



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 43 446 B4** 2005.12.15

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **102 43 446.8**
 (22) Anmeldetag: **19.09.2002**
 (43) Offenlegungstag: **01.04.2004**
 (45) Veröffentlichungstag
 der Patenterteilung: **15.12.2005**

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

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 2 Patentkostengesetz).

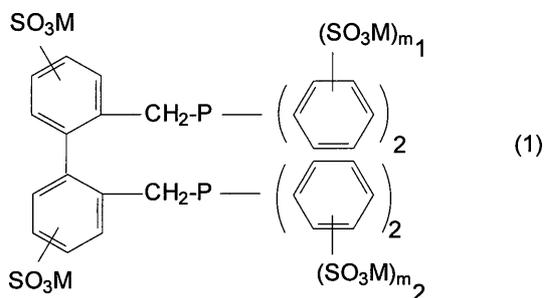
(73) Patentinhaber:
**Celanese Chemicals Europe GmbH, 61476
 Kronberg, DE**

(72) Erfinder:
**Bohnen, Hans, Dr., 47441 Moers, DE; Herwig,
 Jürgen, Dr., 46569 Hünxe, DE; Hoff, Dietmar, Dr.,
 67122 Altrip, DE; Hal, Roy van, Schinveld, NL;
 Wasserscheid, Peter, Prof. Dr., 91054 Erlangen, DE**

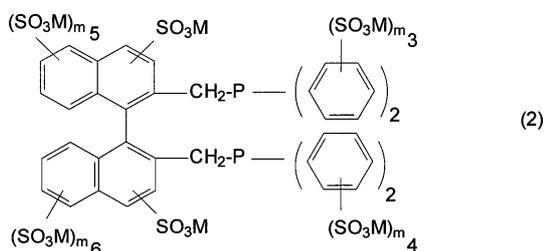
(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
 gezogene Druckschriften:
DE 102 08 822 A1
DE 102 06 697 A1
DE 101 45 747 A1
US2002/00 35 297 A1

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

(57) Hauptanspruch:) Verfahren zur Herstellung von Aldehyden durch Umsetzung von Monoolefinen, konjugierten und nichtkonjugierten Polyolefinen, Cycloolefinen oder Derivaten dieser Verbindungsklassen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei Temperaturen von 20 bis 150°C und Drücken von 0,1 bis 20 MPa in Gegenwart einer nicht wäßrigen ionischen Flüssigkeit der allgemeinen Formel (Q[⊕])_a A[⊖] und mindestens einer Rhodiumverbindung und mindestens eines sulfonierten Arylphosphins, dadurch gekennzeichnet, dass das sulfonierete Arylphosphin für ein sulfoniertes Diarylphosphin der allgemeinen Formel (1) steht



in der m_1 und m_2 , unabhängig voneinander, für 0 oder 1 steht, wobei die Verbindung der Formel (1) bis sechs $-SO_3M$ -Gruppen enthält und wobei M für Ammonium, Natrium oder Kalium steht; dass das sulfonierete Arylphosphin für ein sulfoniertes Diarylphosphin der allgemeinen Formel (2) steht



in der m_3 , m_4 , m_5 und m_6 unabhängig voneinander für 0 oder 1 steht, wobei die Verbindung der Formel (2) vier bis acht $-SO_3M$ -Gruppen enthält, und wobei M...

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden durch Umsetzung von Olefinen oder olefinisch ungesättigten Verbindungen mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid (Hydroformylierung) in Gegenwart von Rhodium oder Rhodiumverbindungen, sulfonierten Arylphosphinen und einer nicht wäßrigen ionischen Flüssigkeit der allgemeinen Formel $(Q^{\oplus})_a A^{\ominus}$. In dieser Formel steht Q^{\oplus} für ein einfach geladenes, gegebenenfalls durch organische Reste substituiertes Ammonium-Kation oder das Äquivalent eines mehrfach geladenen, gegebenenfalls durch organische Reste substituierten Ammonium-Kations und A^{\ominus} für ein organisches Sulfat. a ist eine ganze Zahl, mindestens gleich 1, und beschreibt die Ladung des Anions bzw. die Anzahl der Kationen mit der Ladung +1 in den der allgemeinen Formel entsprechenden Verbindungen.

[0002] Aldehyde besitzen als wertvolle Zwischenprodukte in der technischen Chemie eine große wirtschaftliche Bedeutung. Aus ihnen lassen sich z.B. Alkohole, Carbonsäuren und Amine herstellen, die wiederum als Ausgangsstoffe für die Herstellung wichtiger Endprodukte verwendet werden.

[0003] Die Hydroformylierung gehört zu den industriell in großem Umfang ausgeübten Verfahren. Die Reaktion wird durch Hydridometallcarbonyle, vorzugsweise solcher der Metalle der Gruppe VIII des Periodensystems der Elemente, katalysiert. Während zunächst ausschließlich Kobalt als Katalysatormetall technische Anwendung fand, gewinnen nunmehr Prozesse, die Rhodium als Katalysatormetall einsetzen, zunehmende Bedeutung.

[0004] Die Herstellung von Aldehyden durch Hydroformylierung von Olefinen kann einphasig in einer organischen Phase erfolgen. Dabei liegt der Katalysator, z.B. ein Rhodium/Triphenylphosphinkomplex, gelöst in dem aus Ausgangsstoffen und Reaktionsprodukt gebildeten Reaktionsgemisch vor. Zusätzlich kann ein organisches Lösungsmittel, z.B. Toluol, Xylol oder Tetrahydrofuran, zugegen sein.

[0005] Probleme wirft bei diesem Verfahren die Abtrennung der Reaktionsprodukte und die Wiedergewinnung der im Reaktionsprodukt homogen gelösten Katalysatoren auf. Im allgemeinen destilliert man hierzu das Umsetzungsprodukt aus dem Reaktionsgemisch ab. In der Praxis kann dieser Weg wegen der thermischen Empfindlichkeit der gebildeten Aldehyde und der daraus resultierenden Bildung von Nebenprodukten zu Lasten der Aldehydausbeute aber nur bei der Hydroformylierung niedriger Olefine, d.h. Olefinen mit bis zu etwa 5 Kohlenstoffatomen im Molekül, beschränkt werden. Außerdem kann die thermische Belastung des Destillationsgutes zu erheblichen Verlusten an Katalysator durch Zersetzung der katalytisch wirksamen Komplexverbindungen führen.

[0006] Diese Mängel lassen sich vermeiden, wenn die Hydroformylierungsreaktion in einem Zweiphasensystem durchgeführt wird. Ein derartiges Verfahren ist z.B. in der DE-PS 26 27 354 beschrieben. Dieser Prozeß ist charakterisiert durch das Vorliegen einer organischen Phase, die die Ausgangsolefine und das Reaktionsprodukt enthält und einer wäßrigen Phase, in der der Katalysator gelöst ist. Als Katalysatoren werden wasserlösliche Rhodiumkomplexverbindungen eingesetzt, die wasserlösliche Phosphine als Liganden enthalten. Zu den Phosphinen zählen insbesondere Triarylphosphine, Trialkylphosphine und arylierte bzw. alkylierte Diphosphine, deren organische Reste durch Sulfonsäuregruppen oder Carboxylgruppen substituiert sind. Ihre Herstellung ist z.B. aus DE-PS 26 27 354 bekannt.

[0007] Der in Gegenwart einer wäßrigen katalysatorhaltigen Phase zweiphasig durchgeführte Hydroformylierungsprozeß bewährt sich besonders bei der Hydroformylierung niedriger Olefine, insbesondere bei Ethylen und Propylen. Setzt man hingegen höhere Olefine wie Hexen, Octen oder Decen ein, so geht der Umsatz deutlich zurück. Die Minderung des Umsatzes ist wohl auf die Abnahme der Löslichkeit höherer Olefine in Wasser zurückzuführen, da man annimmt, daß die Reaktion zwischen den Reaktanten in der wäßrigen Phase abläuft. Für diese Hypothese spricht, daß der Olefinumsatz deutlich erhöht wird, wenn man der wäßrigen Katalysatorlösung ein Phasentransferreagenz (Lösungsvermittler) zusetzt. Bewährt haben sich nach EP-B-0 562 451 insbesondere kationische Lösungsvermittler der allgemeinen Formel $[A-N(R^1R^2R^3)]^+E^-$, in der A für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 25 Kohlenstoffatomen steht, R^1 , R^2 , R^3 gleich oder verschieden sind und geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten und E^- für ein Anion, insbesondere Sulfat, Tetrafluorborat, Acetat, Methosulfat, Benzolsulfonat, Alkylbenzolsulfonat, Toluolsulfonat, Lactat oder Citrat steht.

[0008] Neben der ausreichenden Löslichkeit des Olefins in der wäßrigen Phase ist für die zweiphasige Durchführung des Hydroformylierungsprozesses in Gegenwart einer wäßrigen katalysatorhaltigen Phase eine ausreichende Stabilität des umzusetzenden Olefins gegenüber Wasser notwendig. Wasserempfindliche Olefine,

wie z.B. Acrylsäureester oder ungesättigte Acetate, lassen sich daher nach diesem Verfahren nicht erfolgreich einsetzen.

[0009] Seit jüngster Zeit rücken sogenannte ionische Flüssigkeiten als Lösungsmittel für den Katalysator in den Mittelpunkt. Bei den ionischen Flüssigkeiten handelt es sich um niedrig schmelzende Salze, die unterhalb einer Temperatur von 100°C flüssig sind und die praktisch keinen Dampfdruck aufweisen. Ionische Flüssigkeiten können als Lösungsmittel für einen katalytisch aktiven Übergangsmetallkomplex und im Überschuß vorhandener Liganden dienen und sie bilden häufig eine von der organischen Produktphase separierte Phase. Die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten gestattet daher ebenfalls eine zweiphasige Reaktionsführung unter Vermeidung von Wasser und nach erfolgter Reaktion können die organische Produktphase und die ionische Flüssigkeit, die den katalytischen Übergangsmetallkomplex gelöst enthält, in einfacher Weise mittels Phasentrennung voneinander getrennt werden.

[0010] Mittels ionischer Flüssigkeiten lassen sich Zweiphasenprozesse unter nicht wässrigen Bedingungen durchführen. Eigenschaften, Herstellung und Anwendung ionischer Flüssigkeiten werden in den Übersichtsartikeln in Angew. Chem. 2000, 112, 3926-3945 und Chem. Commun., 2001, 2399-2409, ausführlich erläutert.

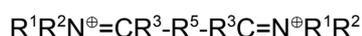
[0011] CHEMTECH, September 1995, Seiten 26 bis 30 beschreibt katalytische Reaktionen in einem nicht wässrigen Zweiphasensystem. Hiernach werden nicht wässrige ionische Flüssigkeiten, die schon bei Raumtemperatur flüssig sind, z.B. eine Mischung aus 1,3-Dialkylimidazolium Chlorid, bevorzugt 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Chlorid (abgekürzt [BMI]⁺[Cl]⁻), und Aluminiumchlorid und/oder Ethylaluminiumdichlorid, als Lösungsmittel für den Katalysator verwendet. Als Beispiele für mit derartigen Katalysatorlösungen durchgeführte Reaktionen sind die Olefindimerisierung in Gegenwart von Nickelkomplexverbindungen, z.B. die Propendimerisierung zu isomeren Hexenen oder die Butendimerisierung zu Iso-Octenen zu nennen. Bei diesen Umsetzungen fällt das Reaktionsprodukt als obere Phase an, während die katalysatorhaltige nicht wässrige ionische Flüssigkeit die untere Phase bildet und durch einfache Phasentrennung isoliert werden kann. Die Lösung des Katalysators in der nicht wässrigen ionischen Flüssigkeit kann erneut in den Prozeß eingeführt werden.

[0012] Aus Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem. 1992, 37, Seiten 780 bis 785 ist bekannt, daß eine nicht wässrige ionische Flüssigkeit, bestehend aus [BMI]⁺[Cl]⁻ und Aluminiumchlorid als Lösungsmittel dient, in dem nach Zusatz von Ethylaluminiumdichlorid und NiCl₂(PR₃)₂, mit R gleich Isopropyl, die Dimerisierung von Propen erfolgt.

[0013] Die Verwendung von niedrig schmelzenden Phosphoniumsalzen, z.B. von Tetrabutylphosphonium-Bromid als Lösungsmittel in Hydroformylierungsreaktionen wird im Journal of Molecular Catalysis, 47 (1988) Seiten 99 – 116 beschrieben. Danach führt die Hydroformylierung von Olefinen, z.B. Octen-1, mit Rutheniumcarbonylkomplexen in Gegenwart von stickstoff- oder phosphorhaltigen Liganden, z.B. von 2,2'-Dipyridin oder 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, bei Temperaturen von 120 bis 180 °C zu einem Gemisch aus n-Nonanol und n-Nonanal. Bei diesem Verfahren erhält man ein Reaktionsgemisch mit einem n-Nonanol-Anteil von bis zu 69 Gew.-%, bezogen auf das Reaktionsgemisch. Die Isolierung des gewünschten n-Nonanals erfordert daher einen erheblichen Destillationsaufwand.

[0014] Die europäische Patentanmeldung EP-A-0 776 880 offenbart die Hydroformylierung von Olefinen in Gegenwart von quaternären Ammonium- und/oder Phosphoniumsalzen als Lösungsmittel für den Katalysator. Bevorzugt werden Salze, die [BMI]⁺ als Kation enthalten.

[0015] Auch Salze von quaternären Diaminen, bei denen das Kation die allgemeine Formel



hat, wobei R¹, R², R³ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeuten und R⁵ ein Alkylrest, z.B. Methylen (-CH₂-), Ethylen (-CH₂-CH₂-), Propylen (-CH₂-CH₂-CH₂-) oder ein Phenylrest, ist, werden als Lösungsmittel für Hydroformylierungskatalysatoren verwendet. Geeignete Anionen sind beispielsweise Hexafluorophosphat, Hexafluoroantimonat, Tetrachloroaluminat oder Tetrafluorborat. Diese quaternären Ammonium- und/oder Phosphoniumsalze sind bereits unterhalb von 90°C, vorzugsweise unterhalb von 85°C und besonders bevorzugt unterhalb von 50°C flüssig.

[0016] Der in den genannten Lösungsmitteln gelöste Hydroformylierungskatalysator enthält als aktives Metall Kobalt, Rhodium, Iridium, Ruthenium, Palladium oder Platin und als Ligand ein tertiäres Phosphin oder tertiäres sulfoniertes Phosphin, ein tertiäres Arsin, tertiäres Stibin oder ein Phosphi. Das Molverhältnis von Ligand zu Metall beträgt 9,5.

[0017] Die katalytisch wirksamen Metalle werden als Verbindungen, Rhodium z.B. in Form von Rhodiumacetylacetonatdicarbonyl oder Rhodiumcarbonyl $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, eingesetzt. Aus ihnen bildet sich unter den Reaktionsbedingungen der Hydroformylierungskatalysator. Die Hydroformylierungsreaktion wird besonders bevorzugt zwischen 30 und 90°C durchgeführt.

[0018] Auch nach Angew. Chem. 1995, 107 Nr.23/24 Seiten 2941 bis 2943 lassen sich Hydroformylierungsreaktionen unter Verwendung bei Raumtemperatur flüssiger 1,3 Dialkylimidazoliumsalze als katalysatorhaltiges, nicht mit dem organischen Reaktionsgemisch mischbares Lösungsmittel durchführen. Hierzu wird Rhodiumdicarbonylacetylacetonat als Katalysatorvorstufe zu einer Lösung von Triphenylphosphin in $[\text{BMI}]^{\oplus}[\text{PF}_6]^{-\ominus}$ gegeben, das Molverhältnis Phosphor (III) zu Rhodium kann von 3 bis 10 variieren. Der Katalysator wird mit Synthesegas (Volumenverhältnis Wasserstoff zu Kohlenmonoxid gleich 1:1) präformiert. Anschließend setzt man n-Penten-1 mit Synthesegas gleicher Zusammensetzung bei einer Temperatur von 80°C um. Auch in diesem Falle läßt sich die organische Produktphase in einfacher Weise von der katalysatorhaltigen, nicht wäßrigen ionischen Flüssigkeit durch Dekantieren abtrennen.

[0019] Nachteilig bei den bekannten Verfahren ist neben dem Austrag des Phosphinliganden der Austrag des katalytisch aktiven Metalls aus der nicht wäßrigen ionischen Flüssigkeit in die organische Phase. Nach dem Stand der Technik läßt sich dieser Nachteil umgehen, wenn an Stelle von neutralen Liganden, wie Triphenylphosphin, geladene Liganden, z.B. mono- oder trisulfoniertes Triphenylphosphin, verwendet werden, da zu erwarten ist, daß geladene Liganden die Löslichkeit der katalytisch aktiven Metallverbindungen in der nicht wäßrigen ionischen Flüssigkeit erhöhen. Zwar konnte durch Verwendung geladener Liganden der Austrag des katalytisch aktiven Metalls reduziert werden, gleichzeitig verringerte sich jedoch die Aldehydausbeute auf nur noch 16 bis 33 % (Angew. Chem. 1995, 107 Nr.23/24 Seiten 2941 bis 2943, EP-A-0 776 880).

[0020] Bei der aus Chem. Commun. 2001, 451-452 bekannten Variante erhöht man die Polarität der Liganden durch das Einführen der positiv geladenen Guanidiniumgruppe an den aromatischen Rest.

[0021] Aus DE 102 06 697 A1 ist bekannt, Hydroformylierungsreaktionen in Gegenwart von zweizähligen Phosphinliganden durchzuführen, die auf einem Xanthen-Gerüst basieren und die in ionischen Flüssigkeiten gelöst werden können. Die ionischen Flüssigkeiten sind aus Stickstoff- oder Phosphor haltigen Kationen aufgebaut und enthalten als Anionen komplexe, Halogen haltige Anionen oder Chlorid. Nach DE 102 06 697 A1 muss in den Teilschritten, bei denen in Abwesenheit von Synthesegas gearbeitet wird, ein einzähliger Phosphinligand, beispielsweise Triphenylphosphin, zur Stabilisierung zugegen sein.

[0022] DE 101 45 747 A1 offenbart ionische Flüssigkeiten, die aus einem Stickstoff haltigen Kation und einem organischen Sulfat aufgebaut sind, und ihre Verwendung als Lösungsmittel in Übergangsmetall katalysierten Hydroformylierungsreaktionen.

[0023] US 2002/0035297 A1 behandelt ebenfalls einen zweiphasigen Hydroformylierungsprozess in Gegenwart ionischer Flüssigkeiten, die Kobalt- und/oder Rhodiumkomplexverbindungen enthalten, wobei die Komplexliganden solche kationischen oder anionischen Substituenten tragen, die mit dem Kation oder dem Anion der verwendeten ionischen Flüssigkeit identisch sind. Beispielhaft wird die Hydroformylierung von Hexen-1 in 3-Butyl-1-methylimidazoliumtetrafluorborat unter Verwendung von Rhodiumdicarbonylacetylacetonat und 1-(Diphenylphosphino)-2-(4-N-methylpyridinium)-ethantetrafluorborat beschrieben.

[0024] Aus DE 102 08 822 sind ionische Flüssigkeiten bekannt, die aus einem stickstoffhaltigen Kation, beispielsweise aus einem Imidazolium-Kation, und einem Oligoethylenglykolmonoalkylethersulfat aufgebaut sind. Ebenfalls wird die Rhodium katalysierte Hydroformylierung von 1-Octen unter Verwendung von Natriumtriphenylphosphintrisulfonat, einmal in Gegenwart von Diethylenglykolmonomethylethersulfat und zum anderen in Gegenwart von Octylsulfat mit dem 1-Butyl-3-methylimidazoliumkation als Gegenion beschrieben.

[0025] Die bisher bekannten ionischen Flüssigkeiten beruhen in überwiegendem Maße auf niedrig schmelzenden Salzen mit Ammonium- oder Phosphoniumkationen und komplexen Anionen, die Halogene, wie Fluor oder Chlor enthalten.

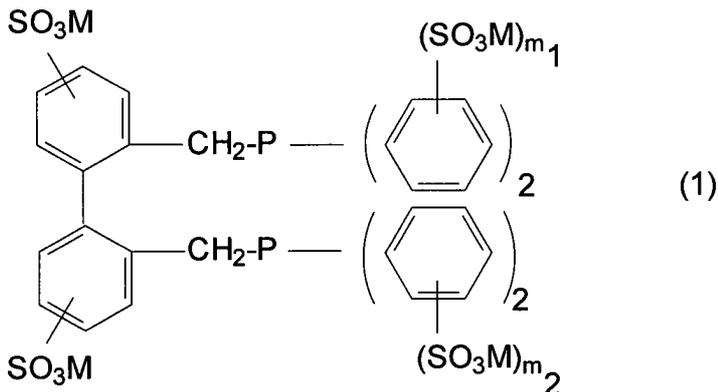
[0026] Auf Grund des korrosiven Verhaltens halogenhaltiger Schmelzen gegenüber aus metallischen Werkstoffen gefertigten Reaktionsgefäßen besteht bei dem technischen Einsatz solcher Salzschnmelzen die Gefahr einer verstärkten korrosiven Beanspruchung der metallischen Reaktorgefäße.

[0027] Zudem ist die Entsorgung der nach Erschöpfung des Katalysatorsystems anfallenden halogenhaltigen

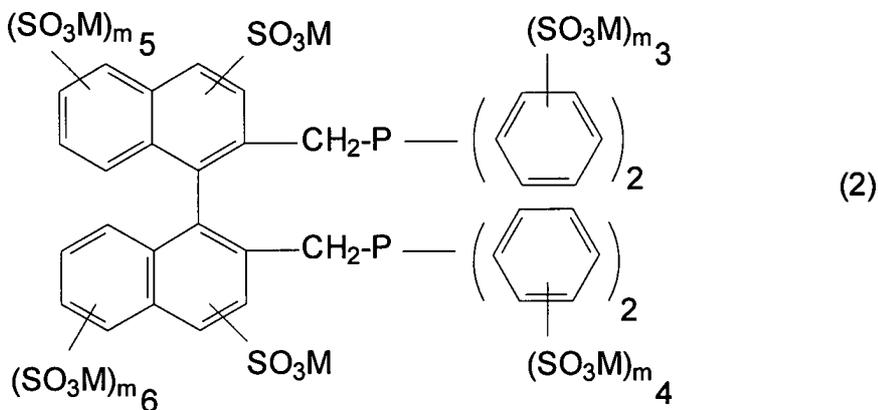
Salzschmelze besonders aufwendig.

[0028] Es bestand daher die Aufgabe ein Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen oder olefinisch ungesättigten Verbindungen in Gegenwart eines katalytisch wirkenden Metalls und einer nicht wässrigen ionischen Flüssigkeit zu entwickeln, das die beschriebenen Nachteile vermeidet.

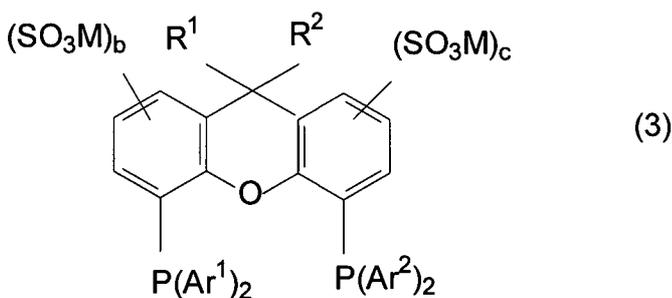
[0029] Die Erfindung besteht in einem Verfahren zur Herstellung von Aldehyden durch Umsetzung von Monoolefinen, konjugierten und nichtkonjugierten Polyolefinen, Cycloolefinen oder Derivaten dieser Verbindungsklassen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei Temperaturen von 20 bis 150°C und Drücken von 0,1 bis 20 MPa in Gegenwart einer nicht wässrigen ionischen Flüssigkeit der allgemeinen Formel $(Q^{\oplus})_a A^{\ominus}$ und mindestens einer Rhodiumverbindung und mindestens eines sulfonierten Arylphosphins, dadurch gekennzeichnet, dass das sulfonierete Arylphosphin für ein sulfoniertes Diarylphosphin der allgemeinen Formel (1) steht



in der m_1 und m_2 , unabhängig voneinander, für 0 oder 1 steht, wobei die Verbindung der Formel (1) bis sechs $-SO_3M$ -Gruppen enthält und wobei M für Ammonium, Natrium oder Kalium steht; dass das sulfonierete Arylphosphin für ein sulfoniertes Diarylphosphin der allgemeinen Formel (2) steht



in der m_3 , m_4 , m_5 und m_6 unabhängig voneinander für 0 oder 1 steht, wobei die Verbindung der Formel (2) vier bis acht $-SO_3M$ -Gruppen enthält, und wobei M für Ammonium, Natrium oder Kalium steht; dass das sulfonierete Arylphosphin für ein sulfoniertes Diarylphosphin der allgemeinen Formel (3) steht



in der R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1-6 Kohlenstoffatomen oder einen Aralkylrest mit 7-14 Kohlenstoffatomen bedeuten, b und c gleich oder verschieden sind und 1, 2 oder 3 bedeuten, M für Ammonium, Natrium oder Kalium steht und Ar^1 und Ar^2 gleiche oder verschie-

dene Arylgruppen mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen bedeuten; und dass Q[⊕] ausgewählt wird aus der Gruppe 1-Ethyl-3-methyl-2,4,5-H-imidazolium, 1-Propyl-3-methyl-2,4,5-H-imidazolium, 1-Butyl-3-methyl-2,4,5-H-imidazolium, 1-Butyl-3-ethyl-2,4,5-H-imidazolium, 1,3,4,5-Tetramethyl-2-H-imidazolium, 2,4,5-Trimethyl-1,3-N-imidazolium, 1,2,3,4,5-Pentamethylimidazolium, 1,2,3,5-Tetramethyl-4-H-imidazolium, 1,2,3,4-Tetramethyl-5-H-imidazolium, 1,3,4,5-Tetraphenyl-2-H-imidazolium, 1,3-Dimethyl-4,5-diphenyl-2-H-imidazolium, 1-Ethyl-3-isopropyl-2,4,5-H-imidazolium, 1-Butyl-3-octanyl-2,4,5-H-imidazolium, 1-Propyl-3-octanyl-2,4,5-H-imidazolium, 1-Ethyl-3-octanyl-2,4,5-H-imidazolium, 1-Methyl-3-octanyl-2,4,5-H-imidazolium, 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-H-imidazolium, 1,4,5-Trimethyl-3-trimethylsilyl-2-H-imidazolium, 2-Ethyl-4-methyl-1,3,5-H-imidazolium, 1,3-Adamantyl-4,5-dimethyl-1-H-imidazolium, 1,2,4,5-Tetramethyl-3-H-imidazolium, 1-Methyl-2,3,4,5-H-imidazolium, 1,3-Dimethyl-2,4,5-H-imidazolium, 2-Methyl-4,5-ethyl-1,3-H-imidazolium, 2,4,5-Trimethyl-1,3-H-imidazolium, 1-Ethyl-2,3,4,5-H-imidazolium, 1,3-Diethyl-4,5-dimethyl-2-H-imidazolium, 1,3-Diphenyl-4,5-dimethyl-2-H-imidazolium, 1,3-Diphenyl-2,4,5-H-imidazolium, 1,3-Dimethoxy-4,5-dimethyl-2-H-imidazolium, 1-Trimethylsilyl-2,3,5-trimethyl-4-H-imidazolium, und A[⊖] für ein organisches Sulfat der allgemeinen Formel



steht, wobei R³ und R⁴ einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1-12 Kohlenstoffatomen, einen Alkylarylrest mit 7-12 Kohlenstoffatomen, einen Arylrest mit 6-10 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkylrest mit 5-7 Kohlenstoffatomen oder einen Aralkylrest mit 7-12 Kohlenstoffatomen bedeutet, o gleich 2, 3 oder 4 ist und p ganzzahlige Werte von 1-50 annimmt; und a gleich 1 oder 2 ist und die Anzahl der an dem organischen Rest gebundenen Sulfatreste bedeutet.

[0030] Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich in den erfindungsgemäß eingesetzten nicht wäßrigen ionischen Flüssigkeiten gelöste Rhodiumverbindungen hervorragend für die Hydroformylierung von Olefinen oder olefinisch ungesättigten Verbindungen eignen.

[0031] Insbesondere hat sich die Verwendung des Anions Octylsulfat als geeignet erwiesen.

[0032] Ionische Flüssigkeiten auf Basis der sulfathaltigen Anionen zeichnen sich im Vergleich zu den bekannten ionischen Flüssigkeiten, die komplexe Anionen mit Halogenen als Bestandteile enthalten, wie zum Beispiel das Hexafluorophosphat- oder Tetrafluoroborat-Anion, durch ihre abgeschwächte korrosive Wirkung gegenüber metallischen Apparateanteilen aus. Als Folge der geringeren korrosiven Beanspruchung sinkt die Reparaturanfälligkeit der verwendeten Apparateanteile, was sich vorteilhaft auf die Wirtschaftlichkeit des Hydroformylierungsprozesses auswirkt. Zudem können bei Verwendung der ionischen Flüssigkeiten der allgemeinen Formel (4) Hydroformylierungsreaktionen in solchen Reaktionsgefäßen durchgeführt werden, die aus weniger korrosionsresistenten Werkstoffen gefertigt sein müssen. Die Verwendung solcher preisgünstiger Werkstoffe für die Reaktionsgefäße hat einen besonders hohen wirtschaftlichen Wert, weil sich dadurch die Investitionskosten senken lassen.

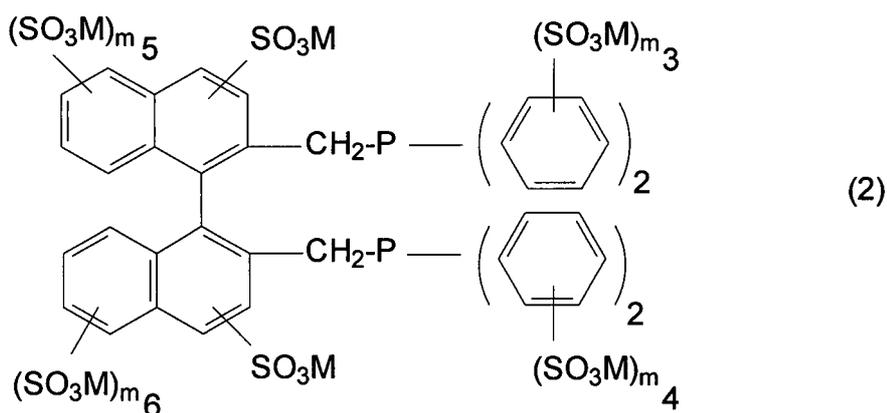
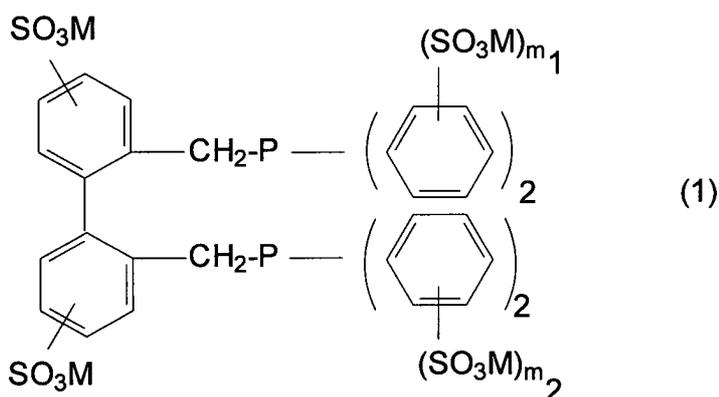
[0033] Zudem wurde überraschenderweise gefunden, dass sich bei Verwendung der Anionen der allgemeinen Formel (4) in der ionischen Flüssigkeit bei Hydroformylierungsprozessen höhere Umsatz- und Selektivitätswerte zu den geradkettigen Aldehyden erzielen lassen im Vergleich zu Hydroformylierungsprozessen, die in herkömmlichen ionischen Flüssigkeiten unter Verwendung halogenhaltiger komplexer Anionen durchgeführt werden. Ohne eine theoretische Deutung für diesen überraschenden Effekt geben zu wollen, kann vermutet werden, dass die in den Anionen der allgemeinen Formel (4) gebundenen organischen Reste die Löslichkeit der olefinisch ungesättigten Verbindungen in der ionischen Flüssigkeit erhöhen.

[0034] Als Kationen Q[⊕] enthalten die in dem erfindungsgemäßen Hydroformylierungsprozeß verwendeten ionischen Flüssigkeiten die Kationen: 1-Ethyl-3-methyl-2,4,5-H-imidazolium, 1-Propyl-3-methyl-2,4,5-H-imidazolium, 1-Butyl-3-methyl-2,4,5-H-imidazolium, 1-Butyl-3-ethyl-2,4,5-H-imidazolium, 1,3,4,5-Tetramethyl-2-H-imidazolium, 2,4,5-Trimethyl-1,3-H-imidazolium, 1,2,3,4,5-Pentamethylimidazolium, 1,2,3,5-Tetramethyl-4-H-imidazolium, 1,2,3,4-Tetramethyl-5-H-imidazolium, 1,3,4,5-Tetraphenyl-2-H-imidazolium, 1,3-Dimethyl-4,5-diphenyl-2-H-imidazolium, 1-Ethyl-3-isopropyl-2,4,5-H-imidazolium, 1-Butyl-3-octanyl-2,4,5-H-imidazolium, 1-Propyl-3-octanyl-2,4,5-H-imidazolium, 1-Ethyl-3-octanyl-2,4,5-H-imidazolium, 1-Methyl-3-octanyl-2,4,5-H-imidazolium, 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-H-imidazolium, 1,4,5-Trimethyl-3-trimethylsilyl-2-H-imidazolium, 2-Ethyl-4-methyl-1,3,5-H-imidazolium, 1,3-Adamantyl-4,5-dimethyl-1-H-imidazolium, 1,2,4,5-Tetramethyl-3-H-imidazolium, 1-Methyl-2,3,4,5-H-imidazolium, 1,3-Dimethyl-2,4,5-H-imidazolium, 2-Methyl-4,5-ethyl-1,3-H-imidazolium, 2,4,5-Trimethyl-1,3-H-imidazolium, 1-Ethyl-2,3,4,5-H-imidazolium, 1,3-Diethyl-4,5-dimethyl-2-H-imidazolium, 1,3-Diphenyl-4,5-dimethyl-2-H-imidazolium, 1,3-Diphe-

nyl-2,4,5-H-imidazolium, 1,3-Dimethoxy-4,5-dimethyl-2-H-imidazolium, 1-Trimethylsilyl-2,3,5-timethyl-4-H-imidazolium.

[0035] Die ionische Flüssigkeit ist in der organischen Produktphase, die nicht reagiertes Olefin, Aldehyde und Nebenprodukte, beispielsweise Alkohole enthält, nicht löslich. Sie dient als Lösungsmittel für den katalytisch wirksamen Rhodiumkomplex und bildet eine von dem organischen Produkt separierte flüssige Phase. Als Liganden für den Rhodiumkomplex verwendet man sulfonierte Arylphosphine als zur Komplexbildung befähigte Verbindungen, die den Rhodiumkomplex in der ionischen Flüssigkeit gut lösen und einen Rhodiumaustrag in die organische Phase möglichst unterbinden.

[0036] Als sulfonierte Arylphosphine eignen sich in dem erfindungsgemäßen Verfahren sulfonierte Diphosphine der allgemeinen Formeln (1) oder (2)

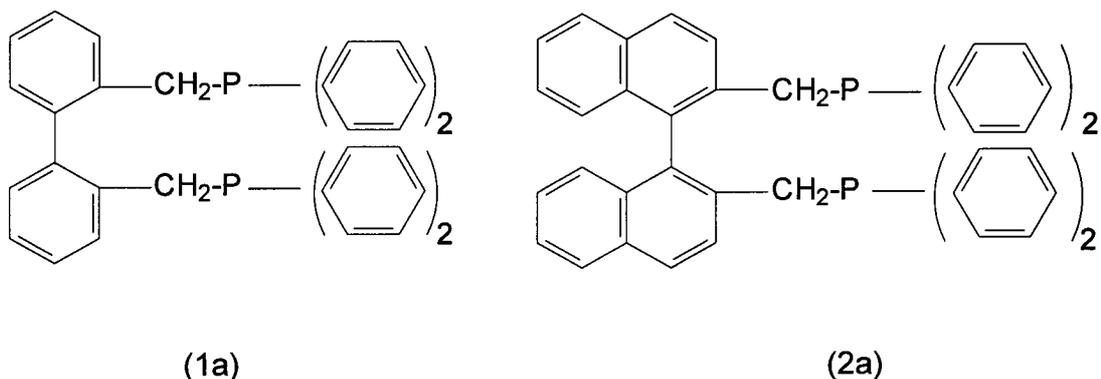


[0037] Diese Diphosphine der allgemeinen Formeln (1) und (2) sind aus WO98/30526 bekannt.

[0038] In (1) steht ein jedes m₁ und m₂ unabhängig voneinander für 0 oder 1, wobei die Verbindung der Formel (1) bis sechs -SO₃M-Gruppen enthält.

[0039] In (2) steht ein jedes m₃, m₄, m₅ und m₆ unabhängig voneinander für 0 oder 1, wobei die Verbindung der Formel (2) vier bis acht -SO₃M-Gruppen enthält.

[0040] Aufgrund der Herstellung durch Sulfonierung der entsprechenden Diphosphine der Formeln (1a) und (2a), die keine -SO₃M-Gruppen enthalten,



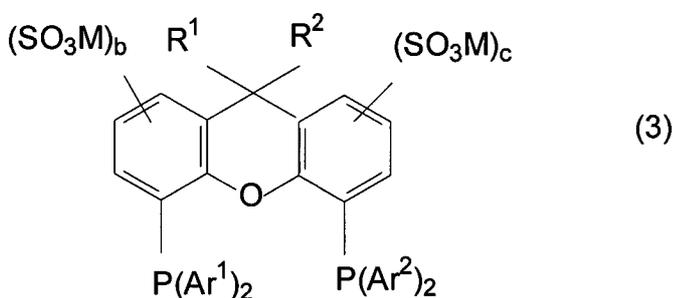
erhält man üblicherweise Gemische von Verbindungen (1) und (2) mit unterschiedlicher Anzahl von $-\text{SO}_3\text{M}$ -Gruppen. So enthält eine Verbindung der Formeln (1) oder (2), die beispielsweise drei $-\text{SO}_3\text{M}$ -Gruppen enthält, auch Verbindungen mit lediglich zwei $-\text{SO}_3\text{M}$ -Gruppen aber auch Verbindungen mit vier oder fünf $-\text{SO}_3\text{M}$ -Gruppen. Eine Verbindung der Formeln (1) oder (2) mit beispielsweise fünf $-\text{SO}_3\text{M}$ -Gruppen enthält üblicherweise auch Verbindungen mit lediglich drei oder vier $-\text{SO}_3\text{M}$ -Gruppen aber auch Verbindungen mit sechs oder sieben $-\text{SO}_3\text{M}$ -Gruppen.

[0041] Verbindungen der Formel (1) besitzen maximal sechs $-\text{SO}_3\text{M}$ -Gruppen, während Verbindungen der Formel (2) maximal acht $-\text{SO}_3\text{M}$ -Gruppen aufweisen.

[0042] Aus diesem Grund gelangen in der Regel Mischungen von Verbindungen der Verbindungen (1) und (2) mit unterschiedlicher Anzahl von $-\text{SO}_3\text{M}$ -Gruppen zum Einsatz.

[0043] In den Formeln (1) und (2) steht M für Ammonium, Natrium oder Kalium.

[0044] Als sulfonierte Arylphosphine eignen sich ebenfalls sulfonierte Diphosphine, die sich von dem Xanthengerüst der allgemeinen Formel (3)



ableiten lassen, in der R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1-6 Kohlenstoffatomen oder einen Aralkylrest mit 7-14 Kohlenstoffatomen bedeuten, b und c gleich oder verschieden sind und 1, 2 oder 3 bedeuten, M für Ammonium, Natrium oder Kalium steht und Ar^1 und Ar^2 gleiche oder verschiedene Arylgruppen mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen bedeuten.

[0045] Vorzugsweise verwendet man solche Diphosphine der allgemeinen Formel (3), in denen Ar^1 und Ar^2 Phenyl bedeuten, b und c gleich 1 sind und die SO_3M -Gruppe sich in 2,8-Position, d.h. sich in meta-Stellung zum Phosphoratom befindet.

[0046] Die Phosphine auf Basis des Xanthengerüsts sind aus Organometallics 2000, Vol. 19, Seiten 872-883 bekannt, aus denen durch Sulfonierung die sulfonierten Arylphosphine der allgemeinen Formel 3 erhalten werden.

[0047] Die Rhodium-Konzentration in der ionischen Flüssigkeit beträgt 10 bis 1000 Gew.-ppm, vorzugsweise 50 bis 500 Gew.-ppm, jeweils bezogen auf die ionische Flüssigkeit. Obgleich es möglich ist, als Katalysator die stöchiometrisch zusammengesetzte Rhodium-Phosphor-Komplexverbindung einzusetzen, arbeitet man üblicherweise in Gegenwart von überschüssigem Phosphorliganden, d.h. Ligand, der mit Rhodium keine komplexe Bindung eingegangen ist. Man bezeichnet auch die Rhodium-Phosphor-Komplexverbindung zusammen mit dem überschüssigen Liganden als Katalysatorsystem. Je mol Rhodium wendet man bevorzugt 2 bis 1000 mol Phosphor in Form der organischen Phosphor(III)-Verbindungen an. Besonders bewährt haben sich molare

Verhältnisse von Rhodium zu Phosphor im Bereich von 1:5 bis 1:100. Der Rhodium-Phosphor-Komplekxkatalysator braucht nicht einheitlich zusammengesetzt sein, sondern kann z.B. aus einem Gemisch von Rhodium-Komplexverbindungen bestehen, die sich durch die Art der Phosphorverbindungen unterscheiden.

[0048] Ebenso kann der in der ionischen Flüssigkeit enthaltene freie Phosphorligand aus einem Gemisch unterschiedlicher organischer Phosphor(III)-Verbindungen zusammengesetzt sein.

[0049] Die zweite Komponente des Katalysatorsystems, das Rhodium, kann entweder als Metall in feinverteilter Form, vorzugsweise auf einem Träger wie Aktivkohle, Calciumcarbonat, Tonerde oder ähnlichen Substraten oder als Rhodiumverbindung eingesetzt werden. Beispiele für anorganische oder organische Rhodiumverbindungen, in denen das Rhodium in seinen verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen kann, sind die Rhodiumoxide Rh_2O , Rh_2O_3 , RhO_2 , RhO_3 , die Salze der anorganischen Wasserstoffsäuren wie Halogenide, Sulfide, Selenide und Telluride, die Salze anorganischer Sauerstoffsäuren wie Rhodiumnitrat, Rhodiumsulfat, Rhodiumperchlorat, sowie die Salze aliphatischer Mono- oder Polycarbonsäuren wie Rhodiumacetat, Rhodiumpropionat, Rhodiumoxalat, Rhodiummalonat und Rhodium-2-ethylhexanoat. Weiterhin haben sich Carbonylverbindungen des Rhodiums wie Tricarbonylrhodium, $Rh(CO)_3$, Tetracarbonylrhodium, $[Rh(CO)_4]_2$, Tetra- und Rhodiumdodekacarbonyl, $Rh_4(CO)_{12}$ und Rhodiumacetylacetonato dicarbonyl $[Rh(acac)(CO)_2]$ sehr bewährt. Halogen-carbonylverbindungen wie Dicarbonylrhodiumbromid, $[Rh(CO)_2]Br$ und Dicarbonylrhodiumjodid, $[Rh(CO)_2]I$, können zwar auch eingesetzt werden, finden wegen des korrosiven Verhaltens der Halogenionen jedoch nur begrenzte Anwendung. Schließlich sind auch komplexe Verbindungen des Rhodiums, insbesondere Rhodium(III)-Verbindungen, geeignete Ausgangsmaterialien zur Herstellung der katalytisch aktiven Metallkomponente im Katalysatorsystem. Diese Verbindungen enthalten ein-, zwei- oder dreibindige Liganden wie β -Diketone, z.B. Acetylaceton, ferner Alkylamine, Alkyl- oder Aryldiamine, stickstoffhaltige Heterocyclen wie Pyridin oder aliphatische oder cycloaliphatische und diethylenisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Cyclopentadien und 1,5-Cyclooctadien. Für die Bildung des Katalysatorsystems besonders geeignete Rhodiumverbindungen sind die Rhodiumoxide, die Rhodiumcarbonyle, Rhodiumacetat, Rhodium-2-ethylhexanoat und Rhodium(III)-acetylacetonat.

[0050] Das Katalysatorsystem kann im Anfangsstadium der Umsetzung in situ, d.h. in der Reaktionsphase, unter Reaktionsbedingungen und in Gegenwart des Olefins aus den Komponenten Rhodium oder Rhodiumverbindung, organische Phosphorverbindung und Synthesegas hergestellt werden. Es ist aber auch möglich, das Katalysatorsystem getrennt von der Hydroformylierungsstufe in einem eigenen Reaktionsschritt zu präformieren und darauf dem Reaktionsgemisch zuzusetzen. Zur Präformierung suspendiert oder löst man metallisches Rhodium oder eine Rhodiumverbindung und organische Phosphorverbindung in der ionischen Flüssigkeit und behandelt das Gemisch mit Synthesegas. Typische Reaktionsbedingungen sind Temperaturen von 90 bis 150°C, insbesondere 100 bis 120°C und Drücke von 0,2 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 5 MPa. Die Reaktionszeit beträgt in Abhängigkeit von den gewählten Reaktionsbedingungen bis zu 5 h.

[0051] Die Umsetzung der Olefine bzw. der olefinisch ungesättigten Verbindungen mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid zu Carbonylverbindungen erfolgt bei Temperaturen von 20 bis 150°C, bevorzugt 80 bis 140°C und insbesondere 100 bis 125°C und Drücken von 0,1 bis 20 MPa, vorzugsweise 0,5 bis 12 MPa und insbesondere 1 bis 7 MPa. Die im Einzelfall anzuwendenden Reaktionsbedingungen hängen auch von der Art der umzusetzenden olefinischen Verbindung ab. So lassen sich reaktionsfähige Einsatzstoffe bereits bei relativ niedrigen Temperaturen und Drücken und in Gegenwart geringer Katalysatormengen umsetzen, während reaktionsträgere Verbindungen entsprechend energiereichere Reaktionsbedingungen erfordern.

[0052] Die Zusammensetzung des Synthesegases, d.h. die Anteile von Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Gasgemisch, kann in weiten Grenzen variiert werden. Im allgemeinen setzt man Gemische ein, in denen das Volumenverhältnis von Kohlenmonoxid zu Wasserstoff 5 : 1 bis 1 : 5 beträgt. Üblicherweise ist dieses Verhältnis 1 : 1 oder weicht von diesem Wert nur wenig ab.

[0053] Die olefinische Verbindung kann als solche oder in Lösung der Hydroformylierung zugeführt werden. Geeignete Lösungsmittel sind Ketone wie Aceton, Methyläthylketon, Acetophenon, Dialkylether, wie Di-n-butylether, niedere aliphatische Nitrile wie Acetonitril, Propionitril oder Benzonitril, Dimethylformamid, lineare oder verzweigte gesättigte aliphatische Monohydroxyverbindungen wie Methanol, Ethanol, Propanol und Isopropanol, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol oder Toluol und gesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclopentan oder Cyclohexan oder gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe.

[0054] Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl absatzweise als auch kontinuierlich durchgeführt werden. Nach Beendigung der Umsetzung erhält man zwei Phasen, das spezifisch leichtere Reaktionsprodukt als

obere und die spezifisch schwerere Katalysatorlösung als untere Phase. Beide Stoffgemische lassen sich in einfacher Weise, z.B. durch Dekantieren, voneinander trennen.

[0055] Zur Erleichterung und Vervollständigung der Phasentrennung kann es sich als zweckmäßig erweisen, ein unpolares organisches Lösungsmittel zuzusetzen. Als organische unpolare Lösungsmittel sind aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Pentan, Hexan, Cyclohexan, Heptan, Octan, i-Octan, Decan, Dodecan, Toluol, Xylol, Mesitylen oder Ethylbenzol geeignet. Nach Phasentrennung kann das Katalysatorsystem partiell oder vollständig in den Hydroformylierungsprozeß zurückgeführt werden. Die abgetrennte organische Phase wird in Lösungsmittel und Rohaldehyd destillativ aufgetrennt, wobei das Lösungsmittel in den Phasentrennprozeß zurückgeführt werden kann und der Rohaldehyd weiteren Reinigungsprozessen oder einer nachfolgenden Umsetzung zugeleitet wird.

[0056] Die Anwendung des neuen Verfahrens ist nicht auf bestimmte Olefine als Ausgangsstoffe beschränkt. Dementsprechend können aliphatische, cycloaliphatische Verbindungen oder Verbindungen mit einem Alkylarylrest, die eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen besitzen und gegebenenfalls auch noch funktionelle Gruppen enthalten, umgesetzt werden. Beispiele für aliphatische Verbindungen sind lineare oder verzweigte Olefine mit end- oder innenständigen Doppelbindungen wie Ethylen, Propylen, Buten-1, Buten-2, Isobuten, Penten-1, 2-Methylbuten-1, Hexen-1, Hepten-1, Octen-1, Octen-2, Octen-3, 2,4,4-Trimethylpenten-1, Nonen-1, 2-Propylhexen-1, Decen-1, Decen-3, Undecen-3, 4,4-Methylnonen-1, 6-Propyldecen-1. Auch konjugierte Polyolefine, wie z.B. Butadien-1.3 lassen sich mit Erfolg umsetzen. Als cycloaliphatische Einsatzstoffe kommen z.B. Dicyclopentadien, Vinylcyclohexen, Cyclooctadien und cyclische Terpene wie Limonen, und Pinen in Betracht. Beispiele für Olefine mit einem Alkylarylrest sind Styrol, α -Methylstyrol, 1,1-Diphenylethylen, Divinylbenzol und m-Hexylstyrol.

[0057] Beispiele für olefinische Verbindungen mit funktionellen Gruppen sind Alkohole, Aldehyde, Carbonsäuren, Ester, Nitrile und Halogenverbindungen. Zu ihnen gehören Vinylverbindungen, insbesondere Ether und Ester wie Vinylmethylether, Vinylethylether, β -Vinyl-naphthalin, o-Vinyl-p-xylol, Vinylacetat; Allylverbindungen, unter ihnen insbesondere die Alkohole und Ester wie Allylalkohol, Allylethylether und Allylacetat; Aldehyde wie Acrolein, Methacrolein, Crotonaldehyd; Ester der Acrylsäure, der Methacrylsäure, der Fumarsäure und der Maleinsäure; Acrylnitril. Diese Aufzählung geeigneter Ausgangsstoffe ist nicht erschöpfend, sondern lediglich beispielhaft.

[0058] Der erfindungsgemäße Prozeß eignet sich insbesondere zur Hydroformylierung wasserempfindlicher Olefine und Olefinderivate, wie die Ester des Vinylalkohols, z.B. Vinylacetat, Vinylpropionat, des Allylalkohols, wie Allylacetat, Allylpropionat, Allylbutyrat, die Ester der Acrylsäure und die Acetale des Acroleins. Nach dem neuen Verfahren lassen sich Olefine und Olefinderivate mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen hydroformylieren.

[0059] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, diese aber nicht einschränken.

Beispiele

1. Hydroformylierung von 1-Octen in BEIM-Tos (Vergleichsbeispiel)

[0060] Eine Katalysatorlösung enthaltend 5,3 mg $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ und 40,0 mg 4,6-Bis(diphenylphosphino)-9,9'-dimethyl-2,8-dinatriumdisulfonatoxanthen in 5 mL 1-Butyl-3-ethylimidazolium-tosylat (BEIM-Tos) und 0,87 g Dibutylether als internem Standard wurde 0,5 h bei 120°C mit Synthesegas ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$) bei einem Gesamtdruck von 1,1 MPa im Autoklaven präformiert. Nach Präformierung wurden 2,24 g 1-Octen zugegeben und 2 h bei 1,1 MPa hydroformyliert. Der Reaktorinhalt wurde auf Raumtemperatur gekühlt, ausgebaut und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde gaschromatographisch analysiert und der Rhodiumgehalt per ICP-Messung (ICP = Inductive Coupled Plasma) bestimmt.

Umsatz: 56 %, $n/i = 33:1$, $\text{TOF} = 270 \text{ h}^{-1}$ (turn-over-frequency), Summe an Hydrierungs- und Isomerisierungsprodukten: 8,4 %, $[\text{Rh}] = 0,060 \text{ ppm}$ (Rhodium-Konzentration in der abgetrennten organischen Phase).

2. Hydroformylierung von 1-Octen in BMIM-OcSO₄

[0061] Eine Katalysatorlösung enthaltend 5,1 mg $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ und 38,5 mg 4,6-Bis(diphenylphosphino)-9,9'-dimethyl-2,8-dinatriumdisulfonatoxanthen in 5 mL 1-Butyl-3-methylimidazolium-octylsulfat (BMIM-OcSO₄) und 0,84 g Dibutylether als internem Standard wurde 0,5 h bei 120°C mit Synthesegas ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$) bei einem Gesamtdruck von 1,1 MPa im Autoklaven präformiert. Nach Präformierung wurden 2,28 g 1-Octen zugegeben und 2 h bei 1,1 MPa hydroformyliert. Der Reaktorinhalt wurde auf Raumtemperatur ge-

kühlt, ausgebaut und zur Phasentrennung wurden 6 mL Cyclohexan zugegeben. Die organische Phase wurde gaschromatographisch analysiert und der Rhodiumgehalt per ICP-Messung bestimmt.

Umsatz: 63 %, $n/i = 49 : 1$, $\text{TOF} = 323 \text{ h}^{-1}$, Summe an Hydrierungs- und Isomerisierungsprodukten: 10,0 %, $[\text{Rh}] = 0,368 \text{ ppm}$.

Vergleichsbeispiel

Hydroformylierung von 1-Octen in BMIM-PF₆

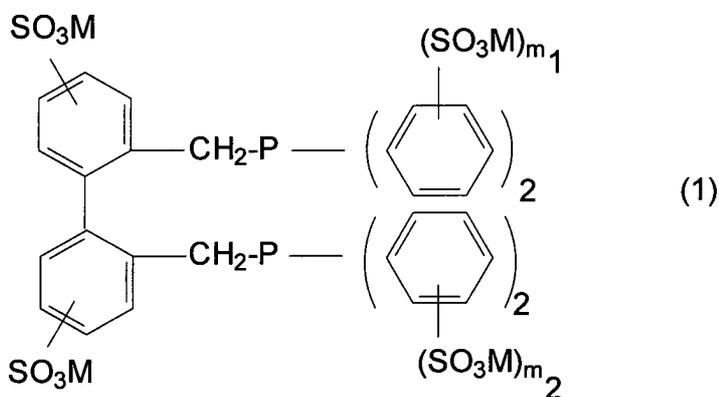
[0062] Eine Katalysatorlösung enthaltend 5,1 mg $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ und 38,1 mg 4,6-Bis(diphenylphosphino)-9,9'-dimethyl-2,8-dinatriumdisulfonatoxanthen in 5 mL 1-Butyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat (BMIM-PF₆) und 0,86 g Dibutylether als internem Standard wurde 0,5 h bei 120°C mit Synthesegas ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1 : 1$) bei einem Gesamtdruck von 1,1 MPa im Autoklaven präformiert. Nach Präformierung wurden 2,37 g 1-Octen zugegeben und 2 h bei 1,1 MPa hydroformyliert. Der Reaktorinhalt wurde auf Raumtemperatur gekühlt, ausgebaut und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde gaschromatographisch analysiert und der Rhodiumgehalt per ICP-Messung bestimmt.

Umsatz: 17 %, $n/i = 33 : 1$, $\text{TOF} = 85 \text{ h}^{-1}$, Summe an Hydrierungs- und Isomerisierungsprodukten: 3,0 %, $[\text{Rh}] = 0,027 \text{ ppm}$.

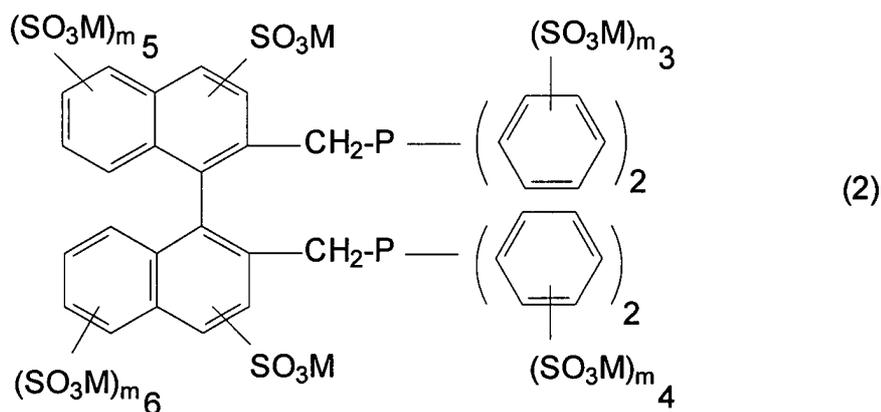
[0063] Wie die Ergebnisse der erfindungsgemäßen Beispiele zeigen, lassen sich deutlich höhere Umsatz-, Selektivitäts- und TOF-Werte in der Hydroformylierungsreaktion beobachten, wenn man anstelle der bekannten ionischen Flüssigkeiten auf Basis von komplexen Halogen haltigen Anionen solche ionische Flüssigkeiten verwendet, die aus organischen Sulfonaten oder Sulfaten als Anionen aufgebaut sind. Auch der Rhodiumausgang aus der ionischen Flüssigkeit in die organische Phase ist gering.

Patentansprüche

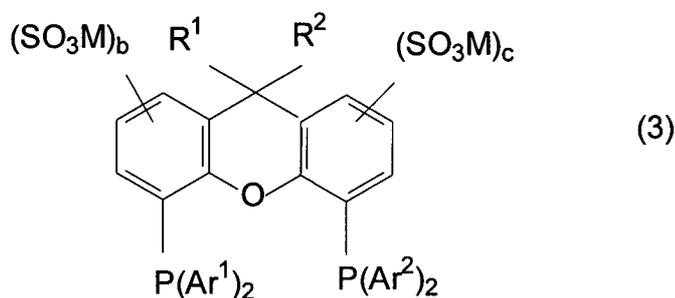
1.) Verfahren zur Herstellung von Aldehyden durch Umsetzung von Monoolefinen, konjugierten und nicht-konjugierten Polyolefinen, Cycloolefinen oder Derivaten dieser Verbindungsklassen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei Temperaturen von 20 bis 150°C und Drücken von 0,1 bis 20 MPa in Gegenwart einer nicht wäßrigen ionischen Flüssigkeit der allgemeinen Formel $(\text{Q}^{\oplus})_a \text{A}^{\ominus}$ und mindestens einer Rhodiumverbindung und mindestens eines sulfonierten Arylphosphins, **dadurch gekennzeichnet**, dass das sulfonierete Arylphosphin für ein sulfoniertes Diarylphosphin der allgemeinen Formel (1) steht



in der m_1 und m_2 , unabhängig voneinander, für 0 oder 1 steht, wobei die Verbindung der Formel (1) bis sechs $-\text{SO}_3\text{M}$ -Gruppen enthält und wobei M für Ammonium, Natrium oder Kalium steht; dass das sulfonierete Arylphosphin für ein sulfoniertes Diarylphosphin der allgemeinen Formel (2) steht



in der m_3 , m_4 , m_5 und m_6 unabhängig voneinander für 0 oder 1 steht, wobei die Verbindung der Formel (2) vier bis acht $-\text{SO}_3\text{M}$ -Gruppen enthält, und wobei M für Ammonium, Natrium oder Kalium steht; dass das sulfonierte Arylphosphin für ein sulfoniertes Diarylphosphin der allgemeinen Formel (3) steht



in der R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1-6 Kohlenstoffatomen oder einen Aralkylrest mit 7-14 Kohlenstoffatomen bedeuten, b und c gleich oder verschieden sind und 1, 2 oder 3 bedeuten, M für Ammonium, Natrium oder Kalium steht und Ar^1 und Ar^2 gleiche oder verschiedene Arylgruppen mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen bedeuten; und dass Q^\oplus ausgewählt wird aus der Gruppe 1-Ethyl-3-methyl-2,4,5-H-imidazolium, 1-Propyl-3-methyl-2,4,5-H-imidazolium, 1-Butyl-3-methyl-2,4,5-H-imidazolium, 1-Butyl-3-ethyl-2,4,5-H-imidazolium, 1,3,4,5-Tetramethyl-2-H-imidazolium, 2,4,5-Trimethyl-1,3-H-imidazolium, 1,2,3,4,5-Pentamethylimidazolium, 1,2,3,5-Tetramethyl-4-H-imidazolium, 1,2,3,4-Tetramethyl-5-H-imidazolium, 1,3,4,5-Tetraphenyl-2-H-imidazolium, 1,3-Dimethyl-4,5-diphenyl-2-H-imidazolium, 1-Ethyl-3-isopropyl-2,4,5-H-imidazolium, 1-Butyl-3-octanyl-2,4,5-H-imidazolium, 1-Propyl-3-octanyl-2,4,5-H-imidazolium, 1-Ethyl-3-octanyl-2,4,5-H-imidazolium, 1-Methyl-3-octanyl-2,4,5-H-imidazolium, 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-2-H-imidazolium, 1,4,5-Trimethyl-3-trimethylsilyl-2-H-imidazolium, 2-Ethyl-4-methyl-1,3,5-H-imidazolium, 1,3-Adamantyl-4,5-dimethyl-1-H-imidazolium, 1,2,4,5-Tetramethyl-3-H-imidazolium, 1-Methyl-2,3,4,5-H-imidazolium, 1,3-Dimethyl-2,4,5-H-imidazolium, 2-Methyl-4,5-ethyl-1,3-H-imidazolium, 2,4,5-Trimethyl-1,3-H-imidazolium, 1-Ethyl-2,3,4,5-H-imidazolium, 1,3-Diethyl-4,5-dimethyl-2-H-imidazolium, 1,3-Diphenyl-4,5-dimethyl-2-H-imidazolium, 1,3-Diphenyl-2,4,5-H-imidazolium, 1,3-Dimethoxy-4,5-dimethyl-2-H-imidazolium, 1-Trimethylsilyl-2,3,5-trimethyl-4-H-imidazolium, und A^\ominus für ein organisches Sulfat der allgemeinen Formel



steht, wobei R^3 und R^4 einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1-12 Kohlenstoffatomen, einen Alkylarylrest mit 7-12 Kohlenstoffatomen, einen Arylrest mit 6-10 Kohlenstoffatomen, einen Cycloalkylrest mit 5-7 Kohlenstoffatomen oder einen Aralkylrest mit 7-12 Kohlenstoffatomen bedeutet, o gleich 2, 3 oder 4 ist und p ganzzahlige Werte von 1-50 annimmt; und a gleich 1 oder 2 ist und die Anzahl der an dem organischen Rest gebundenen Sulfatreste bedeutet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Sulfat für Octylsulfat steht.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass je mol Rhodium 2 bis 1000, bevorzugt 5 bis 100 mol Phosphor(III) eingesetzt werden.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Rhodiumkonzentration 10 bis 1000 Gew.ppm, vorzugsweise 50 bis 500 Gew.-ppm, bezogen auf die ionische Flüssigkeit

sigkeit, beträgt.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei 80 bis 140°C, vorzugsweise 100 bis 125°C erfolgt.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei Drücken von 0,5 bis 12 MPa und insbesondere 1 bis 7 MPa erfolgt.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die organische aldehydhaltige Phase und die rhodiumhaltige ionische Flüssigkeit durch Phasentrennung voneinander getrennt werden und die abgetrennte rhodiumhaltige ionische Flüssigkeit vollständig oder teilweise in den Hydroformylierungsreaktor zurückgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man während der Phasentrennung ein unpolares organisches Lösungsmittel zusetzt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen