

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
2. August 2001 (02.08.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/55068 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 45/50 Armin, Volker [DE/DE]; An der Steinernen Brücke 10, 67112 Mutterstadt (DE). SAUER, Friedrich [DE/DE]; Karlbacher Weg 24, 67271 Obersülzen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/00853
- (22) Internationales Anmeldedatum: 26. Januar 2001 (26.01.2001) (74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (81) Bestimmungsstaaten (national): CN, US.
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (30) Angaben zur Priorität: 100 03 871.9 28. Januar 2000 (28.01.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE). Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHWAHN, Harald [DE/DE]; Schlossstrasse 68, 69168 Wiesloch (DE). Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.
- BORCHERT, Gerhard [DE/DE]; Helsinkistrasse 17, 67069 Ludwigshafen (DE). DIEHL, Klaus [DE/DE]; Luitpoldstrasse 24, 67454 Hassloch (DE). GRENACHER,

(54) Title: METHOD FOR HYDROFORMYLATING OLEFINS HAVING BETWEEN 20 AND 400 CARBON ATOMS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HYDROFORMYLIERUNG VON OLEFINEN MIT 20 BIS 400 KOHLENSTOFFATOMEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for hydroformylating olefins having between 20 and 400 carbon atoms by reacting the olefins with synthesis gas in the presence of a cobalt carbonyl catalyst, by recovering the cobalt catalyst by extracting the discarded substances resulting from the reaction using an aqueous acidic solution in the presence of oxygen, and by separating the organic and aqueous phases. The inventive method is characterized in that: (a) the aqueous phase is separated away from the organic phase to the greatest possible extent by using mass forces such that the proportion of the aqueous phase dispersed in the organic phase is equal to 2 wt. % or less with regard to the organic phase, and; (b) the organic phase involved in step (a) is subjected to an electric field while effecting the coalescence of the dispersed aqueous phase. This enables the residual cobalt content in the hydroformylation product to be reduced to less than 1 ppm.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen mit 20 bis 400 Kohlenstoffatomen durch Umsetzung der Olefine mit Synthesegas in Gegenwart eines Kobaltcarbonyl-Katalysators und Rückgewinnen des Kobaltkatalysators durch Extraktion des Reaktionsaustrages mit einer wässrigen sauren Lösung in Gegenwart von Sauerstoff und Trennung der organischen und wässrigen Phase, dadurch gekennzeichnet, dass man (a) unter Nutzung von Massekräften die wässrige Phase soweit von der organischen Phase abtrennt, dass der Anteil an in der organischen Phase dispergierter wässriger Phase 2 Gew.-% oder weniger, bezogen auf die organische Phase, beträgt; und (b) die in Schritt (a) enthaltene organische Phase unter Koaleszenz der dispergierten wässrigen Phase einem elektrischen Feld aussetzt. Der Kobaltrestgehalt im Hydroformylierungsprodukt kann auf diese Weise weniger als 1 ppm verringert werden.

WO 01/55068 A1

Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen mit 20 bis 400 Kohlenstoffatomen

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen mit 20 bis 400 Kohlenstoffatomen durch Umsetzung der Olefine mit Synthesegas in Gegenwart eines Kobaltcarbonyl-Katalysators.

Die Hydroformylierung bzw. Oxo-Synthese ist ein seit Jahrzehnten großtechnisch ausgeübtes Verfahren, bei dem aus Olefinen durch Umsetzung mit Gemischen von Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart von Carbonylkomplexen von Metallen der VIII. Nebengruppe des Periodensystems, insbesondere denjenigen des Kobalts oder Rhodiums, die um ein Kohlenstoffatom verlängerten Aldehyde hergestellt werden (vgl. dazu die Monographie "New Syntheses with Carbon Monoxide", J. Falbe (Hrsg.), Springer Verlag 1980.

20

Zur Hydroformylierung längerkettiger Olefine wird gegenwärtig praktisch ausschließlich Kobalt als katalytisch wirksames Metall eingesetzt. Die bekannten Verfahrensvarianten der kobaltkatalysierten Hydroformylierung unterscheiden sich vor allem in der Art und Weise der Abtrennung des homogen im Reaktionsgemisch gelösten Katalysators von den Reaktionsprodukten. Aus Gründen der Wirtschaftlichkeit und zur Befreiung des Hydroformylierungsprodukts vom Katalysator muss dieser möglichst vollständig abgetrennt und in die Synthesestufe zurückgeführt werden. Eine elegante Möglichkeit zur Katalysatorabtrennung ist die Heterogenisierung des homogen gelösten Katalysators in einer mit dem Hydroformylierungsprodukt nicht mischbaren flüssigen Phase.

Dazu wird üblicherweise gemäß den Angaben der DE-A-2404855 das Reaktionsgemisch mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart von wässriger Säure behandelt. Dabei wird das Kobalt von der Oxidationsstufe -1 nach +2 oxidiert und kann sodann durch Extraktion mit der wässrigen Lösung entfernt werden. Die Abtrennung des wässrigen Extraktes erfolgt z. B. durch Dekantieren in einem Phasentrenngefäß oder in anderen dafür geeigneten Einrichtungen.

Bei der Hydroformylierung kurzkettiger Olefine beträgt die in der organischen Phase verbleibende Restmenge an Kobalt üblicherweise

45

weniger als etwa 2 ppm. Mit steigender Kettenlänge der erzeugten Aldehyd/Alkohol-Gemische, d. h. bei Kohlenstoffzahlen von mehr als 12, nehmen die grenzflächenaktiven Eigenschaften der Reaktionsprodukte zu. Dies hat zur Folge, dass die im Entkobaltungs-  
5 schritt zunächst entstehende feindisperse flüssig-flüssig-Gas-Dispersion stabilisiert wird und die Tropfen-Tropfen-Koaleszenz bzw. Tropfen-Grenzflächen-Koaleszenz gehemmt wird. Erst bei längeren Verweilzeiten zerfällt die Emulsion weitgehend in die beiden flüssigen, in sich homogenen Phasen.

10

Die DE-AS-1285997 und die US-A-3488184 beschreiben die Entfernung von Kobalt(II)-salzen aus den Reaktionsprodukten der Oxo-Synthese mit Hilfe von Kationenaustauschern. Nachteilig für einen groß-  
technischen Dauereinsatz ist das Quellverhalten vieler Austausch-  
15 scherharze gegenüber aldehydhaltigem Reaktionsprodukt sowie die aufwendige Regenerierung der Austauscherharze.

Eine Anwendung der Hydroformylierungsreaktion unter Verwendung eines Kobaltkatalysators, die von besonderem Interesse ist,  
20 stellt gemäß EP-A-244616 die Hydroformylierung von Polybutenen oder Polyisobutenen zu Polybutyl- bzw. Polyisobutylaldehyden, -alkoholen oder -estern dar.

Bedingt durch die hohe Viskosität und die oberflächenaktiven Eigenschaften der Oxo-Produkte der Poly(iso)butene ist eine wirk-  
25 same Entfernung des eingesetzten Kobaltkatalysators nur schwer zu erreichen. Bei der oxidativen Zerstörung der im Reaktorausstrag enthaltenen Kobaltcarbonyle in Gegenwart saurer wässriger Lösung bilden sich äußerst stabile Wasser-in-Öl-Emulsionen. Die Phasen-  
30 trennung aufgrund der Dichtedifferenz erfordert sehr lange Verweilzeiten, wodurch eine wirtschaftliche Abtrennung im Erdschwe-refeld nicht möglich ist.

Die WO 98/12235 beschreibt den kombinierten Einsatz von polymeren  
35 Emulsionsspaltern und koaleszenzfördernden Apparaten, um die Phasentrennung von Reaktionsausträgen der Formylierung von Olefinen mit 12 bis 100 C-Atomen zu beschleunigen. Während es mit Hilfe dieser Vorgehensweise gelingt, den Kobaltrestgehalt in den Hydroformylierungsausträgen der C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Olefine unter 1 ppm abzusenken,  
40 verbleibt in den Oxo-Produkten der (Iso)Butenoligomere mit 20 Kohlenstoffatomen oder mehr ein Kobaltrestgehalt von 6 bis 9 ppm. Diese Kobaltrestmengen können sich störend bei der Weiterverarbeitung der Hydroformylierungsprodukte auswirken. Sowohl bei der destillativen Aufarbeitung als auch bei chemischen Umsetzungen in  
45 Gegenwart von Wasserstoff, wie der Hydrierung oder der hydrierenden Aminierung, können sich feste Beläge von Kobaltsalzen oder metallischem Kobalt in den Apparaturen abscheiden, die den Stoff-

## 3

und/oder Wärmetransport beeinträchtigen. Die Abscheidungen müssen in periodischen Abständen mechanisch oder chemisch, z. B. durch Auflösen in Salpetersäure, entfernt werden. Diese erforderlichen Maßnahmen sind umständlich und beeinträchtigen die Wirtschaft-  
5 lichkeit der Weiterverarbeitungsschritte.

Die WO 98/12235 weist auf die Möglichkeit hin, die Abtrennung der feindispersierten Restwassermenge von der organischen Phase mittels elektrostatischer Koalesziervorrichtungen anstelle mechani-  
10 scher Koalesziereinrichtungen vorzunehmen.

Derartige elektrostatische Koalesziervorrichtungen werden bereits bei der Erdölgewinnung zur Abtrennung salzhaltigen Wassers, das aus den Lagerstätten stammt und im Rohöl emulgiert vorliegt, ver-  
15 wendet, vgl. z. B. "Encyclopedia of Chemical Processing and Design", Vol. 17, S. 223, New York 1983; und Chem.-Ing.-Techn. 62 (1990), Nr. 7, S. 525. In der erstgenannten Literaturstelle wird auf S. 224 ausgeführt: "Alle [elektrischen] Entsalzer erfordern die Zugabe von Waschwasser, üblicherweise im Bereich von 4 bis  
20 8 Vol-%, bezogen auf die Roheinsatzmenge."

Es hat sich gezeigt, dass beim Versuch, die nach wässriger Aufarbeitung eines Reaktionsaustrages der Hydroformylierung von Poly(iso)butenen und anschließender Phasentrennung erhaltene,  
25 z. B. noch bis zu 5 Gew.-% Wasser enthaltende organische Phase in einer elektrostatischen Koalesziervorrichtung zu trennen, Kurzschlussströme und die Abscheidung von metallischem Kobalt beobachtet werden, was nachteilig ist. Dieses Phänomen beruht vermutlich auf der hohen elektrischen Leitfähigkeit der wässrigen  
30 Phase aufgrund des Gehalts an gelösten Kobalt(II)-salzen sowie der Neigung der emulgierten Wassertröpfchen zur Ausbildung von perlschnurartigen Aggregaten in Feldrichtung und der vergleichsweise leichten Reduzierbarkeit der Kobalt(II)-salze zu metallischem Kobalt. Diese Probleme erschienen systemimmanent, und eine  
35 naheliegende Lösung war nicht greifbar.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Reaktionsausträge aus der kobaltkatalysierten Hydroformylierung von Olefinen mit 20 bis 400 Kohlenstoffatomen auf Kobaltrestgehalte von  
40 2 ppm oder weniger, insbesondere 1 ppm oder weniger, zu reinigen und dafür ein effizientes und im großtechnischen Dauerbetrieb zuverlässiges Verfahren anzugeben.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur  
45 Hydroformylierung von Olefinen mit 20 bis 400 Kohlenstoffatomen durch Umsetzung der Olefine mit Synthesegas in Gegenwart eines Kobaltcarbonyl-Katalysators und Rückgewinnen des Kobaltkatalysa-

tors durch Extraktion des Reaktionsaustrages mit einer wässrigen sauren Lösung in Gegenwart von Sauerstoff und Trennung der organischen und wässrigen Phase, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man

5

(a) unter Nutzung von Massekräften die wässrige Phase soweit von der organischen Phase abtrennt, dass der Anteil an in der organischen Phase dispergierter wässriger Phase 2 Gew.-% oder weniger, bezogen auf die organische Phase, beträgt,

10

(b) die in Schritt (a) erhaltene organische Phase zur Koaleszenz der restlichen dispergierten wässrigen Phase einem elektrischen Feld aussetzt.

15 Es ist kritisch für das erfindungsgemäße Verfahren, dass der Gehalt an dispergierter Wasserphase auf 2 Gew.-% oder weniger, vorzugsweise 1 Gew.-% oder weniger, insbesondere 0,5 Gew.-% oder weniger, verringert wird, bevor die organische Phase einer Elektrokoalesziervorrichtung zugeleitet wird. Der so von der Hauptmenge  
20 der wässrigen Phase befreiten organischen Phase wird kein Wasser zugesetzt. Dieser Befund ist überraschend, denn er wendet sich gegen die ausdrückliche Anweisung im Stand der Technik (vgl. oben "Encyclopedia of Chemical Processing and Design", Vol. 17), wonach bei der Entfernung von Salzlösungen aus Öl mittels Elektro-  
25 koaleszenz zur zu spaltenden Rohemulsion 4 bis 8 Vol.-% Waschwasser zugesetzt werden sollen.

Die Hydroformylierung erfolgt in an sich bekannten Weise. Sie erfolgt geeigneterweise bei Drucken von 100 bis 400 bar und bei ei-  
30 ner Temperatur von 100 bis 200 °C. Das Synthesegas enthält Kohlenmonoxid und Wasserstoff im Allgemeinen im Verhältnis von 1:10 bis 10:1. Der Kobaltcarbonyl-Katalysator wird zweckmäßigerweise in situ im Hydroformylierungsreaktor aus einer wässrigen Kobalt(II)-salzlösung, z. B. Kobalt(II)-formiat oder -acetatlösung,  
35 gebildet.

Als zu hydroformylierende Olefine kommen solche mit 20 bis 400 Kohlenstoffatome in Betracht, insbesondere Polyalkene, d. h. Oligomere oder Polymere von C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenen, wobei die Oligomere oder  
40 Polymere olefinisch ungesättigt sind. Insbesondere kommen Polyisobutene, vorzugsweise Polyisobutene mit überwiegend endständiger Doppelbindung, wie sie z. B. in der US-A-5,286,823 offenbart sind, in Betracht.

45

## 5

Gewünschtenfalls können zur Viskositätserniedrigung inerte organische Verdünnungsmittel, wie gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe oder aromatische Kohlenwasserstoffe, mitverwendet werden.

5

Der Reaktionsaustrag aus der Hydroformylierung wird geeigneterweise nach Verlassen der Reaktionszone auf Mitteldruck, in der Regel 10 bis 30 bar, entspannt und in die Entkobaltungsstufe geleitet. In der Entkobaltungsstufe wird der Reaktionsaustrag in  
10 Gegenwart von wässriger, schwach saurer Lösung, z. B. mit einem pH-Wert von 2 bis 6, mit Luft oder Sauerstoff bei Temperaturen von vorzugsweise 90 bis 130 °C von Kobaltcarbonylkomplexen befreit. Die Entkobaltung kann gewünschtenfalls in einem mit Füllkörpern, wie z. B. Raschig-Ringen, gefüllten Druckbehälter durch-  
15 geführt werden, in dem eine möglichst hohe Phasenaustauschfläche erzeugt wird.

Aus dem erhaltenen Gemisch von wässriger Phase und organischer Phase wird erfindungsgemäß die wässrige Phase unter Nutzung von  
20 Massekräften soweit abgetrennt, dass der Anteil an dispergierter wässriger Phase 2 Gew.-% oder weniger, vorzugsweise 1 Gew.-% oder weniger, insbesondere 0,5 Gew.-% oder weniger, beträgt.

Zu den Massekräften nutzenden Abtrenntechniken zählen Absetzen-  
25 lassen, Zentrifugieren und mechanische Koaleszenzstufen sowie Kombinationen davon. Am meisten bevorzugt ist eine Kombination von (i) Absetzenlassen und/oder Zentrifugieren, und (ii) einer oder mehreren mechanischen Koaleszenzstufen. In der Regel führt man zunächst durch Absetzenlassen und/oder Zentrifugieren eine  
30 weitgehende Abtrennung der wässrigen Phase unter Erhalt einer Feinemulsion herbei, die sich nicht mehr spontan entmischt und meist noch mehr als 2 bis 5 Gew.-% wässrige Phase enthält.

Zum Absetzenlassen kann das Gemisch aus wässriger und organischer  
35 Phase in eine Beruhigungszone geleitet und aufgetrennt werden. Dies geschieht zweckmäßigerweise in einem liegenden, kontinuierlich betriebenen Phasentrenngefäß, das mit geringer Strömungsgeschwindigkeit durchflossen wird. Bedingt durch den Dichteunterschied der Phasen trennt sich die Emulsion im Erdschwerefeld, so  
40 dass beide Phasen in zusammenhängender Form und weitgehend fremdphasenfrei übereinandergeschichtet vorliegen. Man erhält die wässrige Phase praktisch frei von organischer Phase, so dass die Kobaltsalzlösung ohne weitere Aufarbeitung in die Entkobaltungsstufe zurückgeführt werden kann.

45

## 6

Bevor die als Feinemulsion anfallende organische Phase der Koaleszenz im elektrischen Feld zugeführt werden kann, muss der Restgehalt an dispergierter wässriger Phase auf 2 Gew.-% oder weniger verringert werden. Hierzu benutzt man mit Vorteil eine oder  
5 mehrere mechanische Koaleszenzstufen mit integrierter oder nachgeschalteter Phasentrenneinrichtung. Geeignet sind im Allgemeinen Abscheider mit Koaleszenzeinbauten, wie Füllkörpern, Koaleszenzflächen oder feinporigen Elementen.

10 Bei den Koaleszenzflächeneinbauten handelt es sich in der Regel um Plattenpakete mit gewellten oder schräggestellten Flächen, an denen sich dispergierte Tröpfchen anlagern und zunächst einen Film ausbilden. Wenn dieser Film die Einzelplatte umschließt und dick genug ist, dann bilden sich große Tropfen der dispergierten  
15 Phase an der Plattenkante aus und fallen nach unten. Sie bilden dann eine Schicht im Abscheider, die mechanisch leicht abzutrennen ist.

Bei feinporigen Einbauten zwingt die innere Struktur der Elemente  
20 die feindispergierten Tropfen zum Kontakt mit der inneren Oberfläche, die dann einen Film bilden und als vereinigte größere Tropfen die hohle Struktur der feinporigen Elemente verlassen.

Als Füllkörper sind die üblicherweise bei der Destillation verwendeten Füllkörper geeignet. Vorzugsweise leitet man die Feindispersion von oben nach unten durch eine Füllkörperschüttung. Durch Benetzung der großen Füllkörperoberfläche kommt es zur Oberflächenkoaleszenz und gleichzeitig durch Tropfenbewegung zur Tropfen-Tropfen-Koaleszenz. In einer zweckmäßigen Ausführungsform  
30 wird eine vertikal angeordnete Füllkörperkolonne verwendet, wobei die Füllkörper aus einem Material bestehen, das durch die disperse wässrige Phase benetzt wird, und die Füllkörperschüttung durch die organische Phase geflutet ist. Bevorzugt werden Füllkörperkolonnen verwendet, die mit Füllkörpern aus Metall, z. B.  
35 Metallringen, gefüllt sind. Die sich bildenden großen Tropfen der wässrigen Phase scheiden sich rasch ab und können als Unterphase abgezogen werden. Das Hydroformylierungsprodukt wird oberhalb der Phasentrennschicht abgenommen.

40 Nach der (letzten) mechanischen Koaleszenzstufe enthält die organische Phase 2 Gew.-% oder weniger, vorzugsweise 1 Gew.-% oder weniger, insbesondere 0,5 Gew.-% oder weniger, z. B. 0,05 bis 0,3 Gew.-% dispergierte wässrige Phase, in Form einer Feinstemulsion.

Zweckmäßigerweise hält man im Hinblick auf eine vorteilhafte Viskosität des Hydroformylierungsproduktes bei der Massekräfte nutzenden Abtrennung der wässrigen Phase, insbesondere in der bevorzugten mechanischen Koaleszenzstufe, eine Temperatur von 50 bis  
5 120 °C ein. Die Einhaltung einer Temperatur im angegebenen Bereich ist auch in der Elektrokoaleszenzstufe vorteilhaft.

Bei der Phasentrennung, insbesondere bei der Massekräfte nutzenden Abtrennung der wässrigen Phase, werden mit Vorteil Emulsionsspalter mitverwendet. Als Emulsionsspalter kommen insbesondere  
10 alkoxylierte Verbindungen in Betracht, wie sie üblicherweise in der Erdölindustrie zur Abtrennung des salzhaltigen Wassers Verwendung finden. Diese sind z. B.

- 15 (a) mit Propylenoxid und gegebenenfalls zusätzlich Ethylenoxid alkoxylierte Oligo- und Polyamine und -imine sowie
- (b) alkoxylierte Alkylphenolformaldehydharze und
- (c) Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockcopolymeren sowie
- (d) deren polymere Acrylsäureester,

20

wie sie in der DE-A-2227546 und der DE-A-2435713 (a); DE-A-2013820 (b); DE-A-1545215 (c) und der DE-A-4326772 (d) beschrieben sind.

25 Besonders bevorzugt ist die Verwendung eines Emulsionsspalter, der durch Umsetzung von Polyethylenimin mit einem Molekulargewicht von 10 000 bis 50 000 mit solchen Mengen Propylenoxid und gegebenenfalls zusätzlich Ethylenoxid erhalten wird, dass der Gehalt an Alkoxyeinheiten 90 bis 99 Gew.-% beträgt.

30

Die Aufwandmenge an Emulsionsspaltern, die zur Erzielung des gewünschten Effekts zudosiert wird, beträgt etwa 0,1 bis 100 g/t des eingesetzten organischen Materials, vorzugsweise 2 bis  
20 g/t.

35

Bevorzugt wird der Emulsionsspalter in verdünnter Form kontinuierlich zugegeben. Die Verdünnung mit einem inerten Lösungsmittel, z. B. o-Xylol, erleichtert die Handhabung sowie die Dosierung der geringen benötigten Menge. Die Zugabe erfolgt zweckmäßigerweise nach der Entkobaltung, vorzugsweise zusammen mit der  
40 Zugabe der wässrigen Extraktionslösung und der Luft bei der Entspannung, wodurch der Emulsionsspalter wirkungsvoll eingemischt wird.

45 Die organische Phase, die unter Nutzung von Massekräften von der Hauptmenge der wässrigen Phase befreit worden ist, wird anschließend zur Tropfen-Tropfen-Koaleszenz der dispergierten Tröpfchen



der restlichen wässrigen Phase einem elektrischen Feld ausgesetzt. Die koaleszierte wässrige Phase kann dann in einer integrierten oder nachgeschalteten Phasentrenneinrichtung abgetrennt werden. Zur Koaleszenz im elektrischen Feld kann prinzipiell jede Anordnung aus zwei Elektroden verwendet werden, zwischen die die Feinstemulsion aus organischer Phase und restlicher dispergierter wässriger Phase eingebracht werden kann. Übliche Bauformen sind

10 (a) sogenannte Erdölspalter, die über eine Metallelektrode verfügen, wobei die bereits koaleszierte wässrige Phase als zweite Elektrode wirkt, so dass das elektrische Feld zwischen Metallelektrode und Grenzschrift wirkt,

15 (b) Ringspalter, die zwei konzentrische Elektroden aufweisen, wobei die innere Elektrode meist eine Stabelektrode ist;

(c) Plattenspalter, bei denen die Elektroden als parallele Platten ausgebildet sind.

20 Besonders bewährt haben sich Ringspalter, insbesondere solche, bei denen die äußere Elektrode in einem Abstand von etwa 100 mm um eine als Stabelektrode ausgebildete innere Elektrode angeordnet ist.

25 Man kann mit Gleichspannung oder Wechselspannung arbeiten. Geeignete Gleichspannungen betragen 5 bis 40 kV, vorzugsweise 10 bis 40 kV. Geeignete Wechselspannungen betragen 0,5 bis 20 kV, vorzugsweise 3 bis 5 kV, bei Frequenzen von 50 bis 20 000 Hz.

30 Das erzeugte elektrische Feld ist vorzugsweise inhomogen. Ferner ist bevorzugt, dass die elektrische Feldrichtung senkrecht zur Schwerkraft wirkt.

Bei der Emulsionsspaltung im elektrischen Feld wird eine Erhöhung  
35 der Koaleszenzrate durch eine elektrisch induzierte Bewegung der Tropfen verursacht. Im inhomogenen elektrischen Feld bewegen sich die Tropfen nicht zu den Elektroden, sondern immer in Richtung höherer Feldstärke. Die durch Koaleszenz entstehenden größeren Tröpfchen können sich dann, der Schwerkraft folgend, schneller  
40 absetzen.

Durch die Behandlung im elektrischen Feld kann die wässrige Phase bis auf Werte entsprechend der Löslichkeit der wässrigen Phase im Hydroformylierungsprodukt abgeschieden werden. Der Kobaltrestgehalt lässt sich auf diese Weise bis auf Werte von 2 ppm oder we-

niger, meist 1 ppm oder weniger, vorzugsweise 0,8 ppm oder weniger, senken.

Eine vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird anhand der beigefügten schematischen Zeichnung im Einzelnen erläutert:

Über die Leitungen (1) bis (3) werden dem Hydroformylierungsreaktor (4) Olefin (1) und Synthesegase (Oxogas) (2) sowie eine wässrige Kobaltsalzlösung (3) zugeführt. Im Reaktor (4) findet bei üblichen Hydroformylierungsbedingungen die Umsetzung mit Oxogas zu den sauerstoffhaltigen Verbindungen statt. Der den aktiven Katalysator in Form des Kobaltcarbonylwasserstoffes enthaltende Austrag wird über die Leitung (5) der Entkobaltung (6) zugeführt und dort mit Luft über Leitung (7) und einer wässrigen sauren Kobaltsalzlösung (8) behandelt. Dabei wechselt das Kobalt die Oxidationsstufe von -1 nach +2 und wird in der sauren wässrigen Phase als Kobaltsalz gelöst. Unmittelbar nach der Entkobaltung wird über die Leitung (9) ein Emulsionsspalter zugegeben und der rohe Reaktionsaustrag über Leitung (10) in ein Phasentrenngefäß (11) geleitet. Hier trennen sich die Gasphase und die beiden Flüssigphasen weitgehend. Über die Leitung (12) werden die nichtumgesetzten Anteile der Luft sowie aus der Synthesestufe mitgeführte Anteile an CO und H<sub>2</sub> abgeleitet.

25

Nach der Phasentrennung (11) wird die geringe Menge der wässrigen Phase enthaltende organische Phase über die Leitung (13) in eine mechanische Koaleszenzstufe (14), vorzugsweise in eine Füllkörperlösung, die mit Metallfüllkörpern, z. B. Pallringen, gefüllt sind, geleitet. Im nachgeschalteten Phasentrenngefäß (16), in die die organische Phase über die Leitung (15) gelangt, werden die durch die Koaleszenz vergrößerten Tröpfchen der wässrigen Phase abgeschieden.

35 Der mechanischen Koaleszenzstufe ist über Leitung (17) eine elektrische Koaleszenzstufe (18) nachgeschaltet, in der die feindispersierte wässrige Phase einem elektrischen Feld ausgesetzt wird. Die durch die Koaleszenz vergrößerten Tröpfchen der wässrigen Phase werden vollständig abgeschieden, und man erhält ein praktisch kobaltfreies Produkt, das in üblicher Weise aufgearbeitet werden kann.

Die in den Stufen (11), (16) und (18) abgeschiedene wässrige Phase (8) wird zum Teil in die Entkobaltungsstufe (6) und zum Teil in den Hydroformylierungsreaktor (4) zurückgeführt.

45

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

### Beispiele

5

#### Beispiel 1 (Vergleich, nicht erfindungsgemäß)

In einen Hydroformylierungsreaktor wurden stündlich 3 660 kg einer Mischung aus 1 940 kg Polyisobutenen ( $M_N$  etwa 1 000) und  
10 1 720 kg einer  $C_{10}$ - $C_{14}$ -Paraffinkohlenwasserstofffraktion sowie 300 kg einer wässrig sauren Kobaltformiatlösung, die 1,3 Gew.-% Kobalt enthält, eingeleitet. Das Gemisch wurde bei 183 bis 185 °C mit einem  $CO/H_2$ -Gemisch (40 Vol.-%  $CO$ ; 59,5 Vol.-%  $H_2$ ; 0,5 Vol.-% Inerte) umgesetzt. Zur Aufrechterhaltung eines Gesamtdruckes von  
15 275 bar wurde dem Reaktor druckgeregelt ständig Frischgas der vorgenannten Zusammensetzung zugeführt.

Nach Durchlauf der Reaktionszone wurde das Produkt in eine Entkoblungsstufe unter Absenkung des Druckes auf etwa 20 bar ent-  
20 spannt. Gleichzeitig wurden in die Entkoblungszone stündlich 2 600 kg Kobaltformiatlösung der oben genannten Zusammensetzung sowie 17 kg Luft geleitet. Unmittelbar nach dem Ausgang der Entkoblungsstufe wurde ein Emulsionsspalter als verdünnte Lösung so zugegeben, dass die Konzentration 12 g/t Reaktoraustrag be-  
25 trägt. Als Emulsionsspalter diente ein mit Propylenoxid modifiziertes Polyethylenimin (Molgewicht des zur Herstellung verwendeten Polyethylenimins etwa 20 000; Gehalt an Propoxy-Einheiten 99 Gew.-%).

30 Die vereinigten Ströme aus der Entkoblungsstufe gelangten nach Passieren einer Mischstrecke in ein Phasentrenngefäß, aus dem pro Stunde 200 kg Entspannungsgas in ein Sammelsystem abgeleitet werden. Die Flüssigphasen trennten sich weitgehend voneinander. Die wässrige Kobaltformiatlösung war praktisch frei von organischen  
35 Anteilen und wird teilweise in die Entkoblungsstufe und teilweise in den Reaktor zurückgeführt.

Die organische Phase enthielt noch etwa 0,7 Gew.-% emulgierte Kobaltformiatlösung. Zu deren Abreicherung wurde das Reaktionspro-  
40 dukt auf 80 °C abgekühlt und von oben nach unten durch eine senkrecht stehende Füllkörperkolonne (Länge 6,5 m, Durchmesser 0,7 m) geleitet. Unterhalb der Schüttung setzte sich eine wässrige Kobaltformiatlösung ab, die in den Prozess zurückgeführt wurde, während die organische Phase oberhalb der Grenzschicht ab-  
45 genommen wurde. Die leicht getrübbte organische Phase enthielt

noch 0,14 Gew.-% Wasser sowie 8 ppm Kobalt. Die Vorschrift zur Kobaltbestimmung ist nachstehend angegeben.

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

5

Von der nach Beispiel 1 aus der Füllkörperkolonne abgezogenen, leicht getrüben organischen Phase wurden im Bypass stündlich 330 kg abgezweigt und einer scale-up-fähigen, senkrecht stehenden Zelle eines industrieeüblichen Metercell®-Abscheiders der Petro-  
10 lite Corp., Houston, Texas, mit konzentrisch angeordneter, unisolierter Stabelektrode bei 70 °C zugeführt. Der Abscheider stand unter einem Druck von 1,1 bar, die Querschnittsbelastung betrug etwa 13,5 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> x h. Die Zelle wurde mit einer Gleichspannung von 40 kV betrieben, die Stromaufnahme lag unter 5 mA. Die aus dem  
15 Metercell®-Abscheider ablaufende organische Phase war im Gegensatz zum Hauptstrom wasserklar und wies nur noch einen Restwassergehalt entsprechend der Löslichkeit bei 70 °C von 0,06 Gew.-% auf. Der Kobaltgehalt war auf unter 1 ppm gefallen. Am Boden der Zelle schieden sich stündlich ca. 250 ml wässrige Phase ab, die  
20 1,3 Gew.-% Kobaltsalz (ber. Co) enthielten.

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

Von der nach Beispiel 1 aus der Füllkörperkolonne abgezogenen, leicht trüben organischen Phase wurden 100 ml in die Zelle eines temperierbaren, elektrostatischen Laborabscheiders eingefüllt. Der Abscheider war mit zwei konzentrischen Elektroden ausgerüstet, wobei die innere Elektrode als Metallstabelektrode (Durchmesser 8 mm) ausgeführt war und die äußere Elektrode durch  
30 eine im Ringraum befindliche Elektrolytlösung (Salzlösung) gebildet wurde, welche über die Glaswand (Glasrohrinnendurchmesser 20 mm) isoliert war. Über einen weiteren Ringraum wurde durch zirkulierendes Heizmittel der Abscheider auf 70 °C temperiert. Da der Abscheider in Glas ausgeführt war, konnte der Trennvorgang  
35 sehr gut beobachtet werden. Durch Anlegung von 4 kV Wechselspannung (50 Hz) erfolgte innerhalb von 10 Sekunden eine vollständige Abtrennung der dispersen kobaltsalzhaltigen Wasserphase. Im Gegensatz zur ursprünglichen Probe war die organische Phase nun wasserklar und wies bei 70 °C einen Restwassergehalt von  
40 0,06 Gew.-% auf, welcher der Löslichkeit entspricht. Der Kobaltgehalt der klaren organischen Phase lag unter 1 ppm. Am Boden der Zelle hat sich die rosafarbene, kobaltsalzhaltige Wasserphase abgetrennt.

## 12

## Vorschrift zur massenspektrometrischen Kobalt-Bestimmung

Etwa 2 g der Probe werden einem automatisierten Aufschlussverfahren unterzogen (zunächst Vercracking mit 10 ml Schwefelsäure bei  
5 etwa 320 °C; danach Zerstörung des Rückstandes mit 8 ml Mischsäure bei etwa 160 °C), bei dem die organischen Anteile der Probe durch heiße, konzentrierte Mineralsäuren vercrackt und vollständig oxidiert werden. Nach Abrauchen der Mineralsäuren bleibt das Kobalt in salzsaurer Lösung zurück. Die Aufschlusslösung wird auf 25 ml  
10 eingestellt. In dieser Lösung wird der Kobaltgehalt durch Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) bestimmt.

Folgende Reagenzien werden verwendet:

- 15 Bi-destilliertes oder deionisiertes Wasser
- |  |               |
|--|---------------|
| Schwefelsäure, $\beta$ (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) | ca. 1,84 g/ml |
| Salzsäure, c(HCl)  | ca. 5 mol/l   |
| Salpetersäure, $\beta$ (HNO <sub>3</sub> )               | ca. 1,41 g/ml |
| Perchlorsäure, $\beta$ (HClO <sub>4</sub> )              | ca. 1,67 g/ml |
- 20 Mischsäure: Eine Mischung von Salpetersäure, Schwefelsäure, Perchlorsäure im Volumenverhältnis 2:1:1.

Geräte:

ICP-MS-Spektrometer, z. B. Fa. Perkin Elmer "Elan 5000"

- 25 Messbedingungen:
- |             |           |
|-------------|-----------|
| Zerstäuber: | Crossflow |
| Generator:  | 1 050 W   |
| Messzeit:   | 1,5 s     |
| Masse:      | 59        |

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen mit 20 bis 400  
5 Kohlenstoffatomen durch Umsetzung der Olefine mit Synthesegas  
in Gegenwart eines Kobaltcarbonyl-Katalysators und Rückgewin-  
nen des Kobaltkatalysators durch Extraktion des Reaktionsaus-  
trages mit einer wässrigen sauren Lösung in Gegenwart von  
Sauerstoff und Trennung der organischen und wässrigen Phase,  
10 dadurch gekennzeichnet, dass man
  - (a) unter Nutzung von Massekräften die wässrige Phase soweit  
von der organischen Phase abtrennt, dass der Anteil an in  
der organischen Phase dispergierter wässriger Phase  
15 2 Gew.-% oder weniger, bezogen auf die organische Phase,  
beträgt; und
  - (b) die in Schritt (a) erhaltene organische Phase zur Koales-  
zenz der restlichen dispergierten wässrigen Phase einem  
20 elektrischen Feld aussetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man  
ein inhomogenes elektrisches Feld verwendet.
- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,  
dass man ein Gleichspannungsfeld einer Spannung von 5 bis  
40 kV verwendet.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch  
30 gekennzeichnet, dass man ein Wechselfeldspannungsfeld einer Span-  
nung von 0,5 bis 20 kV und einer Frequenz von 50 bis  
20 000 Hz verwendet.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch  
35 gekennzeichnet, dass die Phasentrennung in Gegenwart eines  
Emulsionsspalters erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man  
als Emulsionsspalter ein mit Propylenoxid und/oder Ethyleno-  
40 xid alkoxiliertes Polyethylenimin verwendet.

## 14

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt (a) eine mechanische Koaleszenzstufe umfasst.
- 5 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als mechanische Koaleszenzstufe eine vertikal angeordnete Füllkörperkolonne verwendet, wobei die Füllkörper aus einem Material bestehen, das durch die disperse wässrige Phase benetzt wird und die Füllkörperschüttung durch die organische  
10 Phase geflutet ist.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man in den Schritten (a) und/oder (b) eine Temperatur zwischen 50 und 120 °C einhält.
- 15 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man als Olefin Polyisobuten einsetzt.

20

25

30

35

40

45

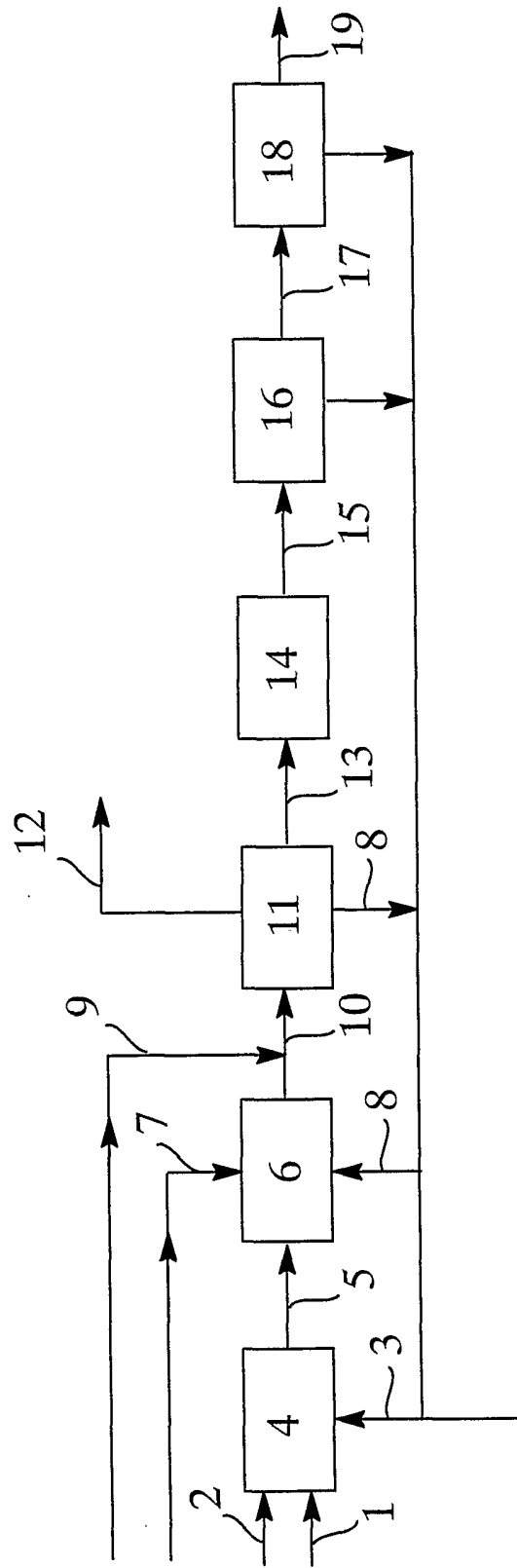


Fig. 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No

PCT/EP 01/00853

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C45/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 98 12235 A (BASF AG ;SAUER FRIEDRICH (DE); SCHWAHN HARALD (DE); BLANKERTZ HEIN) 26 March 1998 (1998-03-26) cited in the application the whole document	1-10
Y	DRAXLER J ET AL: "AUSLEGUNGSKRITERIEN FUER ELEKTROSTATISCHE EMULSIONSSPALTANLAGEN*" CHEMIE. INGENIEUR. TECHNIK, DE, VERLAG CHEMIE GMBH. WEINHEIM, vol. 62, no. 7, 1 July 1990 (1990-07-01), pages 525-530, XP000171965 ISSN: 0009-286X cited in the application page 527, column 2, line 20 - line 29	1-10

 Further documents are listed in the continuation of box C.

 Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 June 2001

Date of mailing of the international search report

27/06/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Janus, S

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP 01/00853

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9812235 A	26-03-1998	CN 1230969 A EP 0927203 A	06-10-1999 07-07-1999
-----			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07C45/50

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 98 12235 A (BASF AG ; SAUER FRIEDRICH (DE); SCHWAHN HARALD (DE); BLANKERTZ HEIN) 26. März 1998 (1998-03-26) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-10
Y	DRAXLER J ET AL: "AUSLEGUNGSKRITERIEN FUER ELEKTROSTATISCHE EMULSIONSSPALTANLAGEN*" CHEMIE. INGENIEUR. TECHNIK, DE, VERLAG CHEMIE GMBH. WEINHEIM, Bd. 62, Nr. 7, 1. Juli 1990 (1990-07-01), Seiten 525-530, XP000171965 ISSN: 0009-286X in der Anmeldung erwähnt Seite 527, Spalte 2, Zeile 20 - Zeile 29	1-10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Juni 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/06/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Janus, S

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 01/00853

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9812235 A	26-03-1998	CN 1230969 A EP 0927203 A	06-10-1999 07-07-1999
<hr/>			