinen (met name C_2-C_5) bij afwezigheid van een toegevoegd solubiliseringsmiddel. Verder kunnen geringe concentraties (bijvoorbeeld minder dan 2 gew.%) van monogesulfoneerde, cyclohexyl-bevattende fosfinemetaalzoutliganden worden gebruikt voor de hydroformylering van zowel laagmoleculaire (C_2-C_5) als hoogmoleculaire (C_6-C_{20}) alkenen bij afwezigheid van zulke solubiliserende middelen. Dergelijke gevallen blijken echter meer uitzondering dan regel te zijn.

Een ander aspect van de uitvinding kan derhalve worden beschreven als een verbeterd niet-waterig hydroformyleringsproces voor

. 67 62752

de bereiding van aldehyden, door reactie van een α -olefine, dat 2 - 5 koolstofatomen bevat, met koolmonoxyde en waterstof in een niet-waterig hydroformyleringsreactiemedium, dat de olefinisch onverzadigde organische verbinding, aldehydeprodukt, gesolubiliseerd katalysatorcomplex

5 van groep VIII overgangsmetaal en fosforligande en gesolubiliseerde vrije fosforligande bevat, welke werkwijze hierdoor wordt gekenmerkt, dat als de fosforligande van het katalysatorcomplex en als de vrije fosforligande een mono-gesulfoneerd tertiair fosfinemetaalzout met de algemene formule 61 wordt gebruikt, in welke formule M een natrium-, lithium- of

10 rubidium-kation voorstelt, waarbij als organisch oplosmiddel voor het katalysatorcomplex en de vrije ligande een aldehyde en/of een hogerkokend aldehydecondensatie-bijproduct wordt gebruikt en waarbij de hydroformylering wordt uitgevoerd bij afwezigheid van enig toegevoegd organisch solubiliserend middel, gekozen uit alkyleenoxyde-oligomeren met

15 een gemiddeld molecuulgewicht van tenminste 150, organische niet-ionogene capillairactieve mono-olen met een gemiddeld molecuulgewicht van tenminste 300, polaire organische verbindingen met een molecuulgewicht van minder dan 150 en met een Hildebrand oplosbaarheidswaarde van tenminste 10 en mengsels daarvan.

20 Een verder aspect van de uitvinding kan worden beschreven als een verbeterd niet-waterig hydroformyleringsproces voor de bereiding van aldehyden door reactie van een olefinisch onverzadigde organische verbinding met koolmonoxyde en waterstof in een niet-waterig hydroformyleringsreactiemedium, bevattende de olefinisch onverzadigde

25 verbinding, aldehydeprodukt, gesolubiliseerd katalysatorcomplex van groep VIII overgangsmetaal en fosforligande en gesolubiliseerde vrije fosforligande, welke werkwijze hierdoor wordt gekenmerkt dat als de fosforligande van het katalysatorcomplex en als de vrije fosforligande een mono-gesulfoneerd tertiair fosfinemetaalzout met de algemene formule 1 wordt gebruikt, in welke formule een groep R een cyclohexylgroep

30 voorstelt en de andere groep R een fenyl- of cyclohexylgroep, M een alkali- of aardalkalimetaal-kation is en n een waarde heeft van 1 of 2, overeenkomende met de valentie van het metaalkation M, waarbij als organisch oplosmiddel voor het katalysatorcomplex en de vrije ligande een aldehyde

35 en/of een hogerkokend aldehydecondensatieprodukt wordt gebruikt en waarbij het hydroformyleringsproces wordt uitgevoerd bij afwezigheid van enig organisch solubiliserend middel, gekozen uit alkyleenoxyde-oligomeren

met een gemiddeld molecuulgewicht van tenminste 150, organische niet-ionogene capillairactieve mono-olen met een gemiddeld molecuulgewicht van tenminste 300, polaire organische verbindingen met een molecuulgewicht van minder dan 150 en een Hildebrand oplosbaarheidswaarde van tenminste 10 en mengsels daarvan.

Verrassenderwijze werd gevonden dat het molecuulgewicht van het aldehydeprodukt een directe invloed heeft op de solubilisatie van de mono-gesulfoneerde tertiair fosfinemetaalzoutliganden en/of hun overeenkomstige katalysatorcomplexen van groep VIII overgangsmetaal en mono-gesulfoneerde tertiair fosfine-metaalzout, die volgens de uitvinding worden gebruikt. Kennelijk is het molecuulgewicht bepalend voor de polariteit van het aldehyde en daardoor op het oplossend vermogen daarvan voor de metaalzoutliganden en/of hun overeenkomstige katalysatorcomplexen. Laagmoleculaire aldehyden (bijvoorbeeld C_3-C_6) zijn bijvoorbeeld meer polair dan hoogmoleculaire aldehyden (bijvoorbeeld C_7-C_{21}). Butyraldehyde is bijvoorbeeld aanmerkelijk meer polair dan nonanal en kan daardoor grotere concentraties van bijvoorbeeld een mono-gesulfoneerde trifenylfosfinenatriumzoutligande oplossen.

Terwijl de bovenbeschreven alkyleenoxyde-oligomeren geschikt zijn als toegevoegde solubiliserende middelen volgens de uitvinding, zullen bij toepassing van hoge zoutconcentraties oligomeer polyol-zoutoplossingen sterk polair kunnen worden en een afzonderlijke transparante vloeistoflaag (d.w.z. een tweede organische fase) kunnen vormen met niet-polaire aldehyden, zoals nonanal. Indien men in dergelijke gevallen een uit één fase bestaande, homogene oplossing wenst te bereiken en te handhaven, kan men één of meer solubiliseringsmiddelen of mengsels daarvan, gekozen uit organische niet-ionogene capillairactieve mono-olen en de bovenbeschreven polaire organische verbindingen, toevoegen tezamen met het betrokken alkyleenoxyde-oligomeer-polyol.

Oplossingen van de mono-gesulfoneerde tertiair fosfine-metaalzoutliganden in de organische niet-ionogene capillairactieve mono-olen, die volgens de uitvinding kunnen worden gebruikt, mengen zich in het algemeen vlot en totaal, zelfs met niet-polaire aldehyden (bijvoorbeeld nonanal), en verschaffen aldus aanmerkelijk grotere oplosbaarheden voor mono-gesulfoneerde tertiair fosfinemetaalzouten dan alkyleenoxyde-oligomeren. De niet-ionogene capillairactieve mono-olen werken synergis-

tisch samen met de alkyleenoxyde-oligomeren en kunnen bij gezamenlijke toepassing grotere concentraties van metaalzoutliganden solubiliseren dan bereikt kan worden met één van beide klassen van verbindingen op zichzelf.

5 Hoewel de hierboven als solubiliserende middelen genoemde polaire organische verbindingen eveneens kunnen worden gebruikt voor het solubiliseren van de mono-gesulfoneerde tertiair fosfine-metaalzoutliganden in zowel polaire als niet-polaire aldehyden, hadden zulke polaire organische verbindingen, anders dan de genoemde alkyleen-
10 oxyde-oligomeren en/of niet-ionogene capillairactieve mono-olen, een nadeel, namelijk hun grote vluchtigheid. Deze grote vluchtigheid kan oorzaak zijn van strippen van de polaire organische verbinding tijdens de scheiding van katalysator en aldehydeprodukt en kan tevens precipitatie van de ligande-katalysator veroorzaken. Wanneer op zichzelf gebruikt
15 in een continu proces kan de hoeveelheid polaire organische verbinding zorgvuldige bewaking vereisen, alsmede aanvulling tijdens het proces. Indien echter gebruikt tezamen met niet-vluchtige alkyleenoxyde-oligomeren en/of niet-vluchtige niet-ionogene capillairactieve mono-olen, kunnen de polaire organische verbindingen de oplosbaarheid van de metaal-
20 zoutligande in mengsels van olefinen en polaire of niet-polaire aldehyden aanmerkelijk vergroten.

Het zal uiteraard duidelijk zijn dat de volgens de uitvinding te gebruiken en bovenbeschreven alkyleenoxyde-oligomeren en organische niet-ionogene capillairactieve mono-olen de condensatiepro-
25 dukten omvatten van een alkyleenoxyde, zoals bijvoorbeeld ethyleenoxyde of propyleenoxyde of mengsels van ethyleenoxyde en propyleenoxyde, met ethyleenglycol (of glycerol) in het geval van de alkyleenoxyde-oligomeren of een alcohol in het geval van de niet-ionogene capillairactieve mono-olen, en dat zulke conventionele preparatieve procedures
30 in het algemeen resulteren in de vorming van een mengsel van condensatieprodukten, dat een aantal glycol-, glycerol- of alcoholderivaten met verschillende molecuuleenheden alkyleenoxyde bevat. De verkregen produktverbindingen vormen aldus in werkelijkheid een mengsel van derivaten van het glycol-, glycerol- of alcoholmolecuulgedeelte, bevattende verschil-
35 lende moleculaire hoeveelheden alkyleenoxyde-eenheden. Verder kan in het geval van alcoholalkoxylaten het alcoholmolecuulgedeelte zelf zijn afge-

leid van één of meer alcoholen, bijvoorbeeld een mengsel van alcoholen, zoals $C_{11}-C_{15}$ alkylalcoholen. Zoals bekend is de conventionele aanduiding van het aantal alkyleenoxyde-eenheden (x in de formules voor alkyleenoxyde-oligomeer polyol en alcoholalkoxylaate), die in een molecuul
 5 alkyleenoxyde-oligomeer of alcoholalkoxylaate aanwezig zijn, een aanduiding van het gemiddelde aantal alkyleenoxyde-eenheden per molecuul, zodat een aanmerkelijk gedeelte van het aanwezige alkyleenoxyde-oligomeer of alcoholalkoxylaate aanwezig is als alkyleenoxyde-oligomeren of alcoholalkoxylaaten met een groter of kleiner aantal alkyleenoxyde-eenheden dan de
 10 gemiddelde waarde, x , aangeeft. Dergelijke aanduidingen van zulke producten zijn algemeen gebruikelijk en worden hier toegepast in overeenstemming met hun algemeen aanvaarde betekenis.

De groep VIII overgangsmetalen, die met de mono-gesulfoneerde tertiair fosfinezoutligande de complexen volgens de uitvinding
 15 vormen, zijn rhodium, kobalt, iridium, ruthenium, ijzer, nikkel, palladium, platina en osmium en mengsels daarvan, waarvan rhodium, kobalt, iridium en ruthenium de voorkeur verdienen, in het bijzonder rhodium en kobalt, speciaal rhodium. Het verdient opmerking dat de succesvolle toepassing van de uitvinding niet afhankelijk is van de exacte structuur
 20 van de katalytisch actieve metaalcomplexen, die aanwezig kunnen zijn in hun eenkernige, tweekernige of meerkernige vormen. De exacte actieve structuur is zelfs niet bekend. Hoewel het niet de bedoeling is de uitvinding te binden aan enige theorie of mechanisme, schijnt de actieve katalytische speciës in haar eenvoudigste vorm in wezen te bestaan uit
 25 het groep VIII overgangsmetaal in complexe combinatie met koolmonoxyde en de mono-gesulfoneerde tertiair fosfinemetaalzoutligande.

Onder "complex" wordt hier verstaan een coördinatieverbinding, gevormd door de vereniging van één of meer elektronenrijke moleculen of atomen, die in staat zijn tot een onafhankelijk bestaan, met één of meer elektronen-arme moleculen of atomen, die ook in staat zijn tot een onafhankelijk bestaan. Zoals op grond van het bovenstaande kan worden vermoed is ook koolmonoxyde (dat eveneens correct als een ligande kan worden geklassificeerd) eveneens aanwezig en complex gebonden met het groep VIII overgangsmetaal. De uiteindelijke samenstelling van het actieve katalysatorcomplex kan ook een verdere organische
 35 ligande of anion bevatten, overeenkomend met de coördinatieplaatsen of kernlading van het groep VIII overgangsmetaal, zoals in het geval van de

tot nu toe conventionele groep VIII overgangsmetaal-triorganofosfine of -fosfietkatalysatoren, bijvoorbeeld waterstof en dergelijke. Uiteraard is het actieve katalysatorcomplex bij voorkeur vrij van verdere organische liganden of anionen, die de katalysator zouden kunnen vergiftigen en een ongewenst nadelig effect op de prestaties van de katalysator kunnen hebben. Zo is bijvoorbeeld bekend dat in conventionele, door rhodium gekatalyseerde hydroformyleringsreacties halogeen-anionen de katalysator kunnen vergiftigen. Bij voorkeur zijn daarom in de door rhodium gekatalyseerde hydroformyleringsreacties volgens de uitvinding de actieve katalysatoren vrij van direct aan het rhodium gebonden halogeen.

Het aantal beschikbare coördinatieplaatsen op de groep VIII overgangsmetalen is bekend en kan 4 - 6 bedragen. Het is bijvoorbeeld gebleken dat de geprefereerde actieve rhodiumkatalysatorspeciës volgens de uitvinding in haar eenvoudigste vorm een hoeveelheid mono-gesulfoneerde tertiair fosfinemetaalzoutligande en koolmonoxyde bevat, die gelijk is aan een totaal van 4 mol in complexe combinatie met 1 mol rhodium. De actieve speciës kan aldus een complex katalysatormengsel bevatten in hun monomere, dimere of hogere vormen, gekarakteriseerd door één, twee en/of drie mono-gesulfoneerde tertiair fosfinemetaalzoutmoleculen, complex gebonden aan 1 molecuul rhodium. Zoals vermeld is in de actieve speciës ook koolmonoxyde aanwezig en met het rhodiumcomplex gebonden. Evenals in het geval van conventionele, door een complex van rhodium en triorganofosfine- of -fosfietligande gekatalyseerde hydroformyleringsreacties, waarin de actieve katalysatorspeciës algemeen wordt geacht tevens direct aan het rhodium gebonden waterstof te bevatten, wordt de actieve speciës van de geprefereerde, volgens de uitvinding te gebruiken rhodiumkatalysator geacht tijdens de hydroformylering niet alleen complex te zijn gebonden met de mono-gesulfoneerde tertiair fosfinemetaalzoutligande en koolmonoxydeligande, maar ook met waterstof. Aangenomen wordt dat de actieve speciës van een groep VIII overgangsmetaalkatalysator volgens de uitvinding naast de mono-gesulfoneerde tertiair fosfinemetaalzoutligande en koolmonoxydeligande tijdens de hydroformylering ook waterstof bevat, in het bijzonder met het oog op het waterstofgas, dat bij de werkwijze wordt gebruikt.

Ongeacht of het actieve katalysatorcomplex wordt gevormd, alvorens in de carbonyleringsreactiezone te worden geïntroduceerd, dan wel in situ tijdens de hydroformyleringsreactie wordt bereid, wordt de

hydroformyleringsreactie uitgevoerd in tegenwoordigheid van vrije mono-
 gesulfoneerde tertiair fosfinmetaalzoutligande. Zo kan bijvoorbeeld
 de uiteindelijke samenstelling van het geprefereerde actieve rhodium-
 katalysatorcomplex worden toegeschreven aan de uitkomst van concurreren-
 5 de reacties tussen koolmonoxyde en de mono-gesulfoneerde tertiair fosfine-
 metaalzoutliganden voor complexvorming of coördinatieplaatsen met het
 rhodiumelement. Deze concurrerende reacties kunnen worden verstoord of
 beïnvloed, binnen significante grenzen, door verhoging of verlaging
 van de concentratie van de mono-gesulfoneerde tertiair fosfinmetaal-
 10 zoutligande. In het algemeen zal de component, die het evenwicht van de
 concurrerende reactie te zijnen gunste kan verschuiven, de beste gele-
 genheid hebben om de coördinatie- of complexvormende plaatsen te bezet-
 ten. Men kan bijvoorbeeld de functie van de vrije mono-gesulfoneerde
 tertiair fosfinmetaalzoutligande beschouwen als handhaving van de sta-
 15 tus quo van de diverse vormen van actief katalysatorcomplex tijdens de
 hydroformylering of als middel voor verschuiving van het evenwicht van
 de concurrerende reacties ten eigen gunste, waardoor het mogelijk wordt
 een verdere hoeveelheid mono-gesulfoneerde tertiair fosfinmetaalzout-
 ligande in complexe combinatie met rhodium te doen treden met de waar-
 20 schijnlijke uitdrijving van een gelijk aantal koolmonoxyde-liganden
 uit het katalysatorcomplex.

Zoals vermeld worden de hierboven gedefinieerde mono-
 gesulfoneerde tertiair fosfinmetaalzoutliganden volgens de uitvinding
 gebruikt als de fosforligande van het katalysatorcomplex met groep
 25 VIII overgangsmetaal, alsmede als de vrije fosforligande, die in het
 reactiemedium van de werkwijze volgens de uitvinding aanwezig is. Ver-
 der zal duidelijk zijn dat hoewel de fosforligande van het katalysator-
 complex en de overmaat vrije fosforligande normaliter dezelfde zullen
 zijn, ook verschillende mono-gesulfoneerde tertiair fosfinmetaalzout-
 30 liganden alsook mengsels van twee of meer verschillende mono-gesulfoneer-
 de tertiair fosfinmetaalzoutliganden desgewenst voor elk van beide
 doeleinden kan worden gebruikt.

Evenals in het geval van de bekende katalysatorcomplexen
 van groep VIII overgangsmetaal en fosforligande kunnen de katalysator-
 35 complexen van groep VIII overgangsmetaal en mono-gesulfoneerde tertiair
 fosfinmetaalzoutliganden volgens de uitvinding volgens bekende methoden

1702752

worden bereid. Zo kunnen bijvoorbeeld voorgevormde groep VIII overgangs-
metaal hydridocarbonyl-mono-gesulfoneerde tertiair fosfinemetaalzout-
ligande-katalysatorcomplexen worden bereid en indien nodig tezamen met
toegevoegd organisch solubiliseringsmiddel in het reactiemedium van de
5 hydroformyleringswerkwijze worden geïntroduceerd. Bij voorkeur worden
de katalysatorcomplexen volgens de uitvinding echter afgeleid van een
metaalkatalysator-precursor, die in het reactiemedium wordt geïntrodu-
ceerd voor vorming in situ van de actieve katalysator. Zo kunnen bij-
voorbeeld rhodiumkatalysator-precursors, zoals rhodiumdicarbonylacetyl-
10 acetonaat, Rh_2O_3 , $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ en dergelijke in het
reactiemedium worden geïntroduceerd tezamen met de mono-gesulfoneerde
tertiair fosfinemetaalzoutligande en indien nodig met een toegevoegd
organisch solubiliseringsmiddel voor de vorming in situ van de actieve
katalysator. In een voorkeursuitvoeringsvorm wordt rhodiumdicarbonyl-
15 acetylacetonaat als rhodium-precursor gebruikt en, indien nodig in
tegenwoordigheid van een toegevoegd solubiliseringsmiddel, tot reactie
worden gebracht met het mono-gesulfoneerde tertiair fosfinemetaalzout
onder vorming van een katalytische rhodiumcarbonyl-mono-gesulfoneerde
tertiair fosfinemetaalzout-acetylacetonaat-precursor, die in de reactor
20 wordt geïntroduceerd tezamen met een overmaat vrije mono-gesulfoneerde
tertiair fosfinemetaalzoutligande en indien nodig met een toegevoegd
organisch solubiliseringsmiddel, voor de vorming in situ van de actieve
katalysator. Het is in ieder geval voor de doeleinden van de uitvinding
voldoende te verstaan dat koolmonoxyde, waterstof en mono-gesulfoneerd
25 tertiair fosfinemetaalzout alle liganden zijn, die complex kunnen wor-
den gebonden met het groep VIII overgangsmetaal, bijvoorbeeld rhodium,
en dat een actief katalysatorcomplex van groep VIII overgangsmetaal en
mono-gesulfoneerde tertiair fosfinemetaalzoutligande in het reactiemeng-
sel aanwezig is onder de omstandigheden van het hydroformyleringsproces.

30 De hoeveelheid katalysatorcomplex, die in het hydro-
formyleringsreactiemedium van de werkwijze volgens de uitvinding aanwezig
is, behoeft slechts de minimum hoeveelheid te zijn, die nodig is voor
het verschaffen van de groep VIII overgangsmetaalconcentratie, die men
wil toepassen en die de basis levert voor tenminste die katalytische hoe-
35 veelheid groep VIII overgangsmetaal, die nodig is voor het katalyseren
van het hydroformyleringsproces. In het algemeen zijn groep VIII over-

gangsmetaalconcentratie van 10 - 1000 dpm, berekend als het vrije metaal, voldoende voor de meeste hydroformyleringsprocessen. In de door rhodium gekatalyseerde hydroformyleringsprocessen volgens de uitvinding wordt bij voorkeur 10 - 800 dpm rhodium gebruikt, berekend als vrij metaal.

5 Het olefinische uitgangsmateriaal voor de werkwijze volgens de uitvinding kan eindstandig of intern onverzadigd en lineair, vertakt of cyclisch zijn. Dergelijke olefinen kunnen 2 - 20 koolstofatomen en één of meer ethylenisch onverzadigde groepen bevatten. Verder kunnen dergelijke olefinen groepen of substituenten bevatten, die niet schadelijk zijn voor de hydroformylering, zoals carbonyl, carbonyloxy, oxy, hydroxy, oxycarbonyl, halogeen, alkoxy, aryl, halogeenalkyl, en dergelijke. Voorbeelden van olefinisch onverzadigde verbindingen zijn α -olefinen, interne olefinen, alkylalkenoaten, alkenylalkenoaten, alkenylalkylethers, alkenolen en dergelijke, zoals etheen, propen, buteen-1, penteen-1, 10 hexeen-1, hepteen-1, octeen-1, noneen-1, decen-1, undecen-1, dodeceen-1, trideceen-1, tetradecen-1, pentadecen-1, hexadecen-1, heptadecen-1, octadecen-1, nonadecen-1, eicosen-1, buteen-2, 2-methylpropen (isobuteen), octeen-2, styreen, 3-fenylpropen-1, 1,4-hexadieen, 1,7-octadieen, 3-cyclohexylbuteen-1, allylalcohol, 1-hexenol-4, 1-octenol-4, 20 vinylacetaat, allylacetaat, vinylpropionaat, allylpropionaat, allylbutyraat, methylmethacrylaat, vinylethylether, vinylmethylether, allylethylether, n-propyl-7-octenoaat, 3-buteennitrile, 5-hexeenamide en dergelijke. Ook kunnen mengsels van verschillende olefinische uitgangsmaterialen worden gebruikt. De werkwijze volgens de uitvinding is bijzonder geschikt voor de bereiding van aldehyden door hydroformylering van alkenen-1 met 2 - 20 koolstofatomen, alsmede mengsels van zulke alkenen-1 en interne alkenen. De geprefereerde olefinische uitgangsmaterialen zijn laagmoleculaire alkenen-1 met 2 - 5 koolstofatomen en meer geprefereerde uitgangsmaterialen zijn hoogmoleculaire alkenen-1 met 6 - 20 koolstofatomen, in het bijzonder met 6 - 14 koolstofatomen. Uiteraard kunnen in de handel verkrijgbare alkenen-1 met 4 of meer koolstofatomen ook ondergeschikte hoeveelheden van overeenkomstige interne olefinen en/of hun overeenkomstige verzadigde koolwaterstoffen bevatten, welke in de handel verkrijgbare olefinen niet noodzakelijk behoeven te worden gezuiverd alvorens voor de werkwijze volgens de uitvinding te worden gebruikt. 35

Zoals vermeld wordt de hydroformyleringswerkwijze vol-

gens de uitvinding uitgevoerd door reactie van een olefinisch onverzadigde verbinding met koolmonoxyde en waterstof in een niet-waterig hydroformyleringsreactiemedium, dat de olefinisch onverzadigde organische verbinding, aldehydeprodukt, gesolubiliseerd katalysatorcomplex van

5 groep VIII overgangsmetaal en mono-gesulfoneerde tertiair fosfinemetaalzoutligande en gesolubiliseerde vrije mono-gesulfoneerde tertiair fosfinemetaalzoutligande bevat, waarbij de geprefereerde organische solubiliserende verbinding voor de katalysator en de vrije ligande een toegevoegd organisch solubiliserend middel of mengsel van zulke middelen is, zoals

10 hierboven beschreven. Verder wordt het niet-waterige hydroformyleringsreactiemedium, dat de vorm kan hebben van één of meer organische fasen, gedefinieerd als het reactiemedium in het reactievat (reactor) van de werkwijze; zulke reactiemedia kunnen ook hogerkokende vloeibare aldehydecondensatieprodukten bevatten, die in situ zijn gevormd, bijvoorbeeld

15 tijdens een continu uitgevoerde hydroformylering. Hoewel zulke aldehydecondensatieprodukten in het reactiemedium van een ladingsgewijze uitgevoerde werkwijze en aan het begin van een continu uitgevoerde werkwijze niet aanwezig behoeven te zijn, zal het medium na verloop van tijd normaliter uiteindelijk zowel aldehydeprodukten als hoogkokende vloeibare

20 aldehydecondensatieprodukten bevatten in overeenstemming met de aard van de continue werkwijze. Aldehydecondensatieprodukten kunnen helpen dienen als vloeibare dragers, tezamen met het aldehydeprodukt, voor de gesolubiliseerde katalysator en de gesolubiliseerde ligande in hydroformyleringsprocessen met continue recirculatie van vloeibare katalysator.

25 De aldehydecondensatieprodukten kunnen ook desgewenst op conventionele wijze worden gebruikt, bijvoorbeeld als verdunningsmiddel bij het opstarten van een werkwijze; werkwijzen voor hun bereiding zijn beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 4.148.830 en 4.247.486. Verder kunnen desgewenst organische verdunningsmiddelen, die de beoogde hydro-

30 formylering niet op ongewenste wijze nadelig beïnvloeden, worden gebruikt en aanwezig zijn in het hydroformyleringsreactiemedium, bijvoorbeeld bij het opstarten van de werkwijze om de lage concentratie van de toegevoegde solubiliseringsmiddelen in de hydroformyleringsreactiemedia te helpen laag houden. Geprefereerde verdunningsmiddelen zijn aldehyden

35 en/of hogerkokende aldehydecondensatieprodukten, die met de aldehydeprodukten overeenkomen, en/of hogerkokende aldehydecondensatieprodukten, die door het beoogde hydroformyleringsproces worden gevormd, hoewel ook

elk geschikt ander aldehyde en/of hogerkokende aldehydecondensatieprodukten als zulke verdunningsmiddelen kunnen worden toegepast. Zo is bijvoorbeeld Texanol (Eastman Chemical Products), een 2,2,4-trimethyl-1,3-pentaandiol-monoisobutyraat-trimeer, een geschikt verdunningsmiddel voor de bereiding van butyraldehyden.

Zoals reeds vermeld kunnen in zekere gevallen bepaalde mono-gesulfoneerde tertiair fosfinemetaalzoutliganden en hun overeenkomstige katalysatorcomplexen van groep VIII overgangsmetaal en mono-gesulfoneerde tertiair fosfinemetaalzoutliganden voldoende organische oplosbaarheid bezitten in dergelijke aldehyden en/of hogerkokende aldehydecondensatieprodukten om direct toepasbaar te zijn in een niet-waterig hydroformyleringsproces bij afwezigheid van zulke toegevoegde solubiliserende middelen. In dergelijke gevallen kan het aldehyde zelf en/of zijn hogerkokende aldehydecondensatieprodukt dienen als het organische oplosmiddel voor de mono-gesulfoneerde tertiair fosfinemetaalzoutligande en het overeenkomstige katalysatorcomplex. De hoeveelheid hogerkokend aldehydecondensatieprodukt en/of organisch verdunningsmiddel, die aanwezig kan zijn in het hydroformyleringsreactiemedium volgens de uitvinding wordt hoofdzakelijk alleen bepaald door de hoeveelheid toegevoegd organisch solubiliseringsmiddel voor de katalysator en de ligande, dat ook aanwezig en gewenst is voor het gegeven hydroformyleringsreactiemedium. Het niet-waterige hydroformyleringsreactiemedium volgens de uitvinding bestaat aldus bij voorkeur in wezen uit het olefinische uitgangsmateriaal, aldehydeprodukt, gesolubiliseerd katalysatorcomplex van groep VIII overgangsmetaal en mono-gesulfoneerde tertiair fosfinemetaalzoutligande, gesolubiliseerde mono-gesulfoneerde tertiair fosfinemetaalzoutligande, toegevoegd organisch solubiliseringsmiddel en desgewenst hogerkokende aldehydecondensatieprodukten, terwijl in bepaalde gevallen dergelijke niet-waterige hydroformyleringsreactiemedia zelfs vrij kunnen zijn van enig toegevoegd organisch solubiliserend middel.

Het verdient verder in het algemeen de voorkeur de hydroformyleringswerkwijze volgens de uitvinding continu uit te voeren. Dergelijke typen van continue werkwijzen zijn algemeen bekend en kunnen bijvoorbeeld omvatten de hydroformylering van het olefinische uitgangsmateriaal met koolmonoxyde en waterstof in een niet-waterig hydroformylerings-

reactiemedium, dat het olefine, aldehydeprodukt, het gesolubiliseerde
 katalysatorcomplex van groep VIII overgangsmetaal en mono-gesulfoneerde
 tertiair fosfinemetaalzoutligande en gesolubiliseerde vrije mono-gesulfo-
 neerde tertiair fosfinemetaalzoutligande, alsmede zonodig een toege-
 5 voegd organisch solubiliseringsmiddel, zoals hierboven gedefinieerd;
 toevoer van suppletore hoeveelheden olefinisch uitgangsmateriaal, kool-
 monoxyde en waterstof aan het reactiemedium; handhaving van voor de hy-
 droformylering van het olefinische uitgangsmateriaal gunstige tempera-
 tuur- en drukomstandigheden; en winning van het gewenste aldehyde-
 10 hydroformyleringsprodukt op conventionele wijze. Hoewel de continue
 werkwijze kan worden uitgevoerd met een enkele doorgang, waarbij een
 dampvormig mengsel van onomgezet olefinisch uitgangsmateriaal en ver-
 dampt aldehydeprodukt wordt verwijderd uit het vloeibare reactiemedium,
 waaruit het aldehydeprodukt wordt verwijderd, en suppletore hoeveelheden
 15 olefinisch uitgangsmateriaal, koolmonoxyde en waterstof aan het vloeibare
 reactiemedium worden toegevoegd voor de volgende enkelvoudige doorgang
 zonder recirculatie van het onomgezette olefinische uitgangsmateriaal,
 is in het algemeen een continue werkwijze gewenst, waarbij vloeistof
 en/of gasrecirculatie wordt toegepast. Het zal uiteraard duidelijk zijn
 20 dat continue werkwijzen, waarbij alleen gasrecirculatie wordt toege-
 past, niet direct geschikt zijn voor de hydroformylering van hogere ole-
 finen met bijvoorbeeld 6 - 20 koolstofatomen in verband met de geringe
 vluchtigheid van hun aldehydeprodukten. Dergelijke typen van recircula-
 tieprocedures zijn bekend en kunnen de vloeistof-recirculatie van de
 25 oplossing van het katalysatorcomplex van het groep VIII overgangsmetaal
 en de mono-gesulfoneerde tertiair fosfinemetaalzoutligande, afgescheiden
 van het gewenste aldehydereactieprodukt omvatten, of een gasrecirculatie-
 procedure of een combinatie van vloeistof- en gasrecirculatie, zoals
 beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 4.148.830, 4.247.486 en
 30 4.593.127. De meest geprefereerde hydroformyleringswerkwijze volgens de
 uitvinding omvat een continue recirculatie van rhodiumkatalysator-bevat-
 tende vloeistof.

Het gewenste aldehydeprodukt kan op conventionele wijze
 worden gewonnen, bijvoorbeeld zoals beschreven in de Amerikaanse octrooi-
 35 schriften 4.148.830, 4.247.486 en 4.593.127. Zo kan bijvoorbeeld in een
 continue werkwijze met recirculatie van katalysator-bevattende vloeistof

het gedeelte van de vloeibare reactieoplossing (bevattende aldehyde-
produkt, katalysator, enz.) dat uit de reactor is verwijderd, worden ge-
voerd naar een verdamper/afscheider, waarin het gewenste aldehydeprodukt
in één of meer trappen kan worden afgescheiden via destillatie onder
5 normale, verlaagde of verhoogde druk uit de vloeibare reactieoplossing,
worden gecondenseerd en verzameld in een produktontvanger en desgewenst
verder worden gezuiverd. De achterblijvende, niet-verdampde katalysator-
bevattende vloeibare reactieoplossing, die normaliter een gedeelte van
het aldehydeprodukt en hoogkokende aldehydecondensatieprodukten, vrije
10 fosfine en organisch solubiliseringsmiddel bevat, kan dan naar de reac-
tor worden gerecirculeerd, evenals desgewenst andere vluchtige materialen,
bijvoorbeeld onomgezet olefine, tezamen met eventuele waterstof en kool-
monoxyde, die in de vloeibare reactieoplossing zijn opgelost, na afschei-
ding daaruit aan gecondenseerd aldehydeprodukt, bijvoorbeeld door destil-
15 latie op conventionele wijze. Ook kunnen in die gevallen, waarin het
niet-waterige hydroformyleringsreactiemedium twee organische vloeistof-
lagen vormt en scheiding veroorzaakt tussen de katalysatorcomponenten
(rhodium, ligande en organisch solubiliseringsmiddel) in de onderste laag
en aldehydeprodukt en mogelijk enig aldehydecondensatieprodukt en onom-
20 gezet olefine in de bovenste laag, de gewenste aldehydeprodukten worden
gewonnen door eenvoudige scheiding van de twee organische lagen, bijvoor-
beeld door decanteren van de aldehydeproduktlaag, zonder dat destillatie
behoeft te worden toegepast. Momenteel verdient het echter de voorkeur
het gewenste aldehydeprodukt uit de rhodiumkatalysator-bevattende pro-
25 duktoplossing af te scheiden door verdamping onder verlaagde druk en
bij een geschikte temperatuur, zoals beneden 250°C, bij voorkeur beneden
200°C.

Zoals reeds vermeld wordt de hydroformyleringswerkwijze
volgens de uitvinding uitgevoerd in tegenwoordigheid van vrije mono-ge-
30 sulfoneerde tertiair fosfinemetaalzoutligande, d.w.z. ligande, die niet
complex gebonden is met het groep VIII overgangsmetaal van het gebruikte
katalysatorcomplex, en deze vrije ligande kan overeenkomen met één van
de bovengenoemde mono-gesulfoneerde tertiair fosfinemetaalzoutliganden.
De hydroformyleringswerkwijze volgens de uitvinding kan worden uitgevoerd
35 met een gewenste overmaat van vrije ligande, bijvoorbeeld tenminste 1 mol
vrije ligande per mol in het reactiemedium aanwezig groep VIII overgangs-
metaal. In het algemeen zijn hoeveelheden vrije ligande van 2 - 300 mol

en bij voorkeur 5 - 200 mol per mol in het reactiemedium aanwezig groep VIII overgangsmetaal (bijvoorbeeld rhodium) voor de meeste doeleinden geschikt, in het bijzonder met betrekking tot de door rhodium gekatalyseerde hydroformylering. Uiteraard kunnen desgewenst op enig moment en op elke geschikte wijze suppletore hoeveelheden mono-gesulfoneerde tertiair fosfinemetaalzoutligande aan het reactiemedium van de hydroformyleringswerkwijze worden toegevoegd ter handhaving van een gekozen concentratie van vrije ligande in het reactiemedium.

De reactieomstandigheden voor uitvoering van de hydroformyleringswerkwijze volgens de uitvinding kunnen dezelfde zijn als tot nu toe conventioneel werden toegepast en kunnen temperaturen van 45 - 200°C en drukken van 0,07 - 700 kg/cm² omvatten.

Hoewel de optimalisering van de reactieomstandigheden, nodig voor het bereiken van de gewenste beste resultaten en doelmatigheid, afhankelijk zijn van de ervaring met de onderhavige hydroformyleringswerkwijze, is slechts een zekere mate van experimenteren nodig voor vaststelling van de omstandigheden, die voor een bepaalde situatie optimaal zijn en die door de deskundige gemakkelijk kunnen worden vastgesteld aan de hand van de meer geprefereerde aspecten van de uitvinding, zoals hierboven uiteengezet, en/of eenvoudige routineproeven.

Zo kan bijvoorbeeld de totale druk van waterstof, koolmonoxyde en olefinisch onverzadigde uitgangsverbinding bij de werkwijze volgens de uitvinding gelegen zijn tussen 0,07 en 700 kg/cm². Bij voorkeur wordt de hydroformylering aan olefinen onder vorming van aldehyden echter uitgevoerd bij een totale druk van waterstof, koolmonoxyde en olefinisch onverzadigde uitgangsverbinding uitgevoerd bij een druk van minder dan 105 kg/cm², in het bijzonder minder dan 35 kg/cm². De minimum druk is niet bijzonder kritisch en wordt hoofdzakelijk beperkt door de hoeveelheid reactiecomponenten, die nodig is voor het verkrijgen van een gewenste reactiesnelheid. Meer specifiek bedraagt de partiële koolmonoxydedruk bij de werkwijze volgens de uitvinding bij voorkeur 0,07 - 8,4 kg/cm², in het bijzonder 0,21 - 6,3 kg/cm², terwijl de partiële waterstofdruk bij voorkeur 0,7 - 11,2 kg/cm² en in het bijzonder 1,4 - 7 kg/cm² bedraagt. In het algemeen is de molverhouding van waterstofgas tot koolmonoxyde gelegen tussen 1 : 10 en 100 : 1 of hoger, bij voorkeur tussen 1 : 1 en 10 : 1.

Zoals vermeld kan de hydroformyleringswerkwijze volgens de uitvinding worden uitgevoerd bij een reactietemperatuur van 45 - 200°C. De reactietemperatuur, die bij een gegeven werkwijze bij voorkeur wordt toegepast, is uiteraard afhankelijk van het gekozen olefinische
5 uitgangsmateriaal en de metaalkatalysator, alsmede van de gewenste efficiency. In het algemeen wordt bij door rhodium gekatalyseerde hydroformyleringen bij voorkeur een reactietemperatuur van 60 - 160°C toegepast.

De aldehydeprodukten van de werkwijze volgens de uitvinding hebben een ruim toepassingsgebied, dat algemeen bekend en beschreven
10 is. Zij zijn bijvoorbeeld bijzonder geschikt als uitgangsmaterialen voor de bereiding van alcoholen en zuren.

De toepassing van de mono-gesulfoneerde tertiair fosfinemetaalzoutliganden volgens de uitvinding heeft vele voordelen, zoals hierboven beschreven, waarvan niet de minste wordt gevormd door
15 de ruime mogelijkheid die zij bieden voor de keuze van de geschikte combinatie van omstandigheden, die het meest geschikt zijn voor het verkrijgen van de gewenste resultaten. Zo kunnen deze liganden bijvoorbeeld worden gebruikt als de fosforligande in niet-waterige, door rhodium gekatalyseerde hydroformyleringswerkwijzen voor de bereiding van aldehyden uit zowel
20 laagmoleculair als hoogmoleculaire olefinen bij hogelijk aanvaardbare katalytische activiteiten, zelfs bij de geprefereerde conventionele lage hydroformyleringsdrukken en/of lage rhodiumconcentraties, zonder ongewenste nadelige beïnvloeding van de procesefficiency en/of katalysatorstabiliteit. Verder maakt de geringe vluchtigheid van de mono-
25 gesulfoneerde tertiair fosfinemetaalzoutliganden volgens de uitvinding (deze zouten zijn nagenoeg niet-vluchtig, d.w.z. dat zij normaliter ontleden voordat zij kunnen worden vervluchtigd) deze liganden bijzonder geschikt om verlies van ligande en/of katalysator tot een minimum te beperken, welk verlies kan optreden tijdens de afscheiding van aldehyde-
30 produkt (via destillatie) van aldehyden met geringe vluchtigheid, afgeleid van hoogmoleculaire olefinen (bijvoorbeeld met 6 - 20 koolstofatomen), wanneer de conventionele fosforliganden met grotere vluchtigheid worden toegepast. Bovendien worden dankzij de ontdekking van een geschikte ligande, zoals de mono-gesulfoneerde tertiair fosfinemetaalzoutliganden volgens de uitvinding, die gebruikt kunnen worden voor het
35 verschaffen van een metaal-fosforkatalysatorcomplex voor de hydroformyle-

ring van zowel laagmoleculaire als hoogmoleculaire olefinen, problemen met de opslag van ligande en/of katalysator tot een minimum beperkt, en kan zelfs worden afgezien van wisseling van liganden en/of katalysator, wanneer men van een commercieel proces voor de bereiding van laagmoleculaire aldehyden uit laagmoleculaire olefinen (bijvoorbeeld met 2 - 5 koolstofatomen) wenst over te schakelen op de bereiding van hoogmoleculaire aldehyden uit hoogmoleculaire olefinen (bijvoorbeeld met 6 - 20 koolstofatomen). Verder kan de niet-waterige hydroformyleringswerkwijze volgens de uitvinding gemakkelijk worden ingepast in bestaande apparatuur voor de niet-waterige hydroformylering, zonder dat grote veranderingen nodig zijn. Verder werd verrassenderwijze waargenomen dat de produktverhouding van lineaire tot isomere vertakte aldehyden bij de werkwijze volgens de uitvinding binnen ruime grenzen kan worden gevarieerd en beheerst door eenvoudige variatie van het metaal van de kationgroep van de liganden.

De uitvinding wordt nader toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden, die niet beperkend mogen worden opgevat. Alle delen, percentages en verhoudingen hebben betrekking op het gewicht, tenzij anders wordt vermeld.

Voorzover Texanol in de voorbeelden wordt toegepast, is dat alleen als een geschikt verdunningsmiddel om het effect te tonen van de geringe concentraties van de toegevoegde organische solubiliseringsmiddelen in de hydroformyleringsreactiemedia en als een geschikt medium voor de bepaling van de reactiesnelheid en de isomeerproduktverhouding in kortdurende reacties. Texanol werd tevens als verdunningsmiddel en medium gekozen omdat het een trimeer van isobutyraldehyde is en daardoor kan dienen als model voor hogerkokende aldehydecondensatieprodukten, die gevormd worden tijdens een langdurig hydroformyleringsproces met recirculatie. Verrassenderwijze werd gevonden dat Texanol ook gebruikt kan worden als organisch oplosmiddel voor de mono-gesulfoneerde trifylfosfine-lithiumzouten van de voorbeelden I en III en de mono-gesulfoneerde cyclohexyl-bevattende fosfinenatriumzouten van de voorbeelden II en XII.

Voorbeeld I

Een reeks van verschillende rhodiumkatalysatorcomplex-precursoroplossingen, in wezen bestaande uit het gesolubiliseerde reac-

6762752

tieprodukt van rhodium-dicarbonylacetylacetonat en diverse mono-gesulfo-
neerde trifenyfosfinemetaalzoutliganden werden als volgt bereid en toe-
gepast voor de hydroformylering van propeen tot C_4 aldehyden.

Rhodiumdicarbonylacetylacetonat werd bij omgevings-
5 temperatuur gemengd met diverse mono-gesulfoneerde trifenyfosfinemetaal-
zoutliganden met formule 57, waarin M een metaal zoals vermeld in ta-
bel A voorstelt en n een geheel getal is, overeenkomend met de positieve
valentie van het gebruikte metaal, en Texanol en variërende hoeveelheden
Carbowax PEG-600 als solubiliserend middel ter vorming van de diver-
10 se rhodiumkatalysator-precursoroplossingen, die de in tabel A genoemde
hoeveelheden rhodium en ligande bevatten.

Elke aldus bereide precursoroplossing werd gebruikt
voor de hydroformylering van propeen in een magnetisch geroerde roest-
vrijstalen autoclaaf met een capaciteit van 100 ml, die verbonden was
15 met een gasverdeelleiding voor de toevoering van gasen onder de gewenste
partiële drukken. De autoclaaf was uitgerust met een drukcalibrator voor
meting van de reactiedruk met een nauwkeurigheid van $\pm 0,0007 \text{ kg/cm}^2$ en
een platina-weerstandsthermometer voor meting van de temperatuur van de
reactoroplossing met een nauwkeurigheid van $\pm 0,10^\circ\text{C}$. De reactor werd
20 uitwendig verhit door twee verhittingsbanden van 300 W. De temperatuur
van de reactoroplossing werd geregeld door een platina-weerstandssensor,
verbonden met een externe proportionele temperatuurregelaar voor beheer-
sing van de temperatuur van de uitwendige bandverhitters.

In elke niet-waterige hydroformyleringsreactie werd
25 ongeveer 15 ml (ongeveer 14 g) van de precursoroplossing onder stikstof
in de autoclaaf geladen en verhit tot de reactietemperatuur (zoals
vermeld in tabel A). Vervolgens werd de druk in de reactor afgelaten
tot een overdruk van $0,35 \text{ kg/cm}^2$, waarna een voorgemengd gasmengsel van
koolmonoxyde : waterstof : propeen 1 : 1 : 1 via de gasverdeelleiding
30 (met de in tabel A vermelde partiële drukken) in de reactor werd toege-
voerd en het propeen aldus werd gehydroformyleerd.

De hydroformyleringsreactiesnelheid in g/mol gevormde
 C_4 aldehyden per l per uur werd bepaald uit achtereenvolgende drukver-
lagingen van $0,35 \text{ kg/cm}^2$ in de reactor binnen de nominale werkdruk in de
35 reactor, terwijl de molverhouding van lineair (n-butyraldehyde) tot ver-
takt (2-methylpropionaldehyde) produkt gaschromatografisch werd gemeten.
De resultaten zijn vermeld in tabel A.

. 87 02752

T A B E L A

Proef	Ligande	Texanol/ Carbowax PEG600 (gew.verh.)	Gew.% Carbowax PEG-600	Reactie- snelheid mol/l/uur	Molverh. lineair/ vertakt alde- hyde
5	1 Li^+	100:0 ^d	0	0,35 ^a	6,3
	2 Na^+	10:1	8,5	0,28 ^{b,c}	6,4
	3 K^+	9:1	8,7	0,87 ^a	5,1
	4 Rb^+	8:1	10,0	0,70 ^a	5,6
	5 Cs^+	7:1	10,85	afnemende snelheid a,e	
10	6 Ca^{++}	20:1	4,3	0,51 ^a	4,7
	7 Ba^{++}	7:1	10,9	1,43 ^a	4,1
	8 Sr^{++}	18:1	4,45	geen snelheid ^{a,e}	-

- 15 a. Omstandigheden: 200 dpm Rh; ca. 120 molequivalent ligande per mol rhodium; 100°C; 6,3 kg/cm² 1:1:1 H₂:CO:C₃H₆.
- b. Omstandigheden: 200 dpm Rh; ca. 120 molequivalent ligande per mol rhodium; 100°C; 4,2 kg/cm² 1:1:1 H₂:CO:C₃H₆.
- c. Gemiddelde van twee proeven.
- d. 100% Texanol
- 20 e. Resultaat waarschijnlijk veroorzaakt door onzuivere ligande.

Voorbeeld II

Dezelfde procedure en omstandigheden als in voorbeeld I voor de bereiding van een rhodiumkatalysator-precursoroplossing onder toepassing van rhodiumdicarbonylacetylacetonat, Texanol en mono-

25 gesulfoneerd tertiair fosfinemetaalzout en de hydroformylering van propen werden herhaald onder toepassing van de precursoroplossingen en de hydroformyleringsreactieomstandigheden, zoals vermeld in tabel B.

De mono-gesulfoneerde tertiair fosfinemetaalzoutligande, die in proef 1 werd gebruikt, was een mono-gesulfoneerde cyclohexyldifenylfosfine-

30 natriumzoutligande (CHDPPMS-Na) met formule 62, terwijl de in proef 2 gebruikte ligande een mono-gesulfoneerde dicyclohexylfenylfosfine-

natriumzoutligande (DCHPPMS-Na) met formule 63 was. De hydroformylerings-

reactiesnelheid in termen van g/mol gevormde C₄ aldehyden per l per uur en de molverhouding van lineair (n-butylaldehyde) tot vertakt (2-methyl-

35 propionaldehyde) produkt werden op de in voorbeeld I beschreven wijze bepaald. De resultaten zijn vermeld in tabel B.

8712752

T A B E L B

Proef	Ligande	Reactiesnelheid mol/l/uur	Molverhouding lineair/vertakt aldehyde
1	CHDPPMS-Na	0,32	1,6
5 2	DCHPPMS-Na	0,78	1,2

Reactieomstandigheden: 100°C; 240 dpm rhodium; ca. 14 molequivalent
ligande per mol rhodium (0,9 gew.% ligande); 6,3
kg/cm² 1:1:1 H₂:CO:C₃H₆.

Voorbeeld III

10 Continue hydroformylering van buteen-1 onder toepassing
van een mono-gesulfoneerde trifenylfosfinemetaalzoutligande werd als
volgt uitgevoerd.

De niet-waterige hydroformylering werd uitgevoerd in
een glazen reactor in een continue enkele doorgang van buteen-1. De
15 reactor bestond uit een in een oliebad gedompelde drukfles van 90 cm³
met een glazen front voor inspectie. Ongeveer 20 ml van een vers berei-
de oplossing van rhodiumkatalysator-precursor werd met een injectie-
naald in de reactor gebracht, nadat het systeem met stikstof was ge-
spoeld. De precursoroplossing bevatte ongeveer 200 dpm rhodium, geïntro-
20 duceerd als rhodiumdicarbonylacetylacetonat, ongeveer 118 molequivalent
van een mono-gesulfoneerde trifenylfosfinelithiumzoutligande met formule
2 per mol rhodium en Texanol. Na sluiting van de reactor werd het
systeem andermaal met stikstof gespoeld en werd het oliebad verhit ter
verschaffing van de gewenste hydroformyleringsreactietemperatuur. De
25 hydroformyleringsreactie werd uitgevoerd bij een totale gasdruk van onge-
veer 11,2 kg/cm² overdruk, de in tabel C vermelde partiële drukken
van waterstof, koolmonoxyde en buteen-1, de rest bestaande uit stikstof
en aldehydeprodukt.

De toevoergasstromen (koolmonoxyde, waterstof, buteen-1
30 en stikstof) werden individueel geregeld met massastroommeters en de
toevoergassen werden via microporeuze roestvrijstalen sproeiers in de-
precursoroplossing gedispergeerd. De reactietemperaturen zijn vermeld
in tabel C. Het onomgezette gedeelte van de toevoergassen werd uitge-
stript met de produkt C₅ aldehyden en het afvoergas werd over 12 dagen
35 continu bedrijf geanalyseerd. De benaderde dagelijkse gemiddelde reac-

67 02752

tiesnelheden, uitgedrukt in g/mol produkt C_5 aldehyden per l per uur, en de produktverhouding van lineair (n-valeraldehyde) tot vertakt (2-methylbutyraldehyde) produkt zijn vermeld in tabel C.

T A B E L C
Proefresultaten - dagelijkse gemiddelden

5	Dagen in be- drijf	Temp. °C	Rhodium [*] dpm	Ligande [*] gew. %	Partiële drukken (kg/cm ²)			Reactie- snelheid mol/l/ uur	Molverh. lineair/ vertakt aldehyde
					CO	H ₂	C ₄ H ₈		
	0,8	101	198	7,9	1,26	2,96	1,33	1,02	30,34
	4,0	101	258	10,3	1,19	3,64	3,43	1,25	11,20
10	4,8	101	249	9,9	1,19	3,64	3,50	1,19	-
	6,0	101	242	9,7	1,19	3,64	3,50	1,27	2,98
	6,9	101	244	9,8	1,33	3,50	2,87	1,28	31,75
	8,0	102	250	10,0	1,26	3,92	2,66	1,28	40,30
	9,0	102	252	10,1	1,26	3,99	2,66	1,30	28,90
15	10,0	102	249	10,0	1,26	3,99	2,66	1,27	29,63
	10,7	102	247	9,9	1,26	3,99	2,66	1,27	37,18
	11,6	103	245	9,8	1,26	3,99	2,66	2,21	30,18

* Veranderende waarden weerspiegelen verandering in dagelijks vloeistof-niveau in de reactor.

20 Voorbeeld IV

Buteen-1 werd op dezelfde wijze als in voorbeeld III continu gehydroformyleerd onder toepassing van een katalysator-precursoroplossing, die ongeveer 200 dpm rhodium, geïntroduceerd als rhodiumdicarbonylacetatylacetaat, een mengsel van Texanol en Carbowax PEG-600 in een gewichts-
25 verhouding van ongeveer 10 : 1 (ongeveer 8,5 gew.%) als solubiliseringsmiddel en ongeveer 118 molequivalent van een mono-gesulfoneerde trifenylfosfine-natriumzoutligande met formule 3 per mol rhodium, en onder de in tabel D vermelde reactieomstandigheden.

De katalysatorcompositie en de dagelijkse gemiddelde
30 reactiesnelheden in termen van g/mol gevormde C_5 aldehyden per l per uur, alsmede de verhouding van lineair (n-valeraldehyde) tot vertakt (2-methylbutyraldehyde) produkt zijn vermeld in tabel D.

T A B E L D

Proefresultaten - dagelijkse gemiddelden									
Dagen in be- drijf	Temp. °C	Rhodium [*] dpm	Ligande [*] gew.%	Partiële drukken (kg/cm ²)			Reactie- snelheid gmol/l/ uur	Molverh. lineair/ vertakt aldehyde	
				CO	H ₂	C ₄ H ₈			
5									
	0,9	102	197	5,9	3,57	4,13	1,40	1,68	7,68
	2,0	101	206	6,2	3,57	3,29	1,54	1,81	9,21
	3,0	101	220	6,6	1,40	3,71	1,68	1,60	21,08
	4,0	101	226	6,8	1,40	2,10	2,73	2,50	19,83
10	5,9	101	224	6,7	1,05	4,41	2,17	2,06	22,82
	5,6	101	223	6,7	1,05	4,48	2,17	2,05	23,74

* Veranderende waarden weerspiegelen verandering in dagelijks vloeistof-niveau in de reactor.

Voorbeeld V

15 Buteen-1 werd op dezelfde wijze als in voorbeeld III
continu gehydroformyleerd onder toepassing van een katalysator-precursor-
oplossing, bevattende ongeveer 200 dpm rhodium als rhodiumdicarbonyl-
acetylacetaat, een mengsel van Texanol en Carbowax PEG-600 in een ge-
wichtsverhouding van ongeveer 20 : 1 (ongeveer 4,3 gew.%) als solubilise-
20 rend middel en ongeveer 118 molequivalent van een mono-gesulfoneerde
trifenyfosfine-calciumzoutligande met formule 8 per mol rhodium, en
onder de in tabel E vermelde reactieomstandigheden.

De katalysatorcompositie en de dagelijkse gemiddelde
reactiesnelheden in termen van gmol produkt C₅ aldehyden per 1 per uur,
25 alsmede de verhouding van lineair (n-valeraldehyde) tot vertakt (2-
methylbutyraldehyde) produkt zijn vermeld in tabel E.

T A B E L E

Proefresultaten - dagelijkse gemiddelden

	Dagen in be- drijf	Temp. °C	Rhodium [*] dpm	Ligande [*] gew. %	Partiële drukken (kg/cm ²)			Reactie- snelheid gmol/l/ uur	Molverh. lineair/ vertakt aldehyde
					CO	H ₂	C ₄ H ₈		
5	0,9	101	179	3,9	1,40	4,13	1,40	1,27	12,84
	1,7	101	178	3,9	1,33	3,85	1,26	1,38	14,44
	5,0	101	213	4,7	1,12	3,29	2,52	1,62	13,06
	5,9	101	222	4,9	1,19	3,57	2,03	1,64	17,67
10	7,0	101	220	4,8	0,91	3,01	3,50	1,85	20,95
	8,0	101	235	5,2	1,19	2,87	2,52	2,09	18,76
	9,0	102	245	5,4	1,19	2,52	3,64	2,19	18,38
	10,0	102	261	5,7	1,26	2,10	3,92	1,40	20,52
	11,9	102	287	6,3	1,19	2,03	4,13	1,62	21,86
15	11,8	102	317	7,0	1,19	2,03	4,41	1,51	18,90
	12,6	103	128	7,2	1,26	2,03	4,27	1,83	28,03

* Veranderende waarden weerspiegelen verandering in dagelijks vloeistof-niveau in de reactor.

Voorbeeld VI

20 Octeen-1 werd gedurende 6 dagen als volgt gehydrofor-
myleerd onder continue katalysatorvloeistofrecirculatie.

Het gebruikte reactorsysteem met vloeistofrecirculatie
bevatte twee in serie verbonden roestvrijstalen reactors van 2,8 l,
elk bevattende een verticaal gemonteerde roerder en een cirkelvormige
25 buisvormige sproeier nabij de bodem van de reactor voor de toevoer van
gas. De sproeier bevatte een aantal openingen van voldoende grootte ter
verschaffing van de gewenste gasstroom in de vloeistofmassa. Reactor 1
bevatte een met siliconenolie gevulde mantel als middel om de reactor-
inhoud op de reactietemperatuur te brengen, terwijl de reactieoplossing
30 in reactor 2 door een elektrische verhitter werd verhit. Beide reactors
bevatten inwendige koelslangen voor regeling van de reactietemperatuur.
Reactors 1 en 2 waren door een leiding verbonden om eventuele onomgezette
gassen uit reactor 1 over te brengen naar reactor 2 en waren verder
zodanig via een leiding verbonden, dat een gedeelte van de aldehyde-
35 produkt en katalysator bevattende vloeibare reactieoplossing uit reactor 1

. 0702752

kon worden overgepompt naar reactor 2, waarin het onomgezet olefine uit reactor 1 verder werd gehydroformyleerd in reactor 2.

Elke reactor bevatte tevens een pneumatische vloeistof-niveauregelaar voor automatische regeling van de vloeistofniveaus in de
 5 reactors. Reactor 1 bevatte verder een leiding voor de toevoer van het vloeibare olefine via een doseerpomp en een leiding voor toevoer van synthesesgas via de sproeier, terwijl suppletiegas aan reactor 2 werd toegevoerd via dezelfde transportleiding, waardoor het onomgezet synthesesgas uit reactor 1 werd getransporteerd. Reactor 2 bevatte ook
 10 een afblaasleiding voor verwijdering van de onomgezette gassen. De leiding vanaf de bodem van reactor 2 was verbonden met de top van een verdamper, zodanig dat een gedeelte van de vloeibare reactieoplossing uit reactor 2 naar de verdamper kon worden gepompt. De verdamper werd met behulp van een vacuumpomp op verlaagde druk gehouden. Verdamppt aldehyde
 15 werd in het gas-vloeistofseparatorgedeelte van de verdamper gescheiden van de niet-vervluchtigde componenten van de vloeibare reactieoplossing. De achterblijvende, niet-vervluchtigde katalysator bevattende vloeibare reactieoplossing werd via een recirculatieleiding naar reactor 1 teruggepompt. De recirculatieleiding bevatte eveneens een pneumatische vloeistofniveauregelaar. Het verdampte aldehydprodukt werd naar een met water gekoelde condensor gevoerd, gecondenseerd en in een produktontvanger verzameld.

De hydroformyleringsreactie werd uitgevoerd door toevoer in reactor 1 van ongeveer 1,00 l (893 g) van een katalysator-precursoroplossing van rhodiumdicarbonylacetylacetonaat (ongeveer 600 dpm rhodium), ongeveer 16 gew.% 3-(difenylfosfino)benzeensulfonzuurnatriumzoutligande met formule 3 (ongeveer 80 molequivalent ligande per mol rhodium) en als het solubiliseringsmiddel ongeveer 10 gew.% methanol, ongeveer 30 gew.% van een mengsel van TERGITOL 24-L-75N en CARBOWAX
 30 TPEG 990 in een gewichtsverhouding van 4 : 1 en ongeveer 45 gew.% C₉ aldehyde. Ongeveer 1,00 l (897 g) van dezelfde katalysator-precursoroplossing werd toegevoerd in reactor 2. Het reactorsysteem werd met stikstof gespoeld ter verwijdering van eventueel aanwezige zuurstof en de reactors werden verhit tot hun reactietemperaturen, zoals vermeld in tabel F.
 35 Via de sproeier in de bodem van reactor 1 werden gedoseerde stromen van gezuiverde waterstof en koolmonoxyde toegevoerd en de reactordruk werd

. 07 02752

verhoogd tot de in tabel F vermelde werkdruk. Toen het vloeistofniveau in reactor 1 begon te stijgen als gevolg van het pompen van vloeibaar octaan-1 en de omzetting daarvan in vloeibaar aldehydeprodukt, werd een gedeelte van de vloeibare reactieoplossing van reactor 1 via een leiding naar de top van reactor 2 gepompt in voldoende hoeveelheid voor handhaving van een constant vloeistofniveau in reactor 1. De druk van reactor 2 steeg tot de in tabel F vermelde werkdruk. Afblaasgas uit reactor 2 werd geanalyseerd en gemeten. Aan reactor 2 werd een gedoseerde stroom suppletiegas (CO en H₂) toegevoerd ter handhaving van hun gewenste partiële drukken in reactor 2. Tijdens de gehele hydroformylering werden de werkdrukken en reactietemperaturen gehandhaafd. Toen het vloeistofniveau in reactor 2 begon te stijgen als gevolg van het overpompen vanuit reactor 1 en de vorming van vloeibaar aldehydeprodukt, werd een gedeelte van de vloeibare reactieoplossing naar de verdamper/separator gepompt in voldoende hoeveelheid voor handhaving van een constant vloeistofniveau in reactor 2. Het ruwe aldehydeprodukt werd bij 155°C en ongeveer 40 mm kwikdruk afgescheiden uit de vloeibare reactieoplossing, gecondenseerd en in een produktontvanger verzameld. De achterblijvende, niet-vervluchtigde katalysator bevattende vloeibare reactieoplossing werd naar reactor 1 gerecirculeerd. Het in de oorspronkelijke katalysatorcompositie aanwezige methanol werd aangevuld door continue toevoeging van methanol aan reactor 1 met behulp van een Milton-Roy minipomp. Tijdens de laatste twee dagen van de proef werd isopropanol toegevoegd in plaats van methanol. Het methanol en in mindere mate het isopropanol reageerden gedeeltelijk met de nonanal-produkten onder vorming van respectievelijk de dimethyl- en diisopropylacetalen. Deze bijprodukten werden continu met de hoofdreactieprodukten verwijderd door verdamping.

De hydroformylering van het octeen-1 werd continu gedurende zes dagen uitgevoerd.

De hydroformyleringsreactieomstandigheden en de reactiesnelheden in termen van gmol produkt C₉ aldehyden per l per uur, alsmede de verhouding van lineair (nonanal) tot vertakt (2-methyloctanal) produkt zijn vermeld in tabel F.

T A B E L F

<u>Dagen in bedrijf</u>		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>6</u>
<u>Octeen-1 toevoer, mol%</u>					
	Octeen-1	98,28	98,28	98,28	98,28
	Octeen-2	1,54	1,54	1,54	1,54
5	Octaan	0,17	0,17	0,17	0,17
<u>Reactor 1</u>					
	Temperatuur	80,1	80,0	80,1	80,0
	Druk, kg/cm ²	4,56	4,56	4,56	4,53
	H ₂ , kg/cm ²	3,33	3,98	3,96	3,55
10	CO, kg/cm ²	1,19	0,55	0,57	0,71
	Octeen-1, mol%	24,4	22,3	22,8	20,2
	Octeen-2, mol%	5,2	5,4	5,4	4,6
<u>Reactor 2</u>					
	Temperatuur	85,8	85,6	85,7	85,0
15	Druk, kg/cm ²	3,62	3,55	3,62	3,55
	H ₂ , kg/cm ²	0,69	0,15	0,46	0,58
	Octeen-1, mol%	10,8	8,6	7,0	5,3
	Octeen-2, mol%	5,4	7,2	6,2	5,6
<u>Resultaten</u>					
20	C ₉ aldehyden	1,02	0,84	0,81	1,02
	gmol/l/uur				
	molverhouding lineair/				
	vertakt aldehyde	14,0	27,2	24,7	22,5

Dagelijkse analyse door High Performance Liquid Chroma-
 25 tography van de hydroformyleringsreactiemedia in beide reactors toonde
 geen significante verandering in de ligandeconcentratie van de media
 tijdens de zes bedrijfsdagen.

Voorbeeld VII

Buteen-1 werd op dezelfde wijze als in voorbeeld III
 30 continu gehydroformyleerd onder toepassing van een katalysator-precursor-
 oplossing, bevattende ongeveer 200 dpm rhodium als rhodium-dicarbonyl-
 acetylacetaat, een mengsel van Texanol en Carbowax PEG-600 in een ge-

wichtsverhouding van ongeveer 7 : 1 (ongeveer 10,9 gew.%) als solubiliserend middel, en ongeveer 118 molequivalent mono-gesulfoneerde trifenylfosfine-bariumzoutligande met formule 7 per mol rhodium, en onder de in tabel G vermelde reactieomstandigheden.

- 5 De samenstelling van de katalysator en de gemiddelde dagelijkse reactiesnelheden in termen van gmol produkt C₅ aldehyden per 1 per uur, alsmede de verhouding van lineair (n-valeraldehyde) tot vertakt (2-methylbutyraldehyde) produkt zijn vermeld in tabel G.

T A B E L G

10	Bedrijfs- dagen	Temp. °C	Rhodium* dpm	Ligande* gew.%	Partiële drukken (kg/cm ²)			Reactie- snelheid gmol/1/ uur	Molverh. lineair/ vertakt aldehyde
					CO	H ₂	C ₄ H ₈		
	1,0	101	186	5,1	1,26	4,90	0,77	2,07	6,91
	1,8	101	183	5,0	1,12	4,34	0,98	2,10	7,10
15	5,0	101	183	5,0	0,84	4,62	1,33	2,51	7,12
	5,9	101	203	5,6	0,91	4,62	1,40	2,52	7,03
	6,9	101	195	5,4	0,98	4,34	1,54	2,71	6,32
	7,9	101	187	5,1	1,12	3,85	1,68	2,71	6,16
	9,0	102	200	5,5	1,26	4,20	1,61	2,73	6,01
20	7,0	102	207	5,7	1,26	4,34	1,54	2,60	6,02
	11,0	102	220	6,1	1,33	4,41	1,47	2,46	6,20
	11,7	102	234	6,4	1,40	4,41	1,47	2,37	6,14
	12,6	103	240	6,6	1,40	4,41	1,54	2,30	5,85

- 25 * Veranderen waarden weerspiegelen verandering in het dagelijkse vloeistofniveau in de reactor.

Voorbeeld VIII

- 30 Propeen werd op dezelfde wijze als in voorbeeld III continu gehydroformyleerd onder toepassing van een katalysator-precursoroplossing, bevattende ongeveer 200 dpm rhodium als rhodium-dicarbonylacetylacetonat, een mengsel van Texanol en Carbowax PEG-600 in een gewichtsverhouding van ongeveer 8 : 1 (ongeveer 10,0 gew.%) als solubiliserend middel en ongeveer 118 molequivalent mono-gesulfoneerde trifenylfosfine-rubidiumzoutligande met formule 5 per mol rhodium, en onder de in tabel H vermelde reactieomstandigheden.

- 35 De katalysatorsamenstelling en de dagelijkse gemiddelde reac-

. 0162752

tiesnelheden in termen van gmol produkt C_4 aldehyden per 1 per uur, alsmede de verhouding van lineair (n-butyraldehyde) tot vertakt (2-methylpropionaldehyde) produkt zijn vermeld in tabel H.

T A B E L H

5	Dagen in be- drijf	Temp. °C	Rhodium [*] dpm	Ligande [*] gew. %	Partiële drukken (kg/cm^2)			Reactie- snelheid gmol/l/ uur	Molverh. lineair/ vertakt aldehyde
					CO	H_2	C_3H_6		
	1,0	99	244	7,3	2,31	3,71	1,19	1,01	5,15
	2,0	106	272	8,2	1,96	3,78	1,26	1,24	6,19
10	3,0	102	182	5,5	1,61	3,85	1,33	0,68	5,86
	4,0	102	189	5,7	1,61	3,85	1,33	0,58	6,04
	4,9	104	202	6,1	1,61	3,85	1,33	0,58	6,12
	5,8	103	216	6,5	1,61	3,85	1,40	0,58	6,45
	6,7	98	222	6,7	1,68	3,92	1,40	0,41	6,60

15 ^{*} Veranderende waarden weerspiegelen verandering in dagelijks vloeistof-niveau in de reactor.

Voorbeeld IX

De oplosbaarheden van diverse mono-gesulfoneerde trifenylfosfine-metaalzoutliganden met formule 57, waarin M een metaal als vermeld in
20 tabel I voorstelt en n een geheel getal is, dat overeenkomt met de positi-
tieve valentie van het gebruikte metaal, werden gemeten in verschillende
aldehyden door toevoeging van porties van de diverse vaste metaalzout-
liganden aan de diverse goed geroerde aldehyden, die op een constante
temperatuur werden gehouden, totdat een verzadigde oplossing was verkre-
25 gen. De resultaten van zulke proeven zijn vermeld in tabel I.

T A B E L I

Oplosbaarheid van metaalzout (gew.%)

Aldehyde	Temp. °C	M			
		Li^+	Na^+	Rb^+	Ba^{++}
Propionaldehyde	35	8,8	16,3	6,6	0,5
30 Butyraldehyde	60	0,5	10,0	1,4	0,6
Valeraldehyde	80	< 0,5	5,3	3,3	0,1
Heptanal	80	< 0,7	0,4	3,8	0,2
Nonanal	80	< 0,5	0,5	0,9	0,2
Tridecanal	80	< 0,5	0,5	0,5	0,3

6702752

Voorbeeld X

De oplosbaarheid van diverse mono-gesulfoneerde trifenylfosfinemetaalzoutliganden met formule 57, waarin M een metaal als vermeld in tabel J voorstelt en n een geheel getal is, dat overeenkomt met de positieve valentie van het gebruikte metaal, werd gemeten in nonanal in tegenwoordigheid van een toegevoegd solubiliserend middel, bestaande uit 1,5 g van een mengsel van Carbowax TPEG-900 en Tergitol NP-9 in een gewichtsverhouding van 1 : 4. De solubilisering werd bepaald door meting van de oplosbaarheid van variërende hoeveelheden van zoutliganden in het solubiliserende mengsel bij 100°C, waarna 3 g nonanal werd toegevoegd en werd waargenomen of bij omgevingstemperatuur een homogene oplossing werd gehandhaafd. De berekende oplosbaarheden in gew.% voor de diverse liganden zijn vermeld in tabel J.

T A B E L J

	Metaalzout M =	Gew.% oplosbaarheid, 25°C
15	Li ⁺	12
	Na ⁺	25
	Rb ⁺	25
	Cs ⁺	>10
20	Ca ⁺⁺	18
	Ba ⁺⁺	33

Voorbeeld XI

Dezelfde procedure en omstandigheden als in voorbeeld I voor de bereiding van diverse rhodium-katalysator-precursoroplossingen onder toepassing van rhodium-dicarbonylacetylacetonaat, een mono-gesulfoneerde trifenylfosfine-natriumzoutligande met formule 3 en een mengsel met een gewichtsverhouding van ongeveer 3,5 : 1 van Texanol en ongeveer 20 gew.% van een toegevoegd solubiliseringsmiddel of mengsel van solubiliseringsmiddelen, zoals vermeld in tabel K (waarin ook de gewichtsverhoudingen van de mengsels van solubiliserende middelen worden genoemd), waarna de hydroformylering van propeen werd herhaald onder toepassing van de diverse rhodiumkatalysator-precursoroplossingen en hydroformyleringsreactieomstandigheden, zoals vermeld in tabel K. De reactiesnelheid in termen van gmol produkt C₄ aldehyden per 1 per uur, alsmede de molverhouding van lineair (n-butyraldehyde) tot vertakt (2-methylpropionaldehyde)

. 67 02752

produkt werden op de in voorbeeld I beschreven wijze bepaald. De resultaten zijn vermeld in tabel K.

T A B E L K

Proef	Toegevoegd solubiliseringsmiddel	Reactiesnelheid gmol/l/uur	Molverh. lineair/ vertakt aldehyde
5			
1	Tergitol NP-9	0,67	5,1
2	Tergitol 15-S-7	0,49	4,7
3	Tergitol 24-L-75N/Niax	0,54	5,3
10	PPG 1025 (4:1)		
4	Tergitol NP-4/Carbowax TPEG 990 (4:1)	0,59	6,0
5	Tergitol 15-S-3/Carbowax PEG 600/dimethylsulfoxyde (4:1:1)	0,25	5,6
15			
6	Tergitol 15-S-7/Carbowax TPEG 990/N-methylpyrrolidon (4:1:1)	0,75	5,0

Reactieomstandigheden: 100°C; 200 dpm
rhodium; ca. 120 molequivalent ligande
per mol rhodium (8,3 gew.% ligande);
6,3 kg/cm² 1:1:1 H₂:CO:C₃H₆.

Voorbeeld XII

Buteen-1 werd op dezelfde wijze als in voorbeeld III
continu gehydroformyleerd onder toepassing van een katalysator-precursor-
oplossing, bevattende ongeveer 200 dpm rhodium als rhodium-dicarbonyl-
acetylacetonaat, Texanol en ongeveer 14 molequivalent mono-gesulfoneerd
dicyclohexylfenylfosfine-natriumzoutligande met formule 12 per mol rho-
dium onder de in tabel L vermelde reactieomstandigheden. De katalysator-
samenstelling en de dagelijkse gemiddelde reactiesnelheden in termen van
gmol produkt C₅ aldehyde per 1 per uur, alsmede de verhouding van line-
air (n-valeraldehyde) tot vertakt (2-methylbutyraldehyde) produkt zijn
vermeld in tabel K.

T A B E L K

Proefresultaten - dagelijkse gemiddelden

	Dagen in be- drijf	Temp. °C	Rhodium* dpm	Ligande* gew. %	Partiële drukken (kg/cm ²)			Reactie- snelheid gmol/l/ uur	Molverh. lineair/ vertakt aldehyde
					CO	H ₂	C ₄ H ₈		
5	0,8	80	172	0,8	2,80	2,73	0,21	0,86	1,86
	1,9	80	168	0,8	2,66	2,87	0,28	1,02	1,88
	2,8	80	182	0,8	2,73	2,87	0,21	0,87	1,99
	3,9	80	186	0,8	2,66	2,94	0,28	0,85	1,84
10	5,0	80	191	0,9	2,66	2,94	0,28	0,88	1,83
	5,8	80	195	0,9	2,66	2,94	0,35	0,86	1,79
	6,8	80	200	0,9	2,66	3,01	0,28	0,80	1,95
	7,8	80	249	1,1	2,66	3,08	0,35	0,86	1,78
15	9,0	80	257	1,2	2,73	3,01	0,35	0,72	1,75
	10,0	80	272	1,2	2,94	2,66	0,42	0,94	1,79
	10,9	80	274	1,2	2,87	2,73	0,42	0,95	1,89
	11,0	80	274	1,2	2,87	2,73	0,42	0,99	1,92
	12,9	80	299	1,3	2,87	2,73	0,35	0,95	1,77

* Veranderende waarden weerspiegelegen verandering in dagelijks vloeistofniveau in de reactor.

Voorbeeld XIII

Dezelfde procedure en omstandigheden als in voorbeeld II voor de bereiding van een rhodiumkatalysator-precursoroplossing onder toepassing van rhodium-dicarbonylacetylacetonat, een mengsel van Texanol en Carbowax TPEG-990 in een gewichtsverhouding van ongeveer 9 : 1 (ongeveer 10,0 gew.%) als solubiliseringsmiddel en mono-gesulfoneerde trifenylfosfine-natriumzoutligande met formule 3 en de hydroformylering van dodeceen-1 werd herhaald onder toepassing van de diverse rhodium-complekxkatalysator-precursoroplossingen en diverse hydroformyleringsreactieomstandigheden, zoals vermeld in tabel M. De reactiesnelheid in termen van gmol produkt C₁₃ aldehyden per l per uur en de molverhouding van lineair (n-tridecanal) tot vertakt (2-methyldodecanal) produkt werden bepaald op de in voorbeeld I beschreven wijze en de resultaten zijn vermeld in tabel M.

. 8702752

T A B E L M

Proef	Rh	Temp. °C	Molverh. ligande/ rhodium	Partiële H ₂ kg/ cm ²	drukken CO kg/ cm ²	Dode- ceen-1 ml	Reactie- snelheid gmol/l/ uur	Molverh. lineair/ vertakt aldehyde	
5	1	25	100	10	1,40	2,80	5,0	1,37	3,4
	2	200	120	200	1,40	2,80	5,0	1,24	9,56
	3	500	70	50	1,40	2,80	5,0	0,51	5,5
	4	200	100	100	0,70	2,80	5,0	1,13	16,9
	5	200	100	100	7,00	2,80	5,0	1,41	4,1

10 Voorbeeld XIV

Dezelfde procedure en omstandigheden als in voorbeeld I voor de bereiding van diverse rhodiumkatalysator-precursoroplossingen onder toepassing van rhodium-dicarbonylacetylacetonaat, een mengsel van Texanol en Carbowax TPEG-990 in een gewichtsverhouding van ongeveer 3 : 1 (ongeveer 25 gew.%) als solubiliseringsmiddel en mono-gesulfoneerde tri-fenylfosfine-natriumzoutligande met formule 3 en de hydroformylering van een olefine werd herhaald onder toepassing van de in tabel N vermelde diverse rhodiumkatalysator-precursoroplossingen, α -olefinen en reactie-omstandigheden. De reactiesnelheden in termen van gmol produktaldehyden per l per uur en de molverhouding van lineair aldehyde tot vertakt aldehyde in het produkt werden op de in voorbeeld I beschreven wijze bepaald. De resultaten zijn vermeld in tabel N.

T A B E L N

Proef	α -Olefine	Reactiesnelheid gmol/l/uur	Molverhouding lineair/vertakt aldehyde
25			
	1 Propeen ^a	1,72	5,0
	2 Buteen-1 ^b	5,96	12,8
	3 Hexeen-1 ^b	5,21	13,4
	4 Octeen-1 ^b	4,17	14,8
30	5 Dodeceen-1 ^b	1,04	10,8
	6 Tetradecceen-1 ^b	0,65	12,6

^a Reactieomstandigheden: 90°C; 300 dpm rhodium; 8,7 gew.% ligande; ligande: rhodium molverhouding = 80:1; 6,3 kg/cm² 1:1:1 H₂:CO:C₃H₆

^b Reactieomstandigheden: 100°C; 300 dpm rhodium; 8,7 gew.% ligande; ligande: rhodium molverhouding = 80:1; 30 mmol olefine; 5,25 kg/cm² 4:1 H₂:CO.

Voorbeeld XV

Dezelfde procedure en omstandigheden als in voorbeeld I voor de bereiding van diverse rhodiumkatalysator-precursoroplossingen onder toepassing van rhodium-dicarbonylacetylacetonaat, een mono-gesulfoneerde trifenylfosfine-natriumzoutligande met formule 3 en diverse mengsels van Texanol en variërende hoeveelheden (ongeveer 15 gew.% in proef 1 en ongeveer 10 gew.% in proeven 2 - 5) van verschillende toegevoegde solubiliseringsmiddelen, zoals vermeld in tabel O, en de hydroformylering van octeen-1 werden herhaald onder toepassing van de diverse in tabel O vermelde rhodiumkatalysator-precursoroplossingen en de in tabel genoemde reactieomstandigheden. De reactiesnelheid in termen van gmol produkt C₉ aldehyden per 1 per uur en de molverhouding van lineair (n-nonanal) tot vertakt (2-methyloctylaldehyde) produkt werden op de in voorbeeld I beschreven wijze bepaald. De resultaten zijn vermeld in tabel O.

T A B E L O

Proef	Solubiliseringsmiddel (gew.verh.)	Reactiesnelheid gmol/1/uur	Molverhouding line- air/vertakt aldehyde
1	Texanol/dimethylsulfoxyde (5,5:1)	0,95	18,7
20 2	Texanol/benzonitrile (8:1)	0,47	26,6
3	Texanol/sulfolan (8:1)	0,98	19,1
4	Texanol/Carbowax PEG 150	1,12	17,6
25 5	Texanol/Niax PPG-1025	0,71	23,9

Reactieomstandigheden: 90°C; 200 dpm rhodium;
10 gew.% ligande; ligande: rhodium molverhouding =
137; 5 ml octeen-1; 5,25 kg/cm² 4 : 1 H₂ : CO.

Voorbeeld XVI

De oplosbaarheid van een mono-gesulfoneerde trifenylfosfine-natriumzoutligande (TPPMS-Na) met formule 3 werd gemeten in C₉ aldehyde (nonanal) in tegenwoordigheid van diverse toegevoegde solubiliseringsmiddelen en diverse mengsels van zulke middelen voor de ligande. De oplosbaarheidsmetingen werden uitgevoerd door oplossen van de vaste TPPMS-Na ligande in het solubiliseringsmiddel of mengsel daarvan bij 100°C,

61 62752

toevoeging van het nonanal en inspectie of al dan niet een homogene oplossing werd gehandhaafd bij zowel 100°C als omgevingstemperatuur. De solubiliseringmiddelen en hun mengsels werden toegepast in een gewichtsverhouding van 1 : 2 met het nonanal. De resultaten zijn vermeld in

5 tabel P.

T A B E L P

	Solubiliseringmiddel	Gew.% TPPMS-Na oplosbaarheid	
		25°C	100°C
	Tergitol NP-4	2	6
10	Tergitol NP-9	4	6
	Tergitol 15-S-3	2	8
	Tergitol 15-S-7	4	8
	Tergitol 24-L-15N	2	8
	Tergitol 24-L-50N	4	8
15	Tergitol 24-L-75N	6	8
	Tergitol 25-L-5	4	6
	Tergitol 26-L-5	2	6
	Carbowax PEG-600	>8a	>8a
	Carbowax TPEG-990	>2a	>2a
20	Niax PPG-1025	2	2
<u>Binaire systemen (gew.verhouding)</u>			
	Tergitol NP-4/Carbowax TPEG 990 (4:1)	8	10
	Tergitol 15-S-7/Carbowax TPEG 990 (3:1)	10	8
	Tergitol 24-L-75N/Carbowax TPEG 990 (4:1)	12	14
25	Tergitol NP-9/Carbowax PEG 600 (3:1)	10	>10
	Tergitol 15-S-3/Carbowax PEG 600 (4:1)	2	>10
	Tergitol 24-L-50N/Carbowax PEG 600 (4:1)	>10	>10
	Tergitol 24-L-75N/Niax PPG 1025 (2:1)	>10	>10
<u>Ternaire systemen (gew.verhouding)</u>			
30	Tergitol 24-L-75N/Carbowax TPEG 990/methanol (4:1:1)	>16	-
	Tergitol 15-S-3/Carbowax PEG 600/methanol (4:1:1)	>6	-
	Tergitol NP-9/Carbowax PEG 600/methanol (3:1:1)	>12	-

^a Er werden twee doorschijnende lagen gevormd.

050252

Voorbeeld XVII

De oplosbaarheid van een mono-gesulfoneerde trifenylfosfine-natriumzoutligande (TPPMS-Na) met formule 3 in diverse aldehyden werd bepaald door oplossen van de vaste TPPMS-Na ligande in een solubiliserend mengsel van Tergitol 24-L-75N/Carbowax TPEG-900 in een gewichtsverhouding van 4:1 bij 100°C, toevoeging van het aldehyde en inspectie of al dan niet een homogene oplossing werd gehandhaafd bij omgevingstemperatuur. Het mengsel van solubiliseringsmiddelen werd toegepast in een gewichtsverhouding met de diverse aldehyden van 1:2. De resultaten zijn vermeld in tabel Q.

T A B E L Q

<u>Aldehyde</u>	<u>Gew.% TPPMS-Na oplosbaarheid bij 25°C</u>
Butyraldehyde	>20
Valeraldehyde	>20
15 Heptanal	18
Nonanal	12
Tridecanal	8

Voorbeeld XVIII

Dezelfde procedure en omstandigheden als in voorbeeld I voor de bereiding van een rhodiumkatalysator-precursoroplossing onder toepassing van rhodiumdicarbonylacetylacetonaat, diverse mono-gesulfoneerde trifenylfosfine-metaalzoutliganden, zoals vermeld in tabel R, en een mengsel met een gewichtsverhouding van ongeveer 3,5 : 1 van heptanal en ongeveer 20 gew.% van een toegevoegd solubiliseringsmiddel of mengsel van solubiliseringsmiddelen, zoals vermeld in tabel R (waarin tevens de gewichtsverhoudingen van de mengsels van solubiliseringsmiddelen worden genoemd), en de hydroformylering van dodeceen-1 werd herhaald onder toepassing van de diverse, in tabel R genoemde rhodiumkatalysator-precursoroplossingen en hydroformyleringsreactieomstandigheden. De reactiesnelheid in termen van gmol produkt aldehyden per 1 per uur en de mol-verhouding van lineair (n-tridecanal) tot vertakt (2-methyl-dodecanal) produkt werden op de in voorbeeld I beschreven wijze bepaald. De resultaten zijn vermeld in tabel R.

. 8702752

T A B E L R

	Proef	Fosfine- ligande	Toegevoegd solubiliseringsmiddel ^e	Reactie- snelheid gmol/l/ uur	Molverh. lineair/ vertakt aldehyde
5	1.	TPPMS-Na ^a	Tergitol NP-9	0,77	14,2
	2.	idem	Carbowax PEG-600	0,72	12,0
	3.	idem	Tergitol 24-L-75N/Carbowax TPEG-990 (4:1)	0,62	13,6
	4.	idem	Tergitol 15-S-3/Niax PPG-1025/ dimethylsulfoxyde (4:1:1)	0,51	13,2
10	5.	TPPMS-Ba ^b	Carbowax PEG-600	1,22	10,0
	6.	idem	Tergitol 24-L-75N/Carbowax TPEG-990 (4:1)	0,76	10,9
	7.	idem	Tergitol 15-S-7/Carbowax TPEG-990 (3:1)	0,45	9,4
15	8.	TPPMS-Rb ^c	Carbowax PEG-600	0,69	16,3
	9.	TPPMS-Li ^d	Carbowax PEG-600	0,30	13,7

20 Reactieomstandigheden: 100°C; 200 dpm rhodium;
ongeveer 120 molequivalent ligande per mol rhodium;
4,20 kg/cm² 2:1 H₂:CO; 5 ml (3,7 g) dodeceen-1

a) TPPMS-Na = 8,3 gew.% mono-gesulfoneerd trifenylfosfine-natriumzout met formule 3.

b) TPPMS-Ba = 9,3 gew.% mono-gesulfoneerd trifenylfosfine-bariumzout met formule 7.

25 c) TPPMS-Rb = 9,7 gew.% mono-gesulfoneerd trifenylfosfine-rubidiumzout met formule 5.

d) TPPMS-Li = 7,9 gew.% mono-gesulfoneerd trifenylfosfine-lithiumzout met formule 2.

30 e) In de proeven 2, 5, 6, 8 en 9 werden twee organische vloeistoffasen in het reactiemedium waargenomen; de bovenste laag was kleurloos helder en de onderste laag was geel. Dit verschijnsel had geen nadelige invloed op de hydroformyleringsreactie.

Voorbeeld XIX

35 De katalytische activiteiten van waterige en niet-waterige oplossingen van mono-gesulfoneerde trifenylfosfine-natriumzoutligande bevattende katalysatoren voor de hydroformylering van α -olefinen met verschillende molecuulgewichten werden als volgt vergeleken.

Dezelfde procedure en omstandigheden, die in voorbeeld I werden toegepast voor de bereiding van rhodiumkatalysator-precursoroplossingen

. 0702752

onder toepassing van rhodiumdicarbonylacetylacetaat, mono-gesulfoneerd trifenyfosfine-natriumzout met formule 3, opgelost in hetzij een niet-waterig organisch solubiliseringsmiddel, hetzij water, zoals vermeld in tabel S, en hydroformylering van de diverse α -olefinen werden herhaald

5 onder toepassing van de diverse rhodiumkatalysator-precursoroplossingen en de hydroformyleringsreactieomstandigheden, zoals vermeld in tabel S. De waterige en niet-waterige hydroformyleringsreacties werden uitgevoerd onder identieke omstandigheden qua temperatuur, rhodium- en ligand-concentratie, partiële drukken van waterstof en koolmonoxyde en olefine-

10 concentratie. De reactiesnelheden in termen van μmol produktaldehyden per l per uur en de molverhouding van lineair tot vertakt aldehydeprodukt werden op de in voorbeeld I beschreven wijze bepaald. De resultaten zijn vermeld in tabel S.

T A B E L S

15	Niet-waterig hydroformylerings- reactiemedium			Waterig hydroformylerings- reactiemedium	
	Olefine	Reactie- snelheid $\mu\text{mol/l/uur}$	Lineair/ver- takt alde- hyde	Reactie- snelheid $\mu\text{mol/l/uur}$	Lineair/vertakt aldehyde
	Propeen	2,60 ^a	4,8	0,07 ^c	19,3
20	Buteen-1	6,94 ^b	5,1	0,44 ^d	37,1
	Octeen-1	2,84 ^b	5,8	0,11 ^d	40,9
	Dodeceen-	4,49 ^b	6,6	0,03 ^d	43,4
	1				

- 25 a) Reactieomstandigheden: 300 dpm rhodium; 8,7 gew.% ligande (80 mol ligande per mol rhodium); 2,6:1 (gew.:gew.) van een mengsel van Texanol en Carbowax TPEG-990 (ca. 25 gew.%) als solubiliseringsmiddel; 100°C; 6,3 kg/cm² 1:1:1 H₂:CO:propeen.
- 30 b) Reactieomstandigheden: 300 dpm rhodium; 8,7 gew.% ligande (80 mol ligande per mol rhodium); 2,6:1 (gew.:gew.) van een mengsel van Texanol en Carbowax TPEG-990 (ca. 25 gew.%) solubiliseringsmiddel; 100°C; 6,3 kg/cm² 1:1 H₂:CO; 5 ml olefine
- c) Reactieomstandigheden: 300 dpm rhodium; 8,7 gew.% ligande (80 mol ligande per mol rhodium); water als oplosmiddel; 100°C; 6,3 kg/cm² 1:1:1 H₂:CO:propeen.
- 35 d) Reactieomstandigheden: 300 dpm rhodium; 8,7 gew.% ligande (80 mol ligande per mol rhodium); water als oplosmiddel; 100°C; 6,3 kg/cm² 1:1 H₂:CO; 5 ml olefine.

07.04752

C O N C L U S I E S

=====

1. Werkwijze voor de bereiding van aldehyden door reactie van een olefinisch onverzadigde organische verbinding met koolmonoxyde en waterstof in een niet-waterig hydroformyleringsreactiemedium, bevattende de olefinisch onverzadigde organische verbinding, aldehydeprodukt, gesolubiliseerd katalysatorcomplex van groep VIII overgangsmetaal en fosforligande en gesolubiliseerde vrije fosforligande, met het kenmerk, dat als de fosforligande van het katalysatorcomplex en als vrije fosforligande een mono-gesulfoneerd tertiair fosfine-metaalzout met de op het formuleblad afgebeelde algemene formule 1 wordt gebruikt, in welke

10 formule elke groep R individueel een alkyl-, aryl-, alkaryl-, aralkyl- of cycloalkylgroep met 1 - 30 koolstofatomen en M een alkali- of aardalkali-metaal-ion voorstellen en n een waarde heeft van 1 of 2, overeenkomende met de valentie van het metaalkation M, waarbij het hydroformyleringsreactiemedium tevens tenminste een voldoende hoeveelheid van een toegevoegd organisch solubiliseringsmiddel bevat, dat in staat is het katalysatorcomplex van groep VIII overgangsmetaal en mono-gesulfoneerde tertiair fosfinemetaalzoutligande en de vrije mono-gesulfoneerde tertiair fosfine-metaalzoutligande oplosbaar te maken in het hydroformyleringsreactiemedium, welk organisch solubiliseringsmiddel wordt gekozen uit alkyleen-

20 oxyde-oligomeren met een gemiddeld molecuulgewicht van tenminste 150, organische niet-ionogene capillairactieve mono-olen met een gemiddeld molecuulgewicht van tenminste 300, polaire organische verbindingen met een molecuulgewicht van minder dan 150 en een Hildebrand oplosbaarheidswaarde van tenminste 10, en mengsels daarvan, met dien verstande dat indien aanwezig in het hydroformyleringsreactiemedium de hoeveelheid alkyleenoxyde-oligomeer niet groter is dan 35 gew.% van het medium, de hoeveelheid organisch niet-ionogeen capillairactief mono-ol niet groter is dan 60 gew.% van het medium en de hoeveelheid polaire organische verbinding niet groter is dan 60 gew.% van het medium, waarbij de totale

30 hoeveelheid toegevoegd organisch solubiliseringsmiddel, die in het medium aanwezig is, niet groter is dan 60 gew.% van het medium.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de hydroformyleringsreactie wordt uitgevoerd bij een temperatuur van 45 - 200°C, een totale gasdruk van waterstof, koolmonoxyde en olefinisch on-

0702752

- verzadigde verbinding van minder dan 105 kg/cm^2 , een partiële koolmonoxydedruk van $0,07 - 8,4 \text{ kg/cm}^2$ en een partiële waterstofdruk van $0,7 - 11,2 \text{ kg/cm}^2$, waarbij het reactiemedium tenminste 2 mol vrije fosforligande per mol groep VIII overgangsmetaal in het medium bevat.
- 5 3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat als groep VIII overgangsmetaal rhodium wordt gebruikt, het niet-waterige hydroformyleringsreactiemedium tevens hogerkokende aldehydecondensatieprodukten bevat, de olefinisch onverzadigde verbinding 2 - 20 koolstofatomen bevat en de reactie wordt uitgevoerd bij een temperatuur van $60 - 130^\circ\text{C}$ bij een totale gasdruk van waterstof, koolmonoxyde en olefinisch onverzadigde verbinding van minder dan 35 kg/cm^2 .
- 10 4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat als olefinisch onverzadigde verbinding een α -olefine met 2 - 5 koolstofatomen wordt gebruikt, waarbij elke groep R in formule 1 individueel wordt gekozen uit vertakte alkylgroepen met 3 - 9 koolstofatomen, fenyl- en cyclohexylgroepen.
- 15 5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat elke groep R in formule 1 individueel een fenyl- of cyclohexylgroep voorstelt.
- 20 6. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat als α -olefine propene of buteen-1 wordt gebruikt.
7. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat M^+ in formule 1 lithium, natrium, kalium, cesium of rubidium voorstelt, waarbij n gelijk is aan 1.
- 25 8. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat M^+ in formule 1 calcium, barium, magnesium of strontium voorstelt, waarbij n gelijk is aan 2.
9. Werkwijze volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat in formule 1 M^+ natrium en elke groep R een fenylgroep voorstellen.
- 30 10. Werkwijze volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat in formule 1 M^+ natrium en elke groep R een cyclohexylgroep voorstellen.
11. Werkwijze volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat in formule 1 M^+ natrium en één van beide groepen R een fenylgroep en de andere een cyclohexylgroep voorstellen.
- 35 12. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat indien aanwezig in het hydroformyleringsreactiemedium de hoeveelheid al-

- kyleenoxyde-oligomeer niet groter is dan 30 gew.% van het medium, de hoeveelheid niet-ionogeen capillairactief mono-ol niet groter is dan 50 gew.% van het medium en de hoeveelheid polaire organische verbinding niet groter is dan 35 gew.% van het medium, met dien verstande dat de totale hoeveelheid toegevoegd organisch solubiliseringsmiddel in het medium niet groter is dan 50 gew.% van het medium.
13. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat als toegevoegd organisch solubiliseringsmiddel een alkyleenoxyde-oligomeer wordt gebruikt.
- 10 14. Werkwijze volgens conclusie 13, met het kenmerk, dat als alkyleenoxyde-oligomeer een poly(oxyethyleen)glycol, poly(oxypropyleen)glycol en/of een polyethyleenoxyde-derivaat van glycerol wordt gebruikt.
- 15 15. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat als toegevoegd organisch solubiliseringsmiddel een organisch niet-ionogeen capillairactief mono-ol wordt gebruikt.
16. Werkwijze volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat als organisch niet-ionogeen capillairactief mono-ol een alcohol-alkoxylaat wordt gebruikt.
- 20 17. Werkwijze volgens conclusie 16, met het kenmerk, dat als alcoholalkoxylaat een alcoholethoxylaat wordt gebruikt.
18. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat als toegevoegd organisch solubiliseringsmiddel een polaire organische verbinding wordt gebruikt.
- 25 19. Werkwijze volgens conclusie 18, met het kenmerk, dat als polaire organische verbinding methanol, isopropanol, dimethylsulfoxyde, N-methylpyrrolidon, benzonitrile of sulfolan wordt gebruikt.
20. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat als toegevoegd organisch solubiliseringsmiddel een mengsel van een alkyleenoxyde-oligomeer en een organisch niet-ionogeen capillairactief mono-ol wordt gebruikt.
- 30 21. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat als toegevoegd organisch solubiliseringsmiddel een mengsel van een alkyleenoxyde-oligomeer en een polaire organische verbinding wordt gebruikt.
- 35 22. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat als toegevoegd organisch solubiliseringsmiddel een mengsel van een organisch

niet-ionogeen capillairactief mono-ol en een polaire organische verbinding wordt gebruikt.

23. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat als toegevoegd organisch solubiliseringsmiddel een mengsel van een alkyleen-oxyde-oligomeer, een organisch niet-ionogeen capillairactief mono-ol en een polaire organische verbinding wordt gebruikt.

24. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat als olefinisch onverzadigde verbinding een α -olefine met 6 - 20 koolstofatomen wordt gebruikt.

25. Werkwijze volgens conclusie 24, met het kenmerk, dat het α -olefine 6 - 14 koolstofatomen bevat en elke groep R in formule 1 individueel wordt gekozen uit vertakte alkylgroepen met 3 - 9 koolstofatomen, fenyl- en cyclohexylgroepen.

26. Werkwijze volgens conclusie 25, met het kenmerk, dat elke groep R in formule 1 individueel een fenyl- of cyclohexylgroep voorstelt.

27. Werkwijze volgens conclusie 26, met het kenmerk, dat M^+ in formule 1 lithium, natrium, kalium, cesium of rubidium voorstelt, waarbij n gelijk is aan 1.

28. Werkwijze volgens conclusie 26, met het kenmerk, dat M^+ in formule 1 calcium, barium, magnesium of strontium voorstelt, waarbij n gelijk is aan 2.

29. Werkwijze volgens conclusie 27, met het kenmerk, dat in formule 1 M^+ natrium en elke groep R een fenylgroep voorstellen.

30. Werkwijze volgens conclusie 27, met het kenmerk, dat in formule 1 M^+ natrium en elke groep R een cyclohexylgroep voorstellen.

31. Werkwijze volgens conclusie 27, met het kenmerk, dat in formule 1 M^+ natrium voorstelt en één van beide groepen R een fenylgroep en de andere een cyclohexylgroep voorstelt.

32. Werkwijze volgens conclusie 24, met het kenmerk, dat indien aanwezig in het hydroformylingsreactiemedium de hoeveelheid alkyleenoxyde-oligomeer niet groter is dan 30 gew.% van het medium, de hoeveelheid niet-ionogeen capillairactief mono-ol niet groter is dan 50 gew.% van het medium en de hoeveelheid polaire organische verbinding niet groter is dan 35 gew.% van het medium, met dien verstande dat de

totale hoeveelheid toegevoegd organisch solubiliseringsmiddel in het medium niet groter is dan 50 gew.% van het medium.

33. Werkwijze volgens conclusie 26, met het kenmerk, dat als toegevoegd organisch solubiliseringsmiddel een alkyleenoxyde-oligomeer wordt gebruikt.

34. Werkwijze volgens conclusie 33, met het kenmerk, dat als alkyleenoxyde-oligomeer een poly(oxyethyleen)glycol, poly(oxypropyleen)glycol en/of een polyethyleenoxyde-derivaat van glycerol wordt gebruikt.

35. Werkwijze volgens conclusie 26, met het kenmerk, dat als toegevoegd organisch solubiliseringsmiddel een organisch niet-ionogeen capillairactief mono-ol wordt gebruikt.

36. Werkwijze volgens conclusie 35, met het kenmerk, dat als organisch niet-ionogeen capillairactief mono-ol een alcoholalkoxylaat wordt gebruikt.

37. Werkwijze volgens conclusie 36, met het kenmerk, dat als alcoholalkoxylaat een alcoholethoxylaat wordt gebruikt.

38. Werkwijze volgens conclusie 26, met het kenmerk, dat als toegevoegd organisch solubiliseringsmiddel een polaire organische verbinding wordt gebruikt.

39. Werkwijze volgens conclusie 38, met het kenmerk, dat als polaire organische verbinding methanol, isopropanol, dimethylsulfoxyde, N-methylpyrrolidon, benzonitrile of sulfolan wordt gebruikt.

40. Werkwijze volgens conclusie 26, met het kenmerk, dat het toegevoegde organische solubiliseringsmiddel een mengsel is van een alkyleenoxyde-oligomeer en een organisch niet-ionogeen capillairactief mono-ol.

41. Werkwijze volgens conclusie 26, met het kenmerk, dat het toegevoegde organische solubiliseringsmiddel een mengsel is van een alkyleenoxyde-oligomeer en een polaire organische verbinding.

42. Werkwijze volgens conclusie 26, met het kenmerk, dat het toegevoegde organische solubiliseringsmiddel een mengsel is van een organisch niet-ionogeen capillairactief mono-ol en een polaire organische verbinding.

43. Werkwijze volgens conclusie 26, met het kenmerk, dat het toegevoegde organische solubiliseringsmiddel een mengsel is van een

alkyleenoxyde-oligomeer, een organisch niet-ionogeen capillairactief mono-ol en een polaire organische verbinding.

44. Werkwijze volgens conclusie 24, met het kenmerk, dat de hydroformylering wordt uitgevoerd met continue recirculatie van katalysator-bevattende vloeistof.

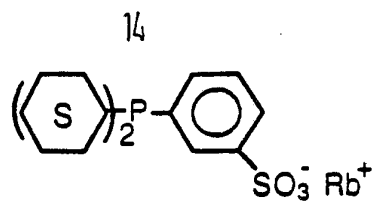
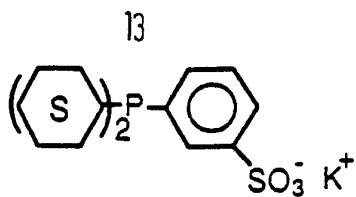
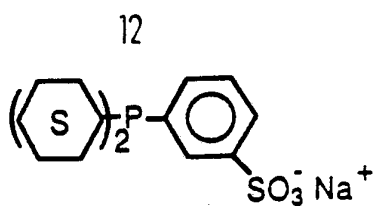
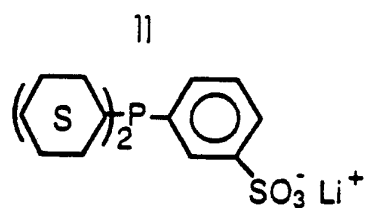
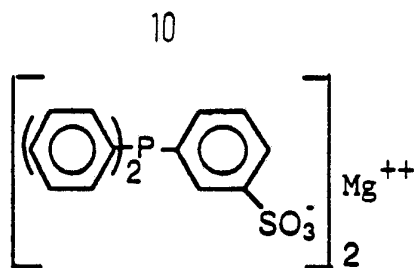
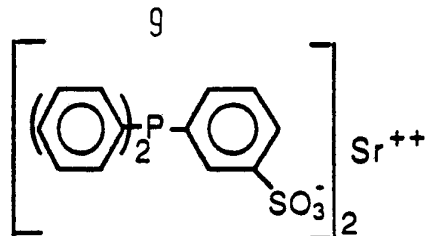
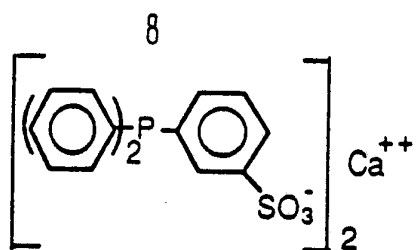
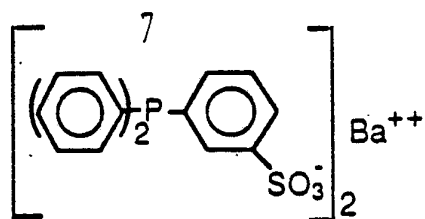
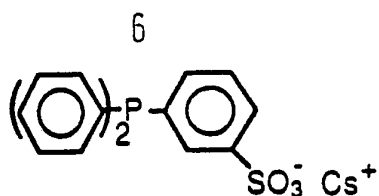
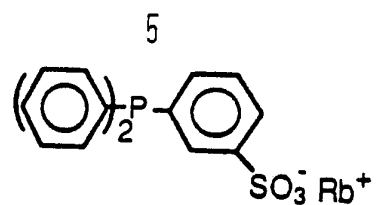
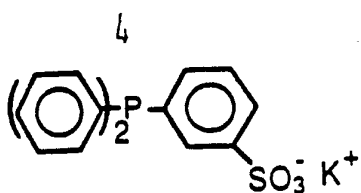
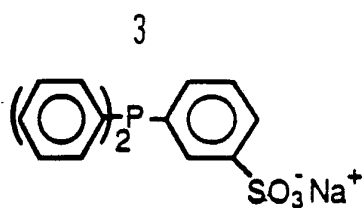
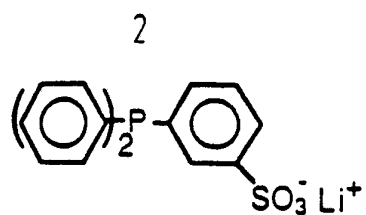
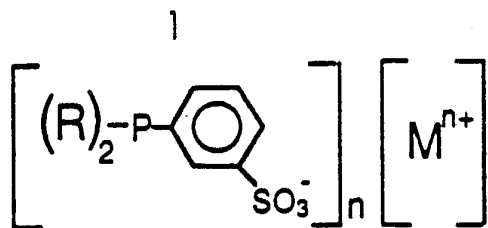
45. Werkwijze ter bereiding van aldehyden door reactie van een α -olefine met 2 - 5 koolstofatomen met koolmonoxyde en waterstof in een niet-waterig hydroformyleringsreactiemedium, bevattende de olefinisch onverzadigde organische verbinding, aldehydeprodukt, gesolubiliseerd katalysatorcomplex van groep VIII overgangsmetaal en fosforligande en gesolubiliseerde vrije fosforligande, met het kenmerk, dat als de fosforligande van het katalysatorcomplex en als de vrije fosforligande een mono-gesulfoneerd tertiair fosfinemetaalzout met de algemene formule 61 wordt gebruikt, waarin M een natrium-, lithium- of rubidium-kation voorstelt, waarbij als organisch oplosmiddel voor het katalysatorcomplex en de vrije ligande een aldehyde en/of een hogerkokend aldehyde-condensatie-bijproduct wordt gebruikt en waarbij de hydroformylering wordt uitgevoerd bij afwezigheid van enig toegevoegd organisch solubiliserend middel, gekozen uit alkyleenoxyde-oligomeren met een gemiddeld molecuulgewicht van tenminste 150, organische niet-ionogene capillairactieve mono-olen met een gemiddeld molecuulgewicht van tenminste 300, polaire organische verbindingen met een molecuulgewicht van minder dan 150 en een Hildebrand oplosbaarheidswaarde van tenminste 10, en mengsels daarvan.

46. Werkwijze ter bereiding van aldehyden door reactie van een olefinisch onverzadigde organische verbinding met koolmonoxyde en waterstof in een niet-waterig hydroformyleringsreactie-medium, bevattende de olefinisch onverzadigde organische verbinding, aldehydeprodukt, gesolubiliseerd katalysatorcomplex van groep VIII overgangsmetaal en fosforligande en gesolubiliseerde vrije fosforligande, met het kenmerk, dat als de fosforligande van het katalysatorcomplex en als de vrije fosforligande een mono-gesulfoneerd tertiair fosfinemetaalzout met de algemene formule 1 wordt gebruikt, waarin één van beide groepen R een cyclohexylgroep en de andere een fenyl- of cyclohexylgroep en M een alkali- of aardalkalimetaal-ion voorstellen en n een waarde heeft van 1 of 2, overeenkomende met de valentie van het metaalkation M, waarbij als orga-

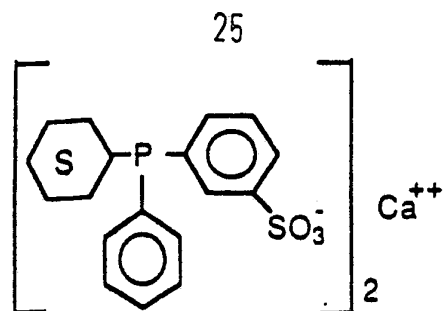
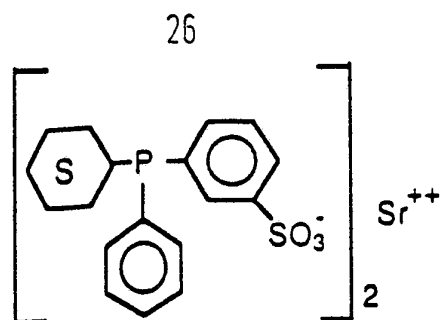
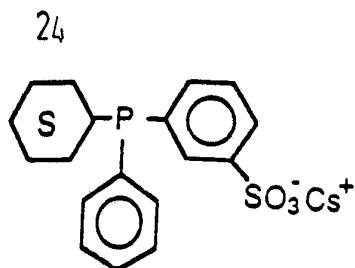
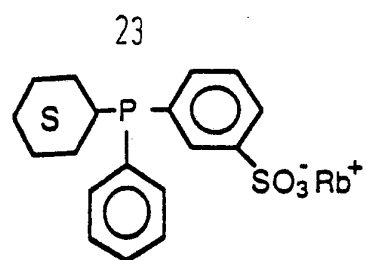
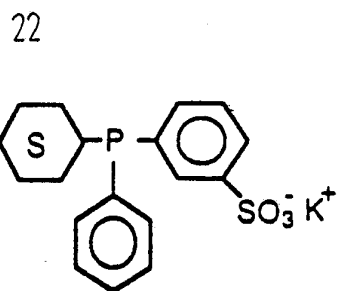
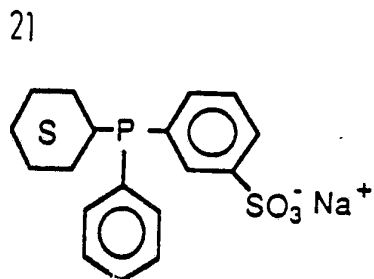
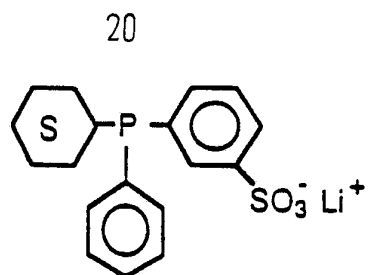
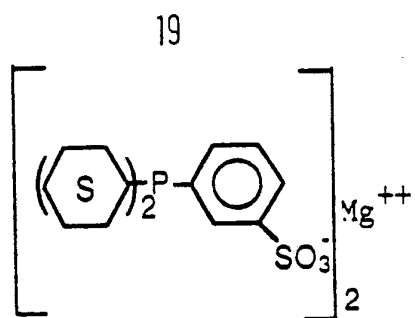
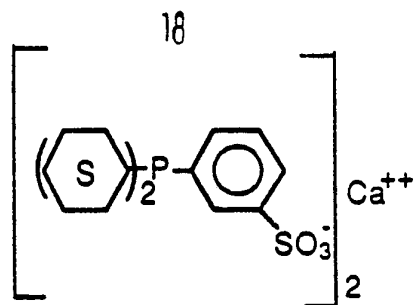
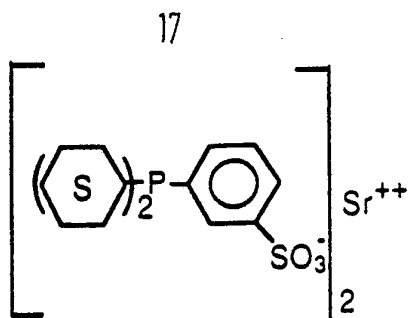
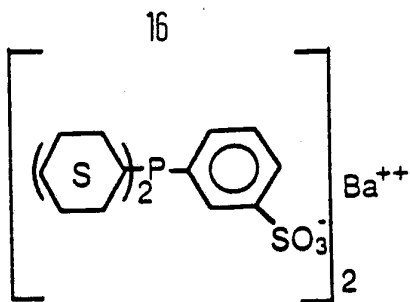
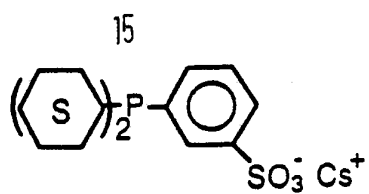
nisch oplosmiddel voor het katalysatorcomplex en de vrije ligande een aldehyde en/of een hogerkokend aldehyde-condensatie-bijprodukt wordt gebruikt en de hydroformylering wordt uitgevoerd bij afwezigheid van enig organisch solubiliseringsmiddel, gekozen uit alkyleenoxyde-oligome-
5 ren met een gemiddeld molecuulgewicht van tenminste 150, organische niet-ionogene capillairactieve mono-olen met een gemiddeld molecuulgewicht van tenminste 300, polaire organische verbindingen met een molecuulgewicht van minder dan 150 en een Hildebrand oplosbaarheidswaarde van tenminste 10, en mengsels daarvan.

10

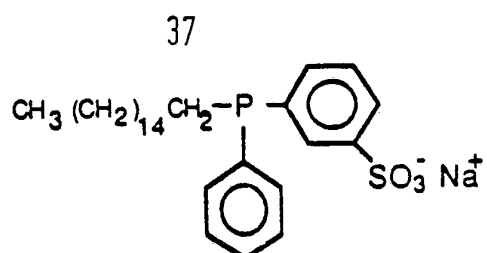
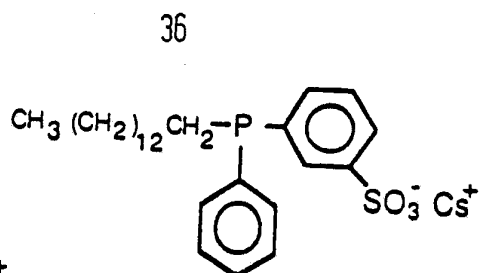
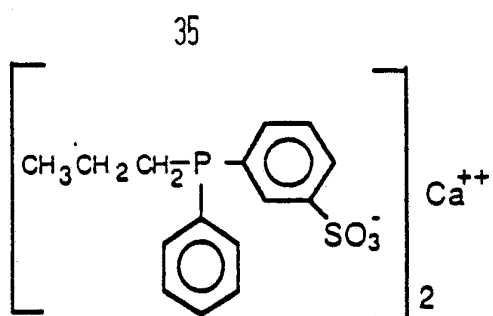
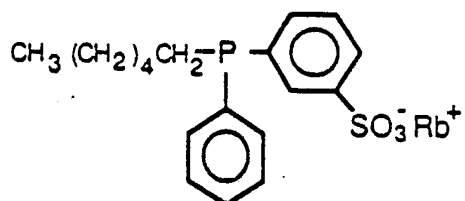
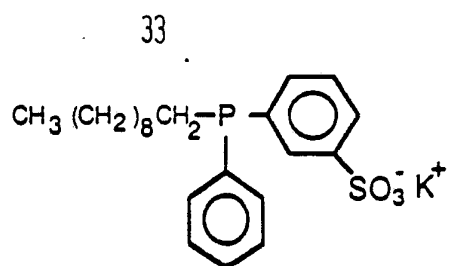
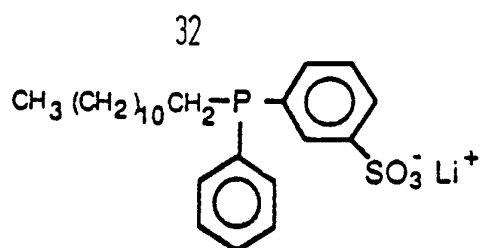
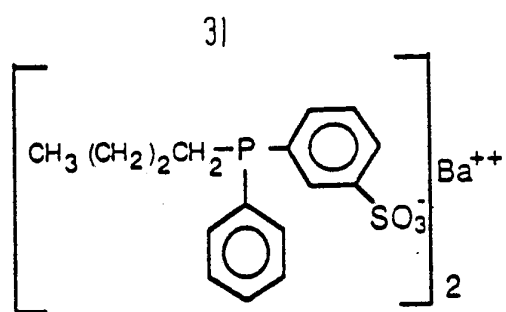
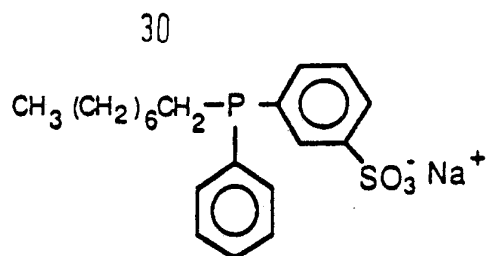
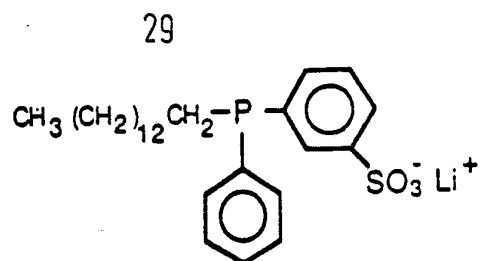
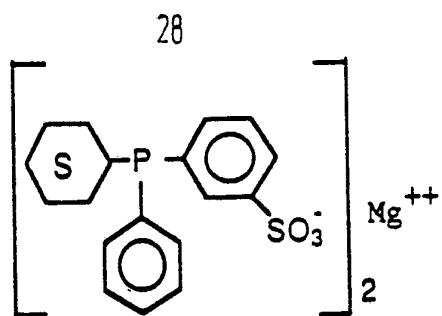
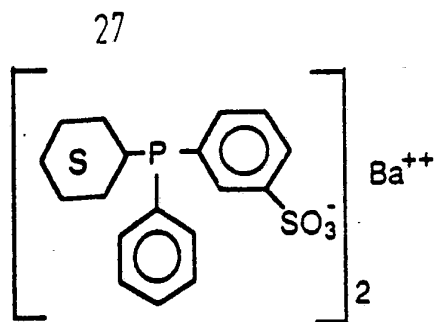
. 0102702



97 62752

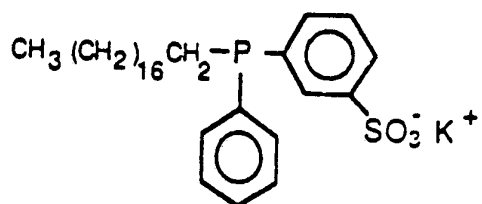


6732782

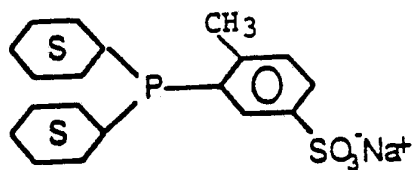


87 01752

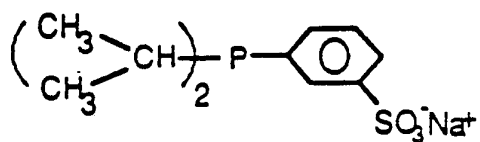
38



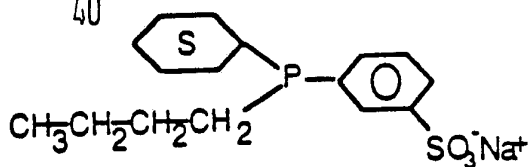
39



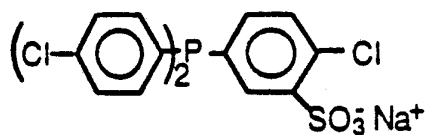
41



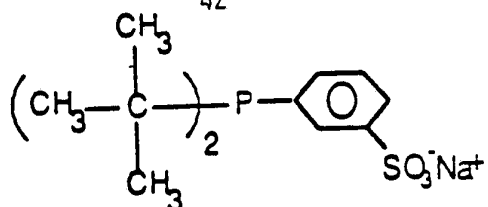
40



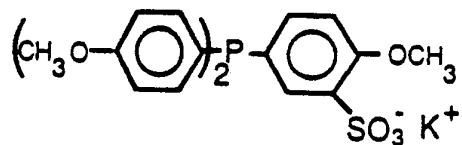
43



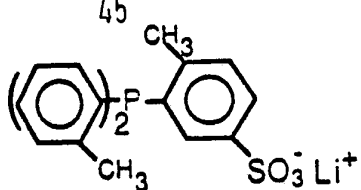
42



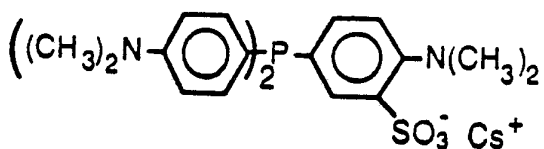
44



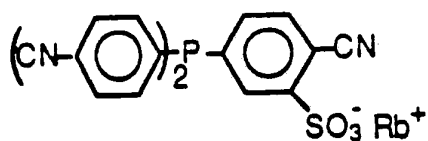
45



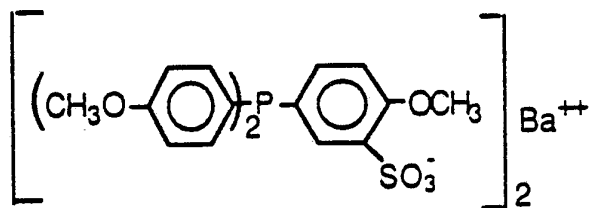
46



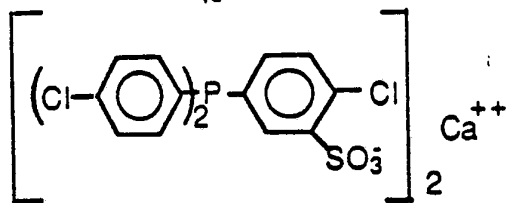
47



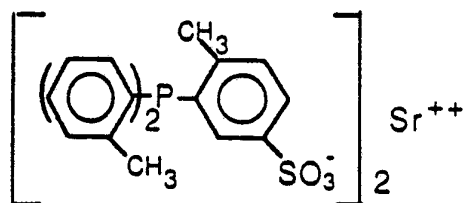
48



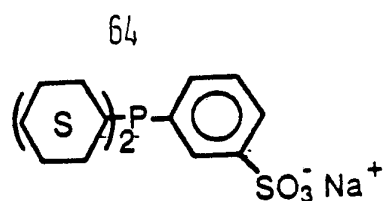
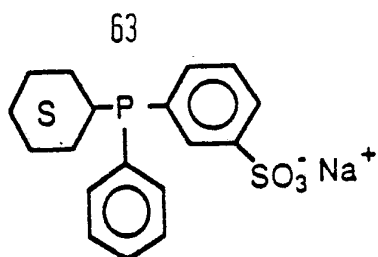
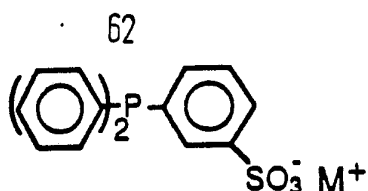
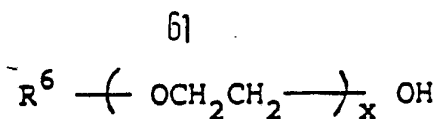
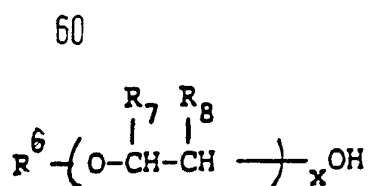
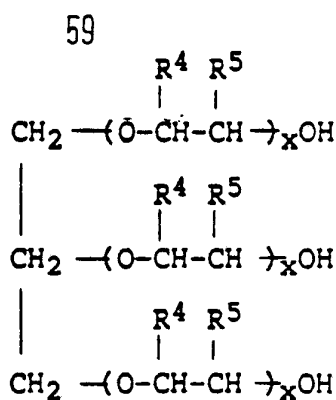
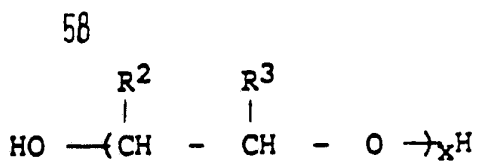
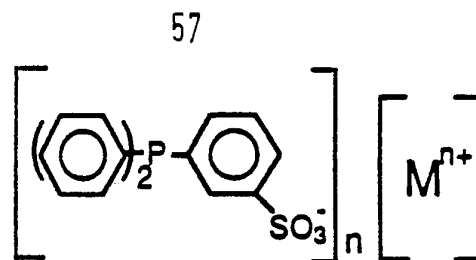
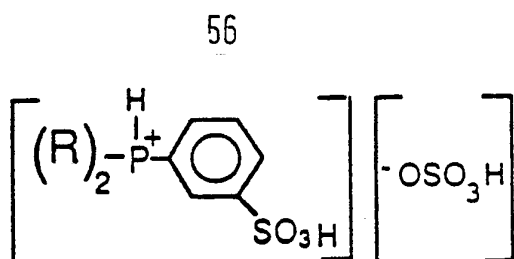
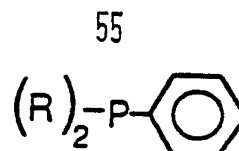
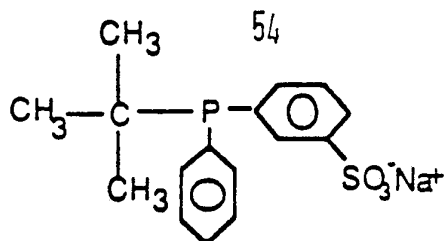
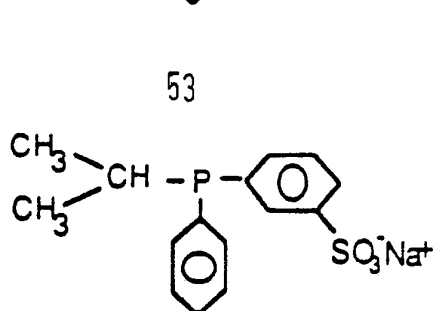
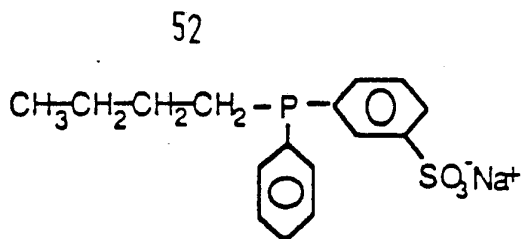
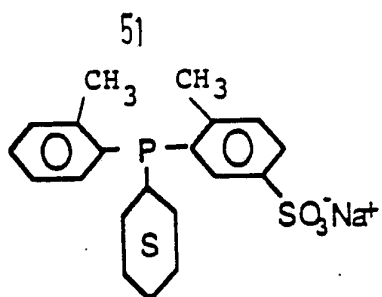
49



50



. 6702752



6702752