

Temperaturgesteuertes Katalysatorrecycling in der homogenen Übergangsmetallkatalyse: Minimierung des Katalysatorleachings**

Yvonne Brunsch und Arno Behr*

Die Katalyse ist eine Schlüsseltechnologie der chemischen Industrie und trägt einen erheblichen Anteil zu ihrer Wertschöpfung bei. Weniger als 10% der chemischen Prozesse basieren jedoch auf homogenkatalysierten Reaktionen, bei denen der Katalysator und das Produkt nach der Reaktion in derselben Phase vorliegen.^[1] Die Vorteile der homogenen Reaktionsführung sind häufig milde Reaktionsbedingungen und hohe Selektivitäten. Allerdings besteht die technologische Herausforderung der homogenen Katalyse in der effizienten Abtrennung des Katalysators vom Produkt sowie in dem Recycling des Metallkatalysators.^[2]

Die erste großtechnische Anwendung homogener Übergangsmetallkatalysatoren in der chemischen Industrie war die Hydroformylierung. Weltweit werden durch Hydroformylierungen jährlich über 8 Millionen Tonnen Aldehyde und Alkohole aus Alkenen produziert. Diese Zwischenprodukte dienen unter anderem zur Herstellung von Detergentien und Weichmachern. Die technisch bedeutendste Hydroformylierung ist die Umsetzung des kurzkettigen Alkens Propen, die Rhodium-katalysiert durchgeführt wird. Eine wichtige Verfahrensvariante ist der Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Prozess, bei welcher der Katalysator mithilfe einer wässrig-organischen Flüssig-flüssig-Zweiphasentechnik recycelt wird.^[3]

Für die Hydroformylierung langkettiger Alkene ist die Verwendung der wässrig-organischen Flüssig-flüssig-Zweiphasentechnik für das Katalysatorrecycling jedoch nicht geeignet. Da sich langkettige Alkene aufgrund der hohen Polaritätsdifferenz nur geringfügig in der wässrigen Katalysatorphase lösen, tritt eine Stofftransportlimitierung auf, welche lange Reaktionszeiten und nur geringe Umsätze zur Folge hat. In der chemischen Industrie erfolgt die Hydroformylierung langkettiger Alkene zu Aldehyden mit anschließender Hydrierung zu Alkoholen, indem die langkettigen Produkte bei vermindertem Druck thermisch abgetrennt werden. Aufgrund der hohen Siedepunkte der langkettigen Produkte und der damit einhergehenden thermischen Beanspruchung des Katalysators erfolgt jedoch mit der Zeit dessen Zersetzung.^[3]

Für die wirtschaftliche Hydroformylierung langkettiger Alkene mit dem aktiven aber teuren Übergangsmetall Rhodium ist somit ein effektives Katalysatorrecyclingkonzept erforderlich. Hier wurde deshalb das Katalysatorrecyclingkonzept der temperaturgesteuerten (oder thermomorphen) Mehrkomponenten-Lösungsmittelsysteme (TML-Systeme) angewendet, das 1999 in unserer Arbeitsgruppe entwickelt wurde (Abbildung 1).^[4]

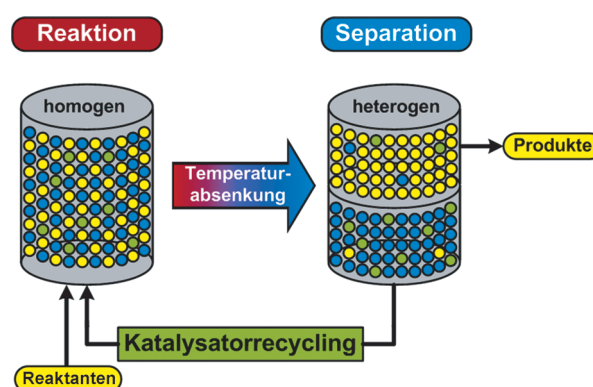


Abbildung 1. Das TML-Katalysatorrecyclingkonzept.

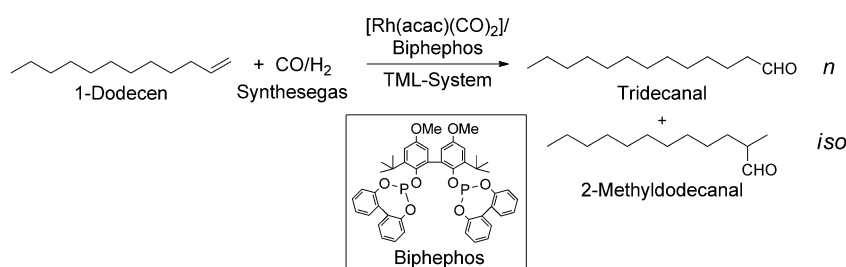
Das Prinzip von TML-Systemen basiert auf einem temperaturabhängigen Phasenverhalten. Im Reaktionsschritt liegt ein TML-System bei Reaktionstemperatur einphasig, also homogen vor, sodass keine Stofftransportprobleme auftreten. Im Phasenseparationsschritt hat das TML-System nach Absenken der Temperatur eine Mischungslücke und entmischt sich in zwei flüssige Phasen, eine polare und eine unpolare Phase. In der polaren Phase löst sich der Katalysator, während die unpolare Phase das organische Produkt beinhaltet. Die unterschiedlichen Lösungseigenschaften von Katalysator und Produkt in den beiden Flüssigphasen ermöglichen so deren Trennung. Nach der Reaktion und Phasenseparation kann die unpolare Produktphase aufgereinigt und die polare Katalysatorphase recycelt werden. Löst sich jedoch der Katalysator unerwünschterweise in der Produktphase, findet ein Austrag des Katalysators („catalyst leaching“) statt.^[5]

Als Modellreaktion wurde in dieser Arbeit experimentell die homogenkatalysierte Hydroformylierung des langkettigen 1-Dodecens zum linearen *n*-Tridecanal mit dem hochselektiven Katalysatorsystem $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]/\text{Biphephos}$ untersucht (Schema 1, $\text{acac} = \text{acetylacetonato}$). Diese Ergebnisse zur Hydroformylierung in TML-Systemen werden im Rahmen einer interdisziplinären Verfahrensentwicklung verwendet.^[6] Bei der Hydroformylierung werden als Nebenpro-

[*] M. Sc. Y. Brunsch, Prof. Dr. A. Behr
Fakultät für Bio- und Chemieingenieurwesen
Technische Chemie A (Chemische Prozessentwicklung)
Technische Universität Dortmund
Emil-Figge-Straße 66, 44227 Dortmund (Deutschland)
E-Mail: arno.behr@bci.tu-dortmund.de
Homepage: <http://www.tca.bci.tu-dortmund.de>

[**] Dieses Projekt wird von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich InPROMPT Transregio 63) gefördert. Der Firma Umicore danken wir für den Rhodiumkatalysator und I. Henkel für die ICP-OES-Messungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201208667> zu finden.



Schema 1. Reaktionsgleichung der Hydroformylierung von 1-Dodecen.

dukte isomere Alkene und Dodecan gebildet. Unter Verwendung des zweizähligen Phosphitliganden Biphephos können laut Literatur sehr hohe *n/iso*-Verhältnisse der Aldehyde bis zu 97:3 erzielt werden.^[7]

Die in der Literatur bekannten Untersuchungen zur Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von 1-Dodecen handeln überwiegend von dem Einsatz der Flüssig-flüssig-Zweiphasentechnik zur Entwicklung eines Katalysatorrecyclings.^[8] Außerdem wird die Verwendung von Mikroemulsionen und micellaren Lösungsmittelsystemen (MLS) beschrieben.^[9] Das TML-Katalysatorrecyclingkonzept wurde bereits bei einer Vielzahl homogenkatalysierter Reaktionen erfolgreich eingesetzt.^[10] Für die Hydroformylierung langkettiger Alkene ist der Einsatz von thermomorphen Lösungsmittelsystemen beschrieben.^[11] Die Hydroformylierung von 1-Dodecen wurde bisher in dem organischen Zweiphasensystem Polyethylenglycol-400/1,4-Dioxan/*n*-Heptan untersucht, welches unter Reaktionsbedingungen heterogen vorliegt. Es wurde unter optimalen Bedingungen ein Umsatz von 96 % erreicht mit einem moderaten *n/iso*-Verhältnis von 1:1. In 23 Wiederverwendungszyklen kam es zu einem durchschnittlichen Katalysatoraustrag von 1 %.^[12] In unseren interdisziplinären Studien wurde das TML-System Dimethylformamid (DMF)/Decan untersucht.^[13] Dazu wurden anhand der Reinstoffe die thermodynamischen Grundlagen und das temperaturabhängige Phasenverhalten ermittelt. Mit dem TML-System DMF/Decan wurde für die Hydroformylierung von 1-Dodecen bereits ein Katalysatorrecycling in acht Recyclingzyklen demonstriert.^[13a]

Im Rahmen dieser Arbeit haben wir für eine ganzheitliche Prozessentwicklung den Fokus erstmals auf die Untersuchung der Katalysatorabtrennung gelegt. Eine möglichst vollständige Rückführung des Katalysators ist für ein wirtschaftlich rentables Verfahren mit teuren Rhodiumkatalysatoren unbedingt erforderlich. Aus diesem Grund ist für die chemische Prozessentwicklung homogenkatalysierter Reaktionen auch die Kenntnis der Einflussfaktoren auf das Katalysatorleaching essenziell. Hier gehen wir der Frage nach, wie das Katalysatorleaching effektiv minimiert werden kann. Zur Beurteilung der Effizienz des Katalysatorrecyclings wurde die Trennung von Produkt und Katalysator während des Phasenseparationschrittes betrachtet und das Katalysatorleaching bestimmt.

Zunächst wurden drei verschiedene TML-Systeme auf ihre Eignung für ein Katalysatorrecycling getestet. Sowohl in dem TML-System Propylencarbonat/Decan (Nr. 1 in Tabelle 1), als auch in den TML-Systemen Acetonitril/Decan

(Nr. 2) und DMF/Decan (Nr. 3) wurden hohe Umsätze von 99 % erreicht mit *n/iso*-Verhältnissen von 99:1. Jedoch lag das Katalysatorleaching in die Produktphase beim Propylencarbonat/Decan-System mit 35 % um ein fünffaches höher als beim DMF/Decan-System. Fast die Hälfte des Rhodiumkatalysators hat sich beim Acetonitril/Decan-System in der „falschen“ Phase gelöst. Deswegen wurde

Tabelle 1: Hydroformylierungsergebnisse und Katalysatorleaching bei Variation des TML-Systems.^[a]

Nr.	Polare TML-Komponente	X [%] ^[b]	Y [%] ^[c]	<i>n/iso</i>	Rh [%] ^[d]	P [%] ^[e]
1	Propylencarbonat	99	79	99:1	35	36
2	Acetonitril	99	79	99:1	43	34
3	Dimethylformamid	99	80	99:1	7	9

[a] $T = 100^\circ\text{C}$, $p = 20$ bar, 30 mL Lösungsmittel: polare TML-Komponente/Decan 50:50 (Gew.-%), $t = 1$ h. [b] Umsatz X des 1-Dodecens [c] Aldehydausbeute Y. [d] Rhodiumleaching. [e] Ligandenleaching.

in weiteren Untersuchungen das TML-System DMF/Decan mit dem geringsten Katalysatorleaching betrachtet.

Anschließend wurde ermittelt, welche Parameter Einfluss auf das Katalysatorleaching ausüben und wie es effektiv minimiert werden kann. Basierend auf den Ergebnissen zur Untersuchung des Phasenverhaltens wurde zunächst der Substratanteil im Bereich von 10–30 Gew.-% variiert (Tabelle 2, Nr. 1–5).^[13a] In allen Hydroformylierungsexperimenten wurden Aldehydausbeuten über 80 % erzielt. Somit ist mit steigendem Substratanteil auch der Produktanteil in der Reaktionslösung gestiegen. Mit der Erhöhung des Substrat- bzw. Produktanteils steigt auch das Katalysatorleaching an. Bis maximal 25 Gew.-% Substrat konnte bei einer Separationstemperatur von 25°C eine Phasentrennung erreicht werden. Bei einem Anteil von 30 Gew.-% war für eine Pha-

Tabelle 2: Hydroformylierungsergebnisse und Katalysatorleaching bei Variation des Substratanteils sowie bei Variation der Separationstemperatur T_{Sep} .^[a]

Nr.	C ^[b]	T_{Sep} [$^\circ\text{C}$]	X [%] ^[c]	Y [%] ^[d]	<i>n/iso</i>	Rh [%] ^[e]	P [%] ^[f]
1	10	25	99	80	99:1	3	5
2	15	25	99	80	99:1	7	9
3	20	25	99	81	99:1	19	21
4	25	25	99	81	99:1	45	46
5	30	10	99	81	99:1	61	61
6	15	35	99	81	99:1	10	13
7	15	25	99	81	99:1	5	6
8	15	16	99	81	99:1	5	4
9	15	5	99	81	99:1	4	3
10	15	0	99	81	99:1	1	2
11	15	-9	99	81	99:1	0	2

[a] $T = 100^\circ\text{C}$, $p = 20$ bar, 30 mL Lösungsmittel: DMF/Decan 50:50 (Gew.-%), $t = 1$ h. [b] Massenanteil des Substrates 1-Dodecen in Gew.-%. [c] Umsatz X des 1-Dodecens. [d] Aldehydausbeute Y. [e] Rhodiumleaching. [f] Ligandenleaching.

sentrennung eine geringere Separationstemperatur von 10 °C erforderlich. Außerdem wurde nachgewiesen, dass das lösungsvermittelnde Produkt das Katalysatorleaching beeinflusst. Die Ergebnisse zeigen, dass es für eine effektive Abtrennung des Katalysators und somit Minimierung des Katalysatorleachings günstiger ist, die Hydroformylierungsreaktion bei geringen Produktanteilen durchzuführen, um nicht in die Nähe des Umschlagpunktes zwischen dem homogenen und heterogenen Gebiet zu gelangen.^[13a] Weiterhin zeigt sich, dass das Leaching des Rhodiumkatalysators im äquimolaren Verhältnis zum Leaching des Phosphitliganden stattfindet. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass ein Rhodium-Ligand-Komplex mit der Produktphase ausgetragen wird.

Der Einfluss der Separationstemperatur T_{Sep} auf das Katalysatorleaching wurde genauer untersucht (Tabelle 2, Nr. 6–11). Dabei wurde nachgewiesen, dass das Katalysatorleaching in die Produktphase durch niedrige Separationstemperaturen effektiv minimiert werden kann, da dadurch die Querlöslichkeit der Katalysator- und Produktphase abgesenkt wird. Es sinkt gleichzeitig mit abnehmender Temperatur die Löslichkeit des polaren Lösungsmittels in die Produktphase. Sinkt der Austrag des polaren Lösungsmittels, sinkt auch das Katalysatorleaching. Bei einer Separationstemperatur von 35 °C betrug der Katalysatoraustrag 10 %, während bei einer Separationstemperatur von –9 °C gemäß ICP-OES-Analytik kein Katalysatorverlust detektiert werden konnte.

Zur Überprüfung, ob die Katalysatorkonzentration einen signifikanten Einfluss auf das Katalysatorleaching ausübt, wurde das molare Substrat/Metall-Verhältnis zwischen 100:1 und 5000:1 variiert (Tabelle 3). Mit steigender Katalysator-

Tabelle 3: Hydroformylierungsergebnisse und Katalysatorleaching bei Variation des Substrat/Metall-Verhältnisses.^[a]

Nr.	Substrat/Metall	X [%] ^[b]	Y [%] ^[c]	<i>n</i> / <i>iso</i>	Rh [%] ^[d]	P [%] ^[e]
1	100:1	99	89	98:2	11	14
2	1000:1	99	81	99:1	6	7
3	5000:1 ^[f]	97	82	98:2	1	3

[a] 0.026 mol Substrat, $T = 100$ °C, $p = 20$ bar, 30 mL Lösungsmittel: DMF/Decan 50:50 (Gew.-%), $t = 1$ h. [b] Umsatz X des 1-Dodecens. [c] Aldehydausbeute Y. [d] Rhodiumleaching. [e] Ligandenleaching. [f] Reaktionszeit $t = 5$ h.

konzentration wurde eine Erhöhung der Aldehydausbeute auf 89 % festgestellt. Je größer allerdings die eingesetzte Katalysatormenge ist, desto höher liegt auch das Katalysatorleaching. Bei einem Substrat/Metall-Verhältnis von 5000:1 hat sich nur 1 % des Rhodiumkatalysators in der Produktphase gelöst. Unsere Ergebnisse demonstrieren, dass für die Minimierung des Katalysatorleachings eine geringe Katalysatorkonzentration zu bevorzugen ist.

Ein wichtiges Kriterium für die Auswahl der Lösungsmittel für ein TML-System ist die Polarität. Deswegen wurde die Kohlenstoffkettenlänge der unpolaren TML-Komponente variiert (Tabelle 4, Nr. 1–6). Mit steigender Kettenlänge des unpolaren Alkans wird somit die Polaritätsdifferenz zum polaren Lösungsmittel DMF erhöht. Die Kettenlänge der unpolaren Lösungsmittelkomponente hatte keinen Einfluss

Tabelle 4: Hydroformylierungsergebnisse und Katalysatorleaching bei Variation der unpolaren TML-Komponente sowie bei Variation der Kettenlänge des 1-Alkens.^[a]

Nr.	U ^[b]	V ^[c]	X [%] ^[d]	Y [%] ^[e]	<i>n</i> / <i>iso</i>	Rh [%] ^[f]	P [%] ^[g]
1	C ₆	C ₁₂	99	81	99:1	25	29
2	C ₈	C ₁₂	99	81	99:1	21	24
3	C ₁₀	C ₁₂	99	81	99:1	6	7
4	C ₁₂	C ₁₂	99	81	99:1	6	7
5	C ₁₄	C ₁₂	99	81	99:1	4	4
6	C ₁₆	C ₁₂	99	82	99:1	2	4
7	C ₁₀	C ₆	97	75	99:1	1	2
8	C ₁₀	C ₈	99	82	98:2	2	4
9	C ₁₀	C ₁₀	99	81	99:1	4	6
10	C ₁₀	C ₁₂	99	81	99:1	5	2
11	C ₁₀	C ₁₄	99	81	98:2	11	4
12	C ₁₀	C ₁₆	99	81	97:3	10	7
13	C ₁₀	C ₁₈	99	79	97:3	13	5

[a] $T = 100$ °C, $p = 20$ bar, 30 mL Lösungsmittel: DMF/Decan 50:50 (Gew.-%), $t = 1$ h. [b] Kettenlänge der unpolaren TML-Komponente. [c] Kettenlänge des 1-Alkens [d] Umsatz X des 1-Dodecens. [e] Aldehydausbeute Y. [f] Rhodiumleaching. [g] Ligandenleaching.

auf die Hydroformylierungsreaktion. In allen Versuchen wurden hohe Umsätze, Ausbeuten und *n*/*iso*-Verhältnisse erzielt. Mit steigender Kettenlänge der unpolaren TML-Komponente konnte das Katalysatorleaching effektiv gesenkt werden. Diese Beobachtung ist darauf zurückzuführen, dass mit steigender Kettenlänge der Austrag des polaren Lösungsmittels in die Produktphase sinkt und somit auch das Katalysatorleaching abnimmt. Bei Verwendung von Hexan (C₆) wurden 25 % des Rhodiums in die Produktphase ausgetragen, während das Rhodiumleaching bei Hexadecan (C₁₆) nur noch 2 % betrug.

Ebenfalls wurde überprüft, welchen Einfluss die Kettenlänge des Substrates und somit auch die Kettenlänge des Produktes auf das Katalysatorleaching ausüben (Tabelle 4, Nr. 7–13). Mit langkettigeren Substraten und Produkten haben sich bis zu 13 % des Rhodiumkatalysators in der Produktphase gelöst. Dies ist darauf zurückzuführen, dass mit steigender Kettenlänge des Substrates bzw. Produktes die Löslichkeit des polaren DMF in die Produktphase ansteigt und somit auch gleichzeitig das Katalysatorleaching. Ebenfalls lösen sich mit steigender Kettenlänge die Substrate und Produkte bevorzugt in der Produktphase. Je kurzketziger das Substrat bzw. das Produkt ist, desto geringer liegt auch der unerwünschte Austrag des Rhodiumkatalysators.

Die Effizienz des optimierten TML-Konzeptes wurde in Recyclingexperimenten überprüft, bei denen die Katalysatorphase nach der Reaktion abgetrennt und im nächsten Recyclingzyklus erneut eingesetzt wurde (Abbildung 2). Die Hydroformylierung von 1-Dodecen wurde im TML-System DMF/Decan durchgeführt, wobei die Phasenseparation nach jedem Recyclingzyklus bei –10 °C erfolgte. Für den ersten Reaktionszyklus wurde ein Substrat/Metall-Verhältnis von 1000:1 ausgewählt, bei dem eine Reaktionszeit von nur einer Stunde für einen vollständigen Umsatz ausreicht.^[13a]

Das Katalysatorrecycling wurde in insgesamt 30 Recyclingzyklen durchgeführt. Es wurden Aldehydausbeuten in der Produktphase von fast 80 % sowie *n*/*iso*-Verhältnisse von 99:1

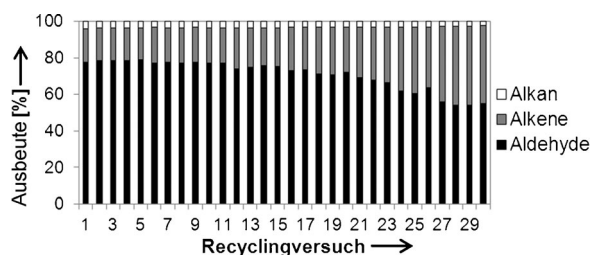


Abbildung 2. Katalysatorrecycling der Hydroformylierung von 1-Dodecan in 30 Recyclingzyklen.

erzielt. Ab dem 13. Recyclingzyklus zeigte sich, dass die Reaktionszeit von einer Stunde für einen vollständigen Umsatz nicht mehr ausreicht, was anhand der sinkenden Aldehydausbeute sowie der steigenden Ausbeute an Alkenen deutlich wurde. Durch Verlängerung der Reaktionszeit konnte der Umsatz erhöht werden. Es wird vermutet, dass in jedem Recyclingzyklus geringe Mengen des Katalysators mit der Produktphase ausgetragen wurden. Deswegen wurde die Produktphase aus Recyclingzyklus 30 analysiert, wobei ein Rhodiumgehalt von 1.7 ppm (1%) und ein Phosphorligandengehalt von 14 ppm (1%) festgestellt wurde. Durch allmähliche Erniedrigung der Katalysatorkonzentration mit den Recyclingzyklen verlängerte sich entsprechend die Reaktionszeit. Diese Hypothese konnte zusätzlich durch Aufnahme eines Reaktionsverlaufes in Recyclingzyklus 30 bestätigt werden (siehe die Hintergrundinformationen): Nach 6 h wurde eine hohe Aldehydausbeute von fast 80% mit einem *n*/iso-Verhältnis von 99:1 erzielt.

Unsere Arbeit zeigt, dass das TML-Konzept ein wertvolles Werkzeug für das schonende Recycling homogener Katalysatoren sein kann und somit ein großes wirtschaftliches Potenzial bietet für die technische Anwendung der homogenen Übergangsmetallkatalyse. Erstmals wurde systematisch untersucht wie das Katalysatorleaching beeinflusst werden kann und welche Einflussfaktoren signifikant sind: Dabei wurde festgestellt, dass das entstehende Produkt einen ungünstigen Einfluss auf das Katalysatorleaching ausübt. Weiterhin konnte das Katalysatorleaching durch Absenkung der Separationstemperatur, der Katalysatorkonzentration und durch Erhöhung der Polaritätsdifferenz der TML-Komponenten effektiv minimiert werden. Das TML-Katalysatorrecyclingkonzept bietet somit hervorragende Möglichkeiten für die Umsetzung industrieller Prozesse homogenkatalysierter Reaktionen.

Experimentelles

In einer typischen Hydroformylierungsreaktion wurde die Katalysatorvorstufe [Rh(acac)(CO)₂] und der Ligand Biphephos im Verhältnis 1:5 ([Rh(acac)(CO)₂] (2.6 × 10⁻⁵ mol, 6.7 mg) und Biphephos (13.0 × 10⁻⁵ mol, 102.3 mg) in den Lösungsmitteln DMF/Decan (50:50 (Gew.-%), 30 mL) gelöst. Nach der Zugabe von 1-Alken (0.026 mol) wurde die Reaktionslösung unter Schutzgasatmosphäre in einen 300-mL-Parr-Stahlautoklaven überführt. Der Autoklav wurde mit 20 bar Synthesegas (CO/H₂ = 1:1) beaufschlagt. Die Reaktionszeit von 1 h wurde bei Beginn des Aufheizens auf 100 °C gestartet. Durch Probenentnahme mit einer Kapillare war die Aufnahme des Reaktionsverlaufs möglich. Die Reaktion wurde durch

Abkühlung mit einem Eiswasserbad beendet. Die Reaktionslösung wurde nach Entfernen des Synthesegases in einem doppelwandigen 50-mL-Scheidetrichter mit einem Kälteumwälzthermostaten (HAAKE K40, Thermo Electron Corporation HAAKE DC50, interne Temperaturregelung, Temperiermedium: Ethylenglycol/Wasser 1:1) auf die gewünschte Separationstemperatur temperiert. Nach der Phasentrennung wurden Proben aus der Produkt- und Katalysatorphase sowohl gaschromatographisch als auch emissionspektrometrisch analysiert.

Eingegangen am 29. Oktober 2012

Online veröffentlicht am 13. Dezember 2012

Stichwörter: Homogene Katalyse · Hydroformylierungen · Katalysatorrecycling · Rhodium · Thermomorphe Lösungsmittelgemische

- [1] F. Schüth, *Chem. Unserer Zeit* **2006**, *40*, 92–103.
- [2] a) A. Behr, *Angewandte Homogene Katalyse*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 1–28; b) A. Behr, P. Neubert, *Applied Homogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**, S. 1–32; c) D. J. Cole-Hamilton, R. P. Tooze, *Catalyst Separation, Recovery and Recycling: Chemistry and Process Design*, Springer, Dordrecht, **2006**, S. 1–36.
- [3] a) M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, S. 574–576; b) P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver, *Rhodium Catalyzed Hydroformylation*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2000**, S. 1–280; c) K. Weissermehl, H. J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 127–140; d) B. Cornils, W. A. Herrmann, I. T. Horváth, W. Leitner, S. Mecking, H. Olivier-Bourbigou, D. Vogt, *Multi-phase Homogeneous Catalysis*, Band 1 und 2, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [4] A. Behr, N. Toslu, *Chem. Ing. Tech.* **1999**, *71*, 490–493.
- [5] a) B. Cornils, W. A. Herrmann, *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis: Concepts and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 327–329; b) A. Behr, R. Roll, *Chem. Ing. Tech.* **2005**, *77*, 748–752; c) A. Behr, G. Henze, D. Obst, B. Turkowski, *Green Chem.* **2005**, *7*, 645–649; d) A. Behr, G. Henze, R. Schomäcker, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1485–1495; e) A. Behr, B. Turkowski, R. Roll, R. Schöbel, G. Henze, *Top. Organomet. Chem.* **2008**, *23*, 19–25; f) A. Behr, G. Henze, L. Johnen, C. Awungacha, *J. Mol. Catal. A* **2008**, *285*, 20–28; g) A. Behr, A. Wintzer, *Chem. Ing. Tech.* **2011**, *83*, 1356–1370.
- [6] <http://www.inprompt.tu-berlin.de/>
- [7] a) C. Vogl, E. Pätzold, C. Fischer, U. Kragl, *J. Mol. Catal. A* **2005**, *232*, 41–44; b) E. Billig, A. G. Abatjoglou, D. R. Bryant, EP0214622B1, **1992**; c) A. Behr, D. Obst, C. Schulte, T. Schosser, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *206*, 179–184; d) X. Y. Huang, R. X. Li, H. Chen, X. J. Li, *Chin. Chem. Lett.* **2003**, *198*, 1–7; e) M. Haumann, M. Jakuttis, R. Franke, A. Schönweiz, P. Wasserscheid, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1822–1827; f) M. Jakuttis, A. Schönweiz, S. Werner, R. Franke, K. D. Wiese, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4584–4588; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4492–4495.
- [8] a) H. Chen, Y. Z. Li, R. X. Li, X. J. Li, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *232*, 41–44; b) W. J. Tic, *Sep. Sci. Technol.* **2009**, *44*, 2609–2625; c) C. Yang, X. Y. Bi, Z. S. Mao, *J. Mol. Catal. A* **2002**, *187*, 35–46; d) M. Yuan, H. Chen, R. X. Li, Y. Z. Li, X. J. Li, *Catal. Lett.* **2004**, *94*, 15–16; e) Y. Zhang, Z. S. Mao, J. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 4496–4505; f) Y. Q. Zhang, Z. S. Mao, T. Y. Chen, *Catal. Today* **2002**, *74*, 23–25; g) E. Pätzold, G. Oehme, C. Fischer, M. Frank, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *200*, 95–103; h) H. Klein, R. Jackstell, M. Beller, *Chem. Commun.* **2005**, *17*, 2283–

- 2285; i) Z. J. Li, J. Y. Jiang, Y. H. Wang, *Chin. Chem. Lett.* **2010**, *21*, 515–518.
- [9] a) M. Haumann, H. Koch, P. Hugo, R. Schomäcker, *Appl. Catal. A* **2002**, *225*, 239–249; b) M. Li, B. Xu, H. J. Zheng, X. Y. Huang, Y. Z. Li, X. J. Li, *Chin. Chem. Lett.* **2004**, *15*, 1022–1024.
- [10] a) A. Behr, C. Fängewisch, *J. Mol. Catal. A* **2003**, *197*, 115–126; b) A. Behr, Q. Miao, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *222*, 127–132; c) A. Behr, R. Roll, *J. Mol. Catal. A* **2005**, *239*, 180–184; d) A. Behr, L. Johnen, A. J. Vorholt, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1271–1277; e) A. Behr, L. Johnen, N. Rentmeister, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2062–2072.
- [11] a) A. Behr, D. Obst, C. Schulte, *Chem. Ing. Tech.* **2004**, *76*, 904–910; b) A. Behr, D. Obst, B. Turkowski, *J. Mol. Catal. A* **2005**, *226*, 215–219; c) J. Tijani, B. ElAli, *Appl. Catal. A* **2006**, *303*, 158–165; d) M. S. Shaharun, H. Mukhtar, B. K. Dutta, *Chem. Eng. Sci.* **2008**, *63*, 3024–3035; e) M. S. Shaharun, H. Mukhtar, B. K. Dutta, *Chem. Eng. Sci.* **2010**, *65*, 3903–3905; f) M. S. Shaharun, B. K. Dutta, H. Mukhtar, S. Maitra, *Chem. Eng. Sci.* **2010**, *65*, 273–281; g) M. S. Shaharun, *J. Appl. Sci.* **2011**, *11*, 1157–1163; h) A. Behr, A. J. Vorholt, *Top. Organomet. Chem.* **2012**, *39*, 103–128.
- [12] Y. C. Yang, J. Y. Jiang, Y. H. Wang, C. Liu, Z. L. Jin, *J. Mol. Catal. A* **2007**, *261*, 288–292.
- [13] a) E. Schäfer, Y. Brunsch, G. Sadowski, A. Behr, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 10296–10306; b) A. Behr, Y. Brunsch, A. Lux, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 2680–2683.