

(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
21. März 2002 (21.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/22696 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 8/00, C08C 19/00 (74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/10500 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 11. September 2001 (11.09.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 45 056.3 12. September 2000 (12.09.2000) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): RÖPER, Michael [DE/DE]; Pegauer Str. 10, 67157 Wachenheim (DE). BLANKERTZ, Heinrich-Josef [DE/DE]; Im Elster 18, 67147 Forst (DE). GRENACHER, Armin, Volker [DE/DE]; An der Steinernen Brücke 10, 67112 Mutterstadt (DE). KROKOSZINSKI, Roland [DE/DE]; Im Eiertal 4a, 67273 Weisenheim a. Berg (DE). SCHÖNMANN, Willi [DE/DE]; Untere Hart 16, 67117 Limburgerhof (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

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.

(54) Title: METHOD FOR THE CONTINUOUS HYDROFORMYLATION OF POLYALKENES HAVING 30 TO 700 CARBON ATOMS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN HYDROFORMYLIERUNG VON POLYALKENEN MIT 30 BIS 700 KOHLENSTOFFATOMEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the continuous hydroformylation of polyalkenes having 30 to 700 carbon atoms and being unsaturated essentially once. The inventive method involves i) producing a cobalt carbonyl catalyst which is active for hydroformylation from a catalyst precursor which is dissolved in an aqueous phase, in the absence of the polyalkenes, ii) hydroformylating the polyalkenes with synthesis gas in the presence of the cobalt carbonyl catalyst in a reaction zone, and iii) separating the cobalt carbonyl catalyst from the discharge from the reaction zone while at least partially regenerating the catalyst precursor, and returning the catalyst precursor to step i).

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Hydroformylierung von im Wesentlichen einfach ungesättigten Polyalkylenen mit 30 bis 700 Kohlenstoffatomen, bei dem man i) in Abwesenheit der Polyalkylene aus einem in einer wässrigen Phase gelösten Katalysatorvorläufer einen hydroformylierungsaktiven Kobaltcarbonylkatalysator herstellt, ii) in einer Reaktionszone die Polyalkylene in Gegenwart des Kobaltcarbonylkatalysators mit Synthesegas hydroformyliert, iii) aus dem Austrag aus der Reaktionszone den Kobaltcarbonylkatalysator unter zumindest teilweiser Rückbildung des Katalysatorvorläufers abtrennt und den Katalysatorvorläufer in Schritt i) zurückführt.



WO 02/22696 A1

Verfahren zur kontinuierlichen Hydroformylierung von Polyalkenen mit 30 bis 700 Kohlenstoffatomen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Hydroformylierung von im Wesentlichen einfach ungesättigten Polyalkenen mit 30 bis 700 Kohlenstoffatomen.

10

Polybutenylamine sind begehrte Kraftstoff- und Schmierstoffadditive. Ihre Herstellung gelingt vorteilhaft durch Hydroformylierung von Polybuten oder Polyisobuten und anschließende Mannich-Reaktion oder hydrierende Aminierung des Oxoprodukts.

15

Die EP 244 616 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polybutyl- und Polyisobutylaminen und veranschaulicht eine diskontinuierliche Hydroformylierung von Polybuten unter Verwendung von Kobaltoctacarbonyl im Labormaßstab.

20

Die WO 90/05711 betrifft ein 1-Hydroxymethylpolyolefin, das durch Hydroformylierung eines Polyolefins erhältlich ist. In einem Beispiel wird die diskontinuierliche Hydroformylierung von Polybuten unter Verwendung eines Kobaltcarbonylkatalysators im Labormaßstab

25 veranschaulicht.

M. Di Serio et al., J. Mol. Catal. 69 (1991) 1-14 beschreiben kinetische Untersuchungen zur Hydroformylierung von Polyisobuten. Die Hydroformylierungsversuche wurden diskontinuierlich unter

30 Verwendung von Kobaltacetylacetonat durchgeführt.

Die WO 95/24431 beschreibt Polyolefine mit terminalen Aldehyd- oder Hydroxylsubstituenten und Derivate davon, z. B. Alkylamino-derivate. Letztere sind durch Aminomethylierung oder Hydroformylierung und reduktive Aminierung zugänglich. Es wird eine diskontinuierliche Hydroformylierung eines Ethylen-propylen-dicyclopentadien-Terpolymers unter Verwendung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ im Labormaßstab veranschaulicht.

40 Für eine wirtschaftliche großtechnische Herstellung von Oxoprodukten der Polyalkylene ist ein kontinuierliches Hydroformylierungsverfahren wünschenswert. Hierzu ist es erforderlich, den Kobaltkatalysator von den Hydroformylierungsprodukten abzutrennen

45

2

und - gegebenenfalls nach chemischer Umwandlung - in die Hydroformylierungsreaktion zurückzuführen. Besonders zweckmäßig erfolgt die Abtrennung des homogen in den Hydroformylierungsprodukten gelösten Katalysators durch dessen Heterogenisierung, indem
5 dieser z. B. in eine wasserlösliche Form umgewandelt und in eine wässrige Phase extrahiert wird. Die wasserlösliche Form wird dann wieder zurück in den aktiven Katalysator umgewandelt.

Ein derartiges kontinuierliches Verfahren ist in der WO 98/12235
10 offenbart. Dabei werden eine Polyisobuten enthaltende organische Phase und eine saure wässrige Kobaltformiatlösung gleichzeitig in einen Hydroformylierungsreaktor geleitet. Nach der Reaktion wird der Reaktionsaustrag entspannt und der Kobaltkatalysator durch
15 Extraktion mit einer wässrigen sauren Lösung in Gegenwart von Luftsauerstoff sowie eines polymeren Emulsionsspalters zurückgewonnen. Bei dem in der WO 98/12235 beschriebenen Verfahren erfolgen die in situ-Bildung des Kobaltkatalysators, die Extraktion
des Kobaltkatalysators in die organische Phase und die Hydroformylierung des Polyalkylens in einem Schritt in der Reaktionszone
20 unter Hydroformylierungsbedingungen.

Es hat sich gezeigt, dass die Selektivität des bekannten Verfahrens bezüglich der Wertprodukte Polyalkylenaldehyd, -alkohol und/oder -ester bei gegebener Reaktorbelastung bzw. die zulässige Re-
25 aktorbelastung ohne Selektivitätseinbuße verbesserungswürdig sind.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass bei der kontinuierlichen Hydroformylierung von Polyalkylenen eine hohe Raum-Zeit-
30 Ausbeute bei hoher Wertproduktselektivität erzielt wird, wenn die Katalysatorbildung vorab, d. h. außerhalb der Hydroformylierungszone, erfolgt.

Dieser Befund ist überraschend, da davon auszugehen ist, dass un-
35 ter den Bedingungen der Hydroformylierung von Polyalkylenen die in situ-Bildung des Katalysators ausreichend rasch verläuft und angesichts der im Vergleich zu niedermolekularen Olefinen relativ geringen Doppelbindungskonzentration in den Polyalkylenen ein
ausreichendes Katalysatorangebot in der Hydroformylierungszone
40 vorliegt. Offensichtlich werden aber bei der in situ-Katalysatorbildung intermediär niedervalente Kobaltverbindungen gebildet, die eine katalytische Aktivität unerwünschter Selektivität aufweisen und z. B. die Hydrierung der Polyalkylene gegenüber der
1-Hydro-2-carboaddition (Hydroformylierung) begünstigen.

45

3

Die DE-OS 2139630 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von vorwiegend geradkettigen Aldehyden durch Hydroformylierung von olefinisch ungesättigten Verbindungen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, wobei in einer ersten Stufe wässrige Kobaltsalzlösungen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff behandelt werden, die wässrige Lösung dann in einer zweiten Stufe mit einer organischen Phase extrahiert wird und die organische Phase und ein Gemisch aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff in eine dritte Stufe überführt werden, wo - gegebenenfalls nach Zuführung der olefinisch ungesättigten Verbindungen, falls diese nicht oder nur teilweise zur Extraktion in der zweiten Stufe verwendet wurden - die Hydroformylierung erfolgt. Es lag fern, dieses Verfahren auf die Hydroformylierung von Polyalkylenen zu übertragen, da die DE 2139630 ausdrücklich auf lineare Aldehyde abstellt, Polyalkylene (und die daraus erhaltenen Aldehyde) jedoch stets mäßig bis stark verzweigt sind.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Hydroformylierung von im Wesentlichen einfach ungesättigten Polyalkylenen mit 30 bis 700 Kohlenstoffatomen, bei dem man

- i) in Abwesenheit der Polyalkylene aus einem in einer wässrigen Phase gelösten Katalysatorvorläufer einen hydroformylierungsaktiven Kobaltcarbonylkatalysator herstellt,
- ii) in einer Reaktionszone die Polyalkylene in Gegenwart des Kobaltcarbonylkatalysators mit Synthesegas hydroformyliert,
- iii) aus dem Austrag aus der Reaktionszone den Kobaltcarbonylkatalysator unter zumindest teilweiser Rückbildung des Katalysatorvorläufers abtrennt und den Katalysatorvorläufer in Schritt i) zurückführt.

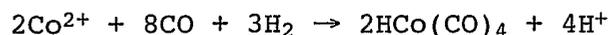
Als Polyalkylene kommen solche mit 30 bis 700 Kohlenstoffatomen, insbesondere solche mit 40 bis 400 Kohlenstoffatomen in Betracht. Die Polyalkylene sind vorzugsweise Oligo- oder Polymere von C₂-C₆-Alkenen, insbesondere C₃-C₆-Alken, insbesondere C₃-C₄-Alkenen, wobei die Oligomere oder Polymere im Wesentlichen einfach olefinisch ungesättigt sind. Insbesondere kommen Polymere des Butens oder Isobutens in Betracht, insbesondere solche, die wenigstens 50 % endständige Doppelbindungen in Form von Vinyl- oder Vinylidengruppen enthalten. Geeignete Polyisobutene sind z. B. in der DE-A 27 02 604 oder der US-A-5,286,823 offenbart.

Als Katalysatorvorläufer kommen insbesondere wasserlösliche Kobalt(II)-salze und Salze des Kobalttetracarbonylanions in Betracht.

5 Geeignete Kobalt(II)-salze sind insbesondere Kobalt(II)-carboxylate, wie Kobaltformiat, Kobaltacetat oder Kobaltethylhexanoat, oder auch Kobaltacetylacetonat. Aus einer wässrigen Kobalt(II)-salzlösung kann durch Umsetzung mit Synthesegas der hydroformylierungsaktive Kobaltcarbonylkatalysator hergestellt
10 werden.

Die Umwandlung des Co^{2+} aus der wässrigen Kobalt(II)-salzlösung in einen hydroformylierungsaktiven Kobaltcarbonylkatalysator, d. h. Kobaltcarbonylwasserstoff, erfolgt gemäß der Reaktionsgleichung:

15



Aus der Gleichung folgt, dass die Katalysatorherstellung ein Synthesegas erfordert, das CO und H_2 im Verhältnis 8:3 enthält. Da
20 aber eine höhere Konzentration von H_2 keinen nachteiligen Einfluss auf die Reaktion hat, ist es zweckmäßig, die Katalysatorherstellung aus der wässrigen Kobalt(II)-salzlösung mit dem gleichen Synthesegas durchzuführen, wie es auch für die Hydroformylierungsreaktion eingesetzt wird, um nicht verschiedene Gasströme
25 handhaben zu müssen. Die wässrige Kobalt(II)-salzlösung wird im Allgemeinen bei Temperaturen von 50 bis 150 °C, vorzugsweise 80 bis 120 °C, und einem Druck von 50 bis 400 bar, vorzugsweise 200 bis 300 bar, mit Synthesegas behandelt. Das Synthesegas kann 10 bis 90 % CO und 90 bis 10 % H_2 , vorzugsweise 30 bis 70 % CO und
30 70 bis 30 % H_2 enthalten. Die wässrige Kobalt(II)-salzlösung wird vorzugsweise auf einen pH-Wert von etwa 2 bis 5, vorzugsweise 3 bis 4, eingestellt. Zur Einstellung des pH-Werts sind z. B. Ameisensäure oder Essigsäure geeignet. Die Kobaltkonzentration in der wässrigen Lösung beträgt in der Regel 0,5 bis 2 Gew.-%, vorzugs-
35 weise 1,1 bis 1,7 Gew.-%.

Für die Umsetzung der Kobalt(II)-salzlösung mit dem Synthesegas eignen sich übliche Apparate für Gas-flüssig-Reaktionen, wie Rührbehälter mit Begasungsrührer, Blasensäulen oder Rieselbettko-
40 lonnen. Für das Rieselbett kommen Formkörper aus z. B. Stahl, Glas, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Steatit, sauren Ionenaustauschern oder Aktivkohle sowie auf Aktivkohle abgeschiedene Edelmetalle, wie Palladium, in Betracht. Es kann in bestimmten Fällen günstig sein, bei der Katalysatorherstellung eine bestimmte Menge
45 einer organischen Phase, z. B. rohes Hydroformylierungsprodukt, mitzuverwenden. Z. B. kann man die organische Phase mit der Kobalt(II)-salzlösung über das Rieselbett leiten. Da der Kobaltcar-

5

bonylkatalysator eine geringe Löslichkeit in Wasser, aber eine hohe Löslichkeit in organischen Medien aufweist, können so unerwünschte Kobaltabscheidungen vermieden werden. In der Regel ist es jedoch bevorzugt, wenn die Katalysatorherstellung in Abwesenheit jeglicher organischer Phase erfolgt.

Man erhält so eine mit dem Kobaltcarbonylkatalysator beladene wässrige Lösung, die entweder als solche in die Reaktionszone geführt wird oder aus der der Katalysator abgetrennt und als Gasphase oder organische Flüssigphase in die Reaktionszone geführt wird, wie dies weiter unten erläutert ist.

Zur Abtrennung des Kobaltcarbonylkatalysators und Rückbildung von Kobalt(II)-salzen wird der Austrag aus der Reaktionszone gegebenenfalls in Gegenwart einer wässrigen Phase mit Sauerstoff oder Luft behandelt. Dabei wird der Kobaltcarbonylkatalysator oxidativ zerstört und das Kobaltatom formal von der Oxidationsstufe -1 nach +2 überführt und kann sodann durch Extraktion mit der wässrigen Phase entfernt werden. Dieser Schritt wird auch "oxidative Entkobaltung" bezeichnet und wird weiter unten im Zusammenhang mit einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens näher erläutert.

Alternativ kann man den Austrag aus der Reaktionszone auch in Abwesenheit von Sauerstoff mit einer Kobalt(II)-ionen enthaltenden wässrigen Lösung behandeln, wobei ein wasserlösliches komplexes Salz in Form von $\text{Co}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ gebildet wird, das dann mit Sauerstoff oder Luft zur einheitlich zweiwertigen Form des Kobalts oxidiert wird. Ein solches Verfahren ist z. B. dann sinnvoll, wenn man den Kobaltcarbonylkatalysator nicht quantitativ durch Oxidation zerstören will, sondern zuvor einen Teil davon unzerlegt mittels eines Stripppgases abtrennt. Die Stripppgasbehandlung des Reaktionsaustrags kann zweckmäßigerweise mit dem Ausstrippen des Kobaltcarbonylkatalysators aus einer diesen enthaltenden wässrigen Lösung kombiniert werden, wie dies weiter unten für eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens angegeben ist.

Als Katalysatorvorläufer ist neben wässrigen Kobalt(II)-salzlösungen auch eine wässrige Lösung eines Salzes des Kobalttetracarbonylanions, insbesondere des Natriumsalzes, geeignet. Diese kann zur Herstellung des Kobaltcarbonylkatalysators z. B. mit Schwefelsäure angesäuert werden. Zur Abtrennung des Kobaltcarbonylkatalysators unter Rückbildung des Kobalttetracarbonylanions kann der Austrag aus der Reaktionszone mit der wässrigen Lösung einer Base, z. B. mit Sodalösung, behandelt werden, wobei der Kobalt-

carbonylwasserstoff wieder in ein wasserlösliches Salz davon überführt wird.

Nach den vorstehenden Methoden der Katalysatorherstellung erhält
5 man eine den Kobaltcarbonylkatalysator enthaltende wässrige Phase. Der vorgebildete Kobaltcarbonylkatalysator kann außerhalb der Reaktionszone aus der wässrigen in die organische Phase transferiert werden. Andernfalls führt man die den Kobaltcarbonylkatalysator enthaltende wässrige Phase als solche in die Reak-
10 tionszone ein. Im ersten Fall löst man den Kobaltcarbonylkatalysator in einer die Polyalkylene enthaltenden organischen Phase und führt die mit dem Kobaltcarbonylkatalysator beladene organische Phase in die Reaktionszone ein. Zum Lösen des Kobaltcarbonylkatalysators in der organischen Phase kann man die den Kobalt-
15 carbonylkatalysator enthaltende wässrige Phase mit der organischen Phase in Kontakt bringen, wobei der Kobaltcarbonylkatalysator zumindest teilweise in die organische Phase extrahiert wird.

Zur Extraktion des Kobaltcarbonylkatalysators aus der wässrigen
20 Phase in die organische Phase eignen sich alle in der Technik eingeführten Vorrichtungen, die für eine drucklose Extraktion oder eine Druckextraktion geeignet sind. Mit Vorteil werden Gegenstromextraktionsapparate verwendet, die zur Schaffung einer großen Phasenaustauschfläche mit Füllkörpern, z. B. Raschig-Rin-
25 gen, Pallringen oder Glaskugeln, gefüllt sein oder Labyrinthpackungen aufweisen können. Alternativ sind nach dem Mixer-Settler-Prinzip arbeitende Einrichtungen oder intensiv gerührte Behälter geeignet.

30 Vorteilhaft verwendet man zur Extraktion die Gesamtmenge organischer Phase, die anschließend in die Reaktionszone eingeführt wird, d. h. das gesamte Polyalkylen bzw. das Gemisch aus Alkylen und mitverwendeten Lösungsmitteln. Vorzugsweise wählt man den Mengenstrom so, dass ein Phasenverhältnis von wässriger zu orga-
35 nischer Phase von etwa 1:1 bis 1:50, insbesondere 1:10 bis 1:20, erhalten wird.

Die Bedingungen bei der Katalysatorextraktion sind so zu wählen, dass bei der Katalysatorextraktion noch keine Hydroformylierung
40 einsetzt. Im Allgemeinen ist eine Temperatur von 5 bis 150 °C, vorzugsweise 70 bis 100 °C, und ein Druck von 50 bis 400 bar, vorzugsweise 250 bis 300 bar, geeignet. Wird der Kobaltkatalysator durch Behandeln einer wässrigen Kobalt(II)-salzlösung mit Synthesegas hergestellt, sind bei der Katalysatorextraktion vergleich-
45 bare Bedingungen hinsichtlich Druck und Temperatur geeignet wie bei der Katalysatorherstellung.

Anstelle einer Flüssig-flüssig-Extraktion ist es auch möglich, die den Kobaltcarbonylkatalysator enthaltende wässrige Phase, gegebenenfalls in Gegenwart des ebenfalls Kobaltcarbonylkatalysator enthaltenden Austrags aus der Reaktionszone, mit einem Stripppgas, insbesondere Synthesegas, zu behandeln und das mit dem Kobaltcarbonylkatalysator beladene Stripppgas mit einer die Polyalkylene enthaltenden organischen Phase in Kontakt bringen, wobei der Kobaltcarbonylkatalysator zumindest teilweise in der organischen Phase absorbiert wird.

10

Alternativ kann man in die Reaktionszone gleichzeitig eine die Polyalkylene enthaltende organische Phase und die den Kobaltcarbonylkatalysator enthaltende wässrige Phase einführen, wobei eine Extraktion des Kobaltcarbonylkatalysators in die organische Phase in diesem Fall in der Reaktionszone erfolgt. Hierzu werden die den Kobaltcarbonylkatalysator enthaltende wässrige Phase und die die Polyalkylene enthaltende organische Phase so in die Reaktionszone eingebracht, dass eine gute Phasenvermischung erfolgt und eine möglichst hohe Phasenaustauschfläche erzeugt wird. Für die Dosierung können die dem Fachmann bekannten Dosiervorrichtungen, wie z. B. mit Füllkörpern befüllte Turbulenzrohre oder Mischdüsen für Mehrphasensysteme, eingesetzt werden. Die beiden Phasen können gegebenenfalls zusammen mit dem Synthesegas über eine Leitung der Reaktionszone zugeführt werden.

25

Wird die den Kobaltcarbonylkatalysator enthaltende wässrige Phase zusammen mit der organischen Phase in die Reaktionszone eingeführt, so ist dafür zu sorgen, dass sich die wässrige Phase in der Reaktionszone nicht ansammelt, was zum allmählichen Rückgang und gegebenenfalls zum gänzlichen Erliegen der Hydroformylierungsreaktion führen kann. Dies kann z. B. dadurch erreicht werden, dass der Reaktionsaustrag an mehreren Stellen der Reaktionszone oder - bei Verwendung mehrerer Reaktionszonen - zumindest der ersten Reaktionszone, z. B. des ersten Reaktors einer Reaktorkaskade, abgezogen wird. Nimmt man den Reaktionsaustrag z. B. nämlich nur am Kopf des Reaktors ab, so wird unter Umständen die Menge der der Reaktionszone zugeführten wässrigen Phase, die zur Erreichung einer ausreichenden Katalysatorkonzentration in der Reaktionszone notwendig ist, nicht vollständig in gelöster oder suspendierter Form mit dem Reaktionsgemisch abgeführt. Die spezifische schwerere wässrige Phase reichert sich im Sumpfraum an. Daher wird in einer bevorzugten Ausführungsform Reaktionsaustrag sowohl am Kopf des Reaktors als auch aus dem Sumpfraum des Reaktors entnommen. Der Reaktionsaustrag aus dem Sumpfraum umfasst in der Regel 10 bis 100 Vol.-%, insbesondere 30 bis 50 Vol.-% wässrige Phase.

Die organische Phase enthält vorteilhaft neben den Polyalkylenen ein organisches Lösungsmittel, wobei aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe bevorzugt sind. Als Beispiele lassen sich Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Cyclohexan, Paraffinfraktionen, insbesondere lineare oder verzweigte C₆-C₃₀-Alkane, nennen. Bevorzugte Lösungsmittel sind im Wesentlichen wasserunlöslich und gut mit den Polyalkylenen sowie dem Kobaltcarbonylkatalysator mischbar.

- 10 Die Temperatur bei der Hydroformylierung liegt im Allgemeinen bei 100 bis 250 °C, insbesondere 120 bis 200 °C. Die Umsetzung wird vorzugsweise bei einem Druck im Bereich von 150 bis 400 bar, insbesondere 200 bis 300 bar, durchgeführt.
- 15 Geeignete druckfeste Reaktoren für die Hydroformylierung sind dem Fachmann bekannt. Dazu zählen die allgemein üblichen Reaktoren für Gas-flüssig-Reaktionen, wie z. B. Rohrreaktoren, Rührkessel, Gasumlaufreaktoren, Blasensäulen usw., die gegebenenfalls durch Einbauten unterteilt sein können. Geeignet ist beispielsweise ein
- 20 senkrecht stehender Hochdruck-Blasensäulenreaktor, der gegebenenfalls mit koaxialen rohrförmigen Einbauten versehen ist. Als "Reaktionszone" wird für die Zwecke der vorliegenden Erfindung der Bereich eines Reaktors angesehen, in dem geeignete Druck- und Temperaturbedingungen herrschen und die Reaktionspartner so in
- 25 Kontakt miteinander kommen, dass die Hydroformylierungsreaktion abläuft. Zur Erzielung möglichst hoher Umsätze kann es bevorzugt sein, die Hydroformylierung in wenigstens zwei aufeinanderfolgenden Reaktionszonen, die sich in einem oder mehreren Reaktoren befinden können, durchzuführen. Von mehreren Reaktionszonen wird
- 30 gesprochen, wenn zwischen ihnen im Wesentlichen keine Rückvermischung stattfindet. Die Ausbildung mehrerer Reaktionszonen in einem Reaktor kann durch geeignete Kaskadierung des Reaktors erreicht werden. Alternativ können zwei oder mehrere Reaktoren hintereinander geschaltet werden, um die Hydroformylierung in mehreren
- 35 Reaktionszonen durchzuführen. In die zweite oder eine weitere Reaktionszone kann gegebenenfalls frisches Synthesegas eingebracht werden. Ein gleichmäßiger Stofftransport von der ersten Reaktionszone zur zweiten bzw. weiteren Reaktionszone erfolgt vorzugsweise durch Aufrechterhalten eines konstanten Differenz-
- 40 drucks von wenigen bar, z. B. 2 bis 5 bar.

Synthesegas ist ein technisches Gemisch von Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Die Zusammensetzung des im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Synthesegases kann in weiten Bereichen variieren. Das molare Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff beträgt in der Regel etwa 10:1 bis 1:10, insbesondere 2,5:1 bis

1:2,5. Ein bevorzugtes Verhältnis liegt bei etwa 40:60 bis 50:50.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise so durchgeführt,
5 dass die Konzentration des Kobaltcarbonylkatalysators, gerechnet als Kobalt, bezogen auf die der Reaktionszone zugeführte organische Phase 0,05 bis 1,5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 0,5 Gew.-%, beträgt.

10 Eine bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist ein Verfahren, bei dem man

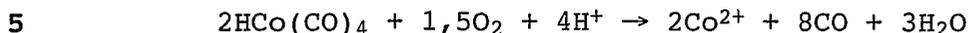
- a) eine wässrige Kobalt(II)-salzlösung unter Bildung eines Kobaltcarbonylkatalysators innig mit Synthesegas in Kontakt
15 bringt,
- b) die den Kobaltcarbonylkatalysator enthaltende wässrige Phase mit einer die Polyalkylene enthaltenden organischen Phase in Kontakt bringt, wobei der Kobaltcarbonylkatalysator zumindest
20 teilweise in die organische Phase extrahiert wird,
- c) die organische Phase mit Synthesegas in der Reaktionszone bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur hydroformyliert,
- 25 d) den Austrag aus der Reaktionszone in Gegenwart von wässriger Kobalt(II)-salzlösung mit Sauerstoff behandelt, wobei der Kobaltcarbonylkatalysator unter Bildung von Kobalt(II)-salzen zersetzt wird und diese in die wässrige Phase zurückextrahiert werden, und
30
- e) die wässrige Kobalt(II)-salzlösung in Schritt a) zurückführt.

Die Extraktion des Kobaltcarbonylkatalysators in die Polyalkylene enthaltende organische Phase in Schritt b) kann wahlweise außer-
35 halb der Reaktionszone oder gleichzeitig mit der Hydroformylierung in der Reaktionszone erfolgen, wozu zur Vermeidung von Wiederholungen auf die obigen Ausführungen verwiesen wird. Meist ist es im Hinblick auf den geringeren apparativen Aufwand bevorzugt, wenn die Katalysatorextraktion in der Reaktionszone erfolgt,
40 d. h. die wässrige und die organische Phase kommen erst in der Reaktionszone miteinander in Kontakt.

In der Entkobaltungsstufe (Schritt d) wird der Austrag aus der Reaktionszone in Gegenwart von wässriger schwach saurer Ko-
45 balt(II)-salzlösung mit molekularem Sauerstoff, üblicherweise in Form von Luft, behandelt. Dabei wird das im Kobaltcarbonylkatalysator enthaltene Kobalt gemäß folgender Gleichung von dem Oxid

10

tionsstufe -1 nach +2 oxidiert und durch Extraktion mit der wässrigen Phase aus der organischen Phase des Reaktionsaustrags entfernt:



Im Allgemeinen verwendet man die 0,1- bis 10-fache Menge, vorzugsweise die 0,1- bis 1-fache Menge, insbesondere die 0,5- bis 0,9-fache Menge an wässriger Phase, bezogen auf die zu behandelnde organische Phase, gemessen in kg/kg. Durch diese Maßnahme wird erreicht, dass die wässrige Phase in Form kleiner Tröpfchen als disperse Phase vorliegt, und die organische Phase liegt dann als Wasser-in-Öl-Emulsion vor. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, das angegebene Phasenverhältnis einzustellen, da dann die nachfolgende Auftrennung der Phasen wesentlich erleichtert wird.

Bei der Entkobaltung arbeitet man im Allgemeinen bei einem pH-Wert von 2 bis 6, vorzugsweise 3 bis 4. Zur pH-Kontrolle ist die Zudosierung einer Carbonsäure, insbesondere Ameisensäure oder Essigsäure, geeignet. Der Säuregehalt der wässrigen Phase sollte in jedem Fall so bemessen sein, dass er ausreichend ist, das gesamte Kobalt gemäß obiger Gleichung aufzunehmen.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, als saure wässrige Lösung in der Entkobaltung die nach der Katalysatorherstellung und -extraktion anfallende Kobalt-abgereicherte Kobalt(II)-salzlösung. Durch die Rückextraktion der Kobalt(II)-salze bei der Entkobaltung erfolgt eine Konzentrationserhöhung auf im Wesentlichen die ursprüngliche Kobaltkonzentration. Die derart bei der Entkobaltung anfallende wässrige Kobalt(II)-salzlösung kann dann zurück in die Stufe der Katalysatorherstellung geführt werden. Die Konzentration an Kobalt(II)-salzen im Kreislauf wird zweckmäßigerweise so gewählt, dass die Kobalt(II)-salze gelöst bleiben und nicht ausfallen. Bewährt hat sich eine Kobalt(II)-konzentration im Kreislauf der Kobalt(II)-salzlösung von 0,5 bis 2 Gew.-% Kobalt.

Gleichzeitig mit der sauren wässrigen Phase bringt man den Austrag aus der Reaktionszone mit molekularem Sauerstoff, vorzugsweise in Form von Luft, in Kontakt. Die Menge an molekularem Sauerstoff ist so bemessen, dass, bezogen auf das im Austrag aus der Reaktionszone enthaltene Kobalt, mindestens die zweifache, vorzugsweise die 2,1-fache Menge an molekularem Sauerstoff vorhanden ist. Im Falle der Verwendung von Luft bedeutet dies, dass pro Gramm Kobalt 2,7 Nm³ Luft anzuwenden sind. Vorzugsweise sollte die Menge an Sauerstoff das 2,5-fache der stöchiometrisch erforderlichen Menge nicht überschreiten. Zur erfolgreichen Durchführung

11

der Entkobaltung hat es sich bewährt, die saure wässrige Phase bereits vor dem Kontakt mit der organischen Phase mit Luft in Kontakt zu bringen. Dabei sättigt sich die wässrige Phase mit dem angebotenen Sauerstoff, wodurch die nachfolgende Oxidation nicht
5 durch einen langsamen, über eine Gas-flüssig-Grenzfläche hinweg stattfindenden Stofftransport gehemmt ist. Die Vermischung der wässrigen Phase und der molekularen Sauerstoff enthaltenden gasförmigen Phase kann in jedem Apparat zur Durchführung von Gas-flüssig-Reaktionen erfolgen, z. B. einer Blasensäule, einer
10 Mischstrecke, einem intensiv gerührten Mischkessel oder einer Zweistoffdüse.

Die Entkobaltung erfolgt vorzugsweise bei erhöhter Temperatur. Im Allgemeinen wendet man Temperaturen von 50 bis 150 °C, vorzugsweise von 100 bis 120 °C an. Die Behandlung kann drucklos oder unter erhöhtem Druck stattfinden. Besonders bewährt hat sich die Anwendung eines Drucks von mehr als 1 bar, vorzugsweise 5 bis 50 bar. Die Verweilzeit in der Entkobaltungsstufe kann innerhalb
15 weiter Grenzen variiert werden.

20

Bei der Entkobaltung ist eine intensive Durchmischung der organischen und wässrigen Phase angestrebt. Die Durchmischung kann z. B. in einem Rührbehälter, einer Zweistoffdüse oder einer Mischstrecke, z. B. einer Füllkörperschüttung, erfolgen. Als
25 Füllkörper sind Raschig-Ringe, Pallringe, Glaskugeln und dergleichen geeignet.

Anschließend trennt man zweckmäßigerweise zuerst die Gasphase von den beiden Flüssigphasen und trennt dann die wässrige von der organischen Phase ab. Zur Phasentrennung kann das Gemisch aus wässriger und organischer Phase in eine Beruhigungszone geleitet und aufgetrennt werden. Dies geschieht zweckmäßigerweise in einem liegenden, kontinuierlich betriebenen Phasentrenngefäß, das mit geringer Strömungsgeschwindigkeit durchflossen wird. Bedingt
35 durch den Dichteunterschied der Phasen trennt sich die Emulsion im Erdschwerefeld, so dass beide Phasen in zusammenhängender Form und weitgehend fremdphasenfrei übereinander geschichtet vorliegen. Man erhält die wässrige Phase praktisch frei von organischer Phase, so dass die Kobalt(II)-salzlösung ohne weitere Aufarbeitung in die Katalysatorbildungs- und Entkobaltungsstufe zurückgeführt werden kann. Die organische Phase fällt in der Regel als
40 Feinemulsion an, die fein dispergierte Tröpfchen der wässrigen Phase enthält. Die Feinemulsion ist meist sehr stabil und die Phasentrennung aufgrund der Dichtedifferenz erfordert sehr lange Verweilzeiten. Um die Koaleszenz der restlichen dispergierten wässrigen Phase zu beschleunigen, benutzt man mit Vorteil eine oder mehrere mechanische Koaleszenzstufen mit integrierter oder

12

nachgeschalteter Phasentrenneinrichtung. Geeignet sind im Allgemeinen Abscheider mit Koaleszenzeinbauten, wie Füllkörpern, Koaleszenzflächen oder feinporigen Elementen. Vorzugsweise leitet man die Feindispersion von oben nach unten durch eine Füllkörper-
5 schüttung. Durch Benetzung der großen Füllkörperoberfläche kommt es zur Oberflächenkoaleszenz und gleichzeitig durch Tropfenbewegung zur Tropfen-Tropfen-Koaleszenz. In einer zweckmäßigen Ausführungsform wird eine vertikal angeordnete Füllkörperkolonne verwendet, wobei die Füllkörper aus einem Material bestehen, das
10 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. Metallringen, gefüllt sind. Die sich bildenden großen Tropfen der wässrigen Phase scheiden sich rasch ab und können als
15 Unterphase abgezogen werden.

Bei der Phasentrennung werden mit Vorteil Emulsionsspalter mitverwendet. Als Emulsionsspalter kommen insbesondere alkoxylierte Verbindungen in Betracht, wie sie üblicherweise in der Erdölindu-
20 strie zur Abtrennung salzhaltigen Wassers Verwendung finden. Diese sind z. B.

- a) mit Propylenoxid und gegebenenfalls zusätzlich Ethylenoxid alkoxylierte Oligo- und Polyamine und -imine,
25
- b) alkoxylierte Alkylphenolformaldehydharze und
- c) Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockcopolymeren, sowie
- 30 d) deren polymere Acrylsäureester,

wie sie in der DE-A-2 227 546 und der DE-A-2 435 713 (a), der DE-A-2 013 820 (b), DE-A-1 545 215 (c) und der DE-A-4 326 772 (d) beschrieben sind.

35

Besonders bevorzugt ist die Verwendung eines Emulsionsspaltes, der durch Umsetzung von Polyethylenimin mit einem Molekulargewicht von 10000 bis 50000 mit solchen Mengen Propylenoxid und gegebenenfalls zusätzlich Ethylenoxid erhalten wird, dass der Ge-
40 halt an Alkoxyeinheiten 90 bis 99 Gew.-% beträgt.

Die Aufwandmenge an Emulsionsspaltern, die zur Erzielung des gewünschten Effekt zudosiert wird, beträgt im Allgemeinen etwa 0,1 bis 100 g/t eingesetzter organischer Phase, vorzugsweise
45 2 bis 20 g/t.

13

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

Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist ein Verfahren, bei dem man

- a) eine mit einem Kobaltcarbonylkatalysator beladene Polyalkylene enthaltende organische Phase mit Synthesegas in der Reaktionszone bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur hydroformyliert,
- b) den Austrag aus der Reaktionszone mit einer wässrigen Säure versetzt und in Gegenwart einer einen Kobaltcarbonylkatalysator enthaltenden wässrigen Phase mit einem Stripppgas strippt, wobei der Kobaltcarbonylkatalysator zumindest teilweise vom Stripppgas mitgeführt und teilweise in eine wasserlösliche Form überführt und in die wässrige Phase extrahiert wird,
- c) die wässrige Phase mit Sauerstoff behandelt, wobei die wasserlösliche Form des Kobaltcarbonylkatalysators unter Bildung von Kobalt(II)-salzen zersetzt wird;
- d) die wässrige Kobalt(II)-salzlösung unter Bildung eines Kobaltcarbonylkatalysators innig mit Synthesegas in Kontakt bringt und die den Kobaltcarbonylkatalysator enthaltende wässrige Phase in Schritt b) zurückführt,
- e) das mit dem Kobaltcarbonylkatalysator beladene Stripppgas aus Schritt b) mit einer Polyalkylene enthaltenden organischen Phase in Kontakt bringt, wobei der Kobaltcarbonylkatalysator zumindest teilweise in der organischen Phase absorbiert wird, und die organische Phase in den Schritt a) zurückführt.

Als wässrige Säure in Schritt b) ist Ameisensäure besonders geeignet. Das Verfahren gemäß dieser Ausgestaltung kann analog dem in der US 5,434,318 beschriebenen Verfahren durchgeführt werden, auf die vollinhaltlich Bezug genommen wird.

Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist ein Verfahren, bei dem man

14

- a) eine wässrige Lösung eines Salzes des Kobalttetracarbo-
nylanions unter Bildung eines hydroformylierungsaktiven Ko-
baltcarbonylkatalysators ansäuert,
- 5 b) die den Kobaltcarbonylkatalysator enthaltende wässrige Lösung
mit einer die Polyalkene enthaltenden organischen Phase innig
in Kontakt bringt, wobei der Kobaltcarbonylkatalysator zumin-
dest teilweise in die organische Phase extrahiert wird,
- 10 c) die organische Phase in der Reaktionszone hydroformyliert,
- d) den Austrag aus der Reaktionszone unter Rückbildung des Ko-
balttetracarbo-nylanions mit einer wässrigen Lösung einer
Base behandelt, und die wässrige Lösung in Schritt a) zurück-
15 führt.

Das Verfahren gemäß dieser Ausgestaltung kann analog zu dem in
H. Lemke, "Select the Best Oxo Catalyst Cycle" Hydrocarbon Pro-
cessing Petrol. Refiner, 45(2) (Feb. 1966), 148-152 beschriebenen
20 Verfahren durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nun anhand der beigefügten
Figuren 1 bis 3 näher erläutert. An sich selbstverständliche De-
tails, die für das Verständnis der vorliegenden Erfindung nicht
25 erforderlich sind, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weg-
gelassen.

Fig. 1 zeigt schematisch eine zur Ausübung des erfindungsgemäßen
Verfahrens mit separater Extraktionsstufe geeignete Anlage. Einer
30 Carbonylbildungszone (16) wird über Leitung (8a) eine wässrige
Kobalt(II)-salzlösung und über Leitung (2) Synthesegas zugeführt.
Der Austrag der Carbonylbildungszone (16) wird über die Leitung
(17) in die Extraktionszone (18) überführt, der gleichzeitig über
die Leitung (1) ein Polyalkylen bzw. ein Gemisch von Polyalkylen
35 und einem Lösungsmittel zugeführt wird. Dabei wird der gebildete
Kobaltcarbonylkatalysator weitgehend in die Polyalkylen-haltige
Phase überführt, die dann nach Phasentrennung über Leitung (3)
dem Reaktionssystem (4) zugeführt wird. Die an Kobaltcarbonylen
verarmte, noch Kobalt(II)-salz enthaltende wässrige Lösung wird
40 über die Leitungen (19) und (8) der Entkobaltungsstufe (6) zuge-
führt. Im Reaktionssystem (4), das aus mehreren Reaktoren oder
einem Reaktor mit geeigneten Einbauten bestehen kann, findet un-
ter Hydroformylierungsbedingungen die Umsetzung des Polyalkylens
mit Synthesegas zu Hydroformylierungsprodukten statt. Der Austrag
45 aus dem Reaktionssystem wird über die Leitung (5) der Entkoba-
lungsstufe (6) zugeführt und wird mit Luft über Leitung (7) und
einer wässrigen sauren Kobalt(II)-salzlösung über Leitung (8) zu-

15

handelt. Dabei wechselt das Kobalt die Oxidationsstufe von -1 nach +2 und wird in der sauren wässrigen Phase als Kobalt(II)-salz gelöst. Unmittelbar nach der Entkobaltung wird über Leitung (9) ein Emulsionsspalter zugegeben. Der rohe Austrag wird
5 dann über die Leitung (10) in ein Phasentrenngefäß (11) geleitet. Hierbei trennen sich Gasphase und die beiden Flüssigphasen. Über die Leitung (12) werden die nicht umgesetzten Anteile der Luft sowie aus der Synthesestufe mitgeführte Anteile an Kohlenmonoxid und Wasserstoff abgeleitet. Die abgeschiedene wässrige Phase wird
10 über die Leitung (8a) wieder der Carbonylbildungszone (16) zugeführt. Nach der Phasentrennung (11) wird die organische Phase, die noch geringe Mengen wässriger Phase enthält, über die Leitung (13) einer Koaleszenzstufe (14), z. B. einer mit Metallfüllkörpern gefüllten Füllkörperkolonne, zugeführt. Nach Abtrennung der
15 koaleszierten wässrigen Phase kann über die Leitung (15) das rohe Hydroformylierungsprodukt der weiteren Aufarbeitung zugeführt werden.

Fig. 2 zeigt eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ohne separate Extraktionsstufe. Einer Carbonylbildungszone
20 (16) wird über die Leitung (8a) eine wässrige Kobalt(II)-salzlösung und über die Leitung (2) Synthesegas zugeführt. Der Austrag aus der Carbonylbildungszone wird über die Leitung (3) dem aus zwei hintereinander geschalteten Reaktoren bestehenden Hydroformylierungssystem (4) zugeführt, in das außerdem über die Leitung
25 (2) Synthesegas und über die Leitung (1) das Polyalkylen bzw. ein Gemisch von Polyalkylen und Lösungsmittel zugeführt wird. Der Austrag aus dem Reaktionssystem wird, wie oben mit Bezug auf Fig. 1 geschildert, über die Leitung (5) der Entkobaltungsstufe (6)
30 zugeführt. Außerdem wird am Boden des ersten Reaktors des Hydroformylierungssystems eine an Kobaltcarbonylen verarmte wässrige Phase abgezogen und über Leitung (20) der Entkobaltungsstufe (6) zugeführt. Auf diese Ausschleusung kann verzichtet werden, wenn die an Kobaltcarbonylen verarmte wässrige Phase im Hydroformylierungsgemisch löslich oder dispergierbar ist. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie vorstehend mit Bezug auf Fig. 1 beschrieben, wobei gleichen Bezugsziffern die gleiche Bedeutung zukommt.
35

Fig. 3 zeigt eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei der der vorgebildete Kobaltcarbonylkatalysator mittels eines Strippgases ausgestrippt und in der zu hydroformylierenden organischen Phase absorbiert wird. Dem Reaktor (3) werden über die Leitung (1) eine Kobaltcarbonylkatalysator und Polyalkylene enthaltende organische Phase und über die Leitung (2) Synthesegas
45 zugeführt. Im Reaktor (3) erfolgt bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck die Hydroformylierungsreaktion. Der Reaktionsaustrag wird über die Leitung (4) abgeführt und über die Leitung (6) mit

16

einer wässrigen Lösung einer Carbonsäure, wie Ameisensäure, ver-
setzt. Der so behandelte Reaktionsaustrag wird im Stripper (7)
mit einem Stripppgas, z. B. Synthesegas, behandelt, wobei der
flüchtige Kobaltcarbonylkatalysator zum Teil vom Stripppgas mitge-
5 führt und über die Leitung (9) abgenommen wird. Am Boden des
Strippers (7) wird ein heterogenes Gemisch des organischen Reak-
tionsaustrags und der gelöste Kobaltverbindungen enthaltenen
wässrigen Phase abgenommen und einem Phasentrenngefäß (10) zuge-
führt. Die organische Phase wird über die Leitung (11) abgenommen
10 und der weiteren Aufarbeitung zugeführt. Die wässrige Phase wird
über die Leitung (12) der Entkobaltungsvorrichtung (13) zuge-
führt, wo sie mit einem sauerstoffhaltigen Gas, wie Luft, behan-
delt wird und die löslichen Kobaltverbindungen in Ko-
balt(II)-salze umgewandelt werden. Die behandelte wässrige Lösung
15 wird über die Leitung (15) einem Eindampfer (16) zugeführt, wo
eine aufkonzentrierte Kobalt(II)-salzlösung und eine wässrige
Carbonsäurelösung erhalten werden. Die wässrige Carbonsäurelösung
kann über Leitung (6) zum Ansäuern des organischen Reaktionsaus-
trags der Hydroformylierung verwendet werden. Die aufkonzen-
20 trierte Kobalt(II)-salzlösung wird über die Leitung (17) dem Ko-
baltcarbonyl-Generator (20) zugeführt, dem über die Leitung (18)
außerdem Synthesegas zugeführt wird. Zweckmäßigerweise wird dem
Kobaltcarbonyl-Generator (20) über die Leitung (19) außerdem eine
kleine Menge des entkobalteten rohen Hydroformylierungsprodukts
25 zugeführt. Im Kobaltcarbonyl-Generator (20) wird aus den gelösten
Kobalt(II)-salzen ein Kobaltcarbonylkatalysator hergestellt, der
über Leitung (5) dem Stripper (7) zugeführt wird. Das mit dem Ko-
baltcarbonylkatalysator beladene Stripppgas aus dem Stripper (7)
wird über die Leitung (9) dem Absorber (21) zugeführt, dem über
30 die Leitung (22) eine Polyalkylene enthaltende organische Phase
zugeführt wird. Das an dem Kobaltcarbonylkatalysator verarmte
Stripppgas wird über die Leitung (8) erneut dem Stripper (7) zuge-
führt. Die mit dem Kobaltcarbonylkatalysator beladene organische
Phase wird über Leitung (1) dem Reaktor (3) zugeführt.

35 Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die nachfolgenden Bei-
spiele näher erläutert.

Beispiele

40 Vergleichsbeispiel 1: Verwendung von wässriger Kobaltsalzlösung
als Hydroformylierungskatalysator

Es wurden stündlich 3660 kg einer Mischung aus 1940 kg Polyisobu-
45 tenen und 1720 kg einer C₁₀-C₁₄-Paraffinkohlenwasserstofffraktion
in ein Hydroformylierungsreaktorsystem eingeleitet. Gleichzeitig
führte man dem System 300 kg/h wässrige saure Kobaltformiatlösung

zu, deren pH-Wert mit Ameisensäure auf etwa 3,4 eingestellt wurde und die 1,3 Gew.-% Kobalt enthielt.

Im Hydroformylierungsreaktorsystem fand bei 180 bis 185 °C die Hydroformylierungsreaktion statt. Der Reaktordruck von etwa 270 bar wurde durch Zufuhr der notwendigen Menge Synthesegas konstant gehalten.

Nach dem Passieren der Reaktorstrecke wurde das Produkt in eine Entkobaltungsstufe entspannt. Der Druck wurde dabei von etwa 270 auf 20 bar abgesenkt. In die Entkobaltungszone wurden pro Stunde außerdem 2600 kg Kobaltsalzlösung der oben genannten Zusammensetzung sowie 17 kg Luft geleitet. Unmittelbar nach dem Ausgang der Entkobaltungsstufe wurde ein Emulsionsspalter als verdünnte Lösung so zugegeben, dass die Konzentration an Spalter 12 g pro t Reaktionsaustrag betrug. Der Emulsionsspalter war ein mit Propylenoxid modifiziertes Polyethylenimin (Molekulargewicht des zur Herstellung verwendeten Polyethylenimins: etwa 20000; Gehalt an Propoxy-Einheiten 99 Gew.-%, vergleiche WO 98/12235).

20

In einer Beruhigungszone wurden pro Stunde 200 kg Entspannungsgas abgetrennt und in ein Sammelsystem abgeleitet.

Die Flüssigphasen wurden voneinander getrennt. Die wässrige Phase war weitgehend frei von organischen Anteilen, der Gehalt an Kobaltcarbonylen betrug nur 0,05 Gew.-%.

Die organische Phase enthielt noch etwa 0,7 Gew.-% Fremdphase. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie in WO 98/12235 beschrieben. Das eingesetzte Polyisobutylen wurde zu 93 % umgesetzt. 62 % des umgesetzten Polyisobutylens wurden in die Wertprodukte Polyisobutylaldehyd, -alkohol oder -ester umgewandelt. Die Ermittlung des Polyisobutenumsatzes sowie der Ausbeuten an Polyisobutenaldehyd, -alkohol oder -ester erfolgte säulenchromatographisch sowie durch Ermittlung der dem Fachmann geläufigen Kennzahlen.

Beispiel 2: Verwendung von organischen Kobaltcarbonyllösungen als Hydroformylierungskatalysator

Man führte einer Vorcarbonylierungsreaktor 208 kg/h wässrige saure Kobaltformiatlösung zu, deren pH-Wert mit Ameisensäure auf 3,4 eingestellt wurde und die 1,3 Gew.-% Kobalt enthielt. Die Umwandlung des Kobaltformiats in Kobaltcarbonyl erfolgte bei 95 °C und 280 bar mit einem Gasgemisch von 40 Vol.-% CO und 59 Vol.-% H₂ (+1 % Inertgase). Es wurde im Wesentlichen das gesamte zur Durchführung der Hydroformylierung notwendige Gas durch den Vorcarbonylierungsreaktor geleitet. Dieser hatte ein Volumen von 2,2 m³.

und war mit Aktivkohle gefüllt. Nach dem Durchgang durch den Vorcarboxylierungsreaktor hatten sich 70 % des angebotenen Kobalts in Kobaltcarbonylwasserstoff umgewandelt.

5 Der Austrag des Vorcarboxylierungsreaktors wurde ohne Entspannung in eine Extraktionszone geführt, in die außerdem stündlich 3660 kg einer Mischung aus 1940 kg Polyisobuten und 1720 kg einer C₁₂-C₁₄-Paraffinkohlenwasserstofffraktion eingeleitet wurden. In der Extraktionszone, bestehend aus einer Misch- und einer Beruhigungszone, wurden die Kobaltcarbonyle weitgehend von der wässrigen Phase in die aus dem Polyisobuten und der C₁₂-C₁₄-Paraffinkohlenwasserstofffraktion bestehenden organischen Phase überführt. Die an Kobaltcarbonylen verarmte wässrige Phase, 185 kg/h, wurde der Entkobaltungsstufe zugeführt.

15

Die mit Kobaltcarbonylen beladene organische Phase, 3700 kg/h, wurde dem Hydroformylierungssystem zugeführt. Das Reaktionssystem hatte ein Reaktionsvolumen von 21,7 m³, so dass die Reaktionsraumbelastung 0,17 kg/l*h betrug. Im Reaktionssystem fand bei 181 °C die Hydroformylierungsreaktion statt. Der Reaktionsdruck von 270 bar wurde durch Zufuhr der notwendigen Menge Synthesegas konstant gehalten, das der Vorcarboxylierungszone entnommen wurde.

Nach dem Passieren der Reaktionsstrecke wurde das Produkt in eine Entkobaltungszone entspannt. Der Druck wurde dabei von 270 auf 20 bar abgesenkt. In die Entkobaltungszone wurden pro Stunde außerdem 2300 kg Kobaltsalzlösung der oben genannten Zusammensetzung sowie 9,5 kg Luft geleitet, die vor dem Eintritt in die Entkobaltungszone in einer Zweistoffdüse intensiv gemischt wurden und danach eine Blasensäule mit einer mittleren Verweilzeit von etwa 2 Minuten passierten. Es stellte sich eine Temperatur von 115 °C ein. Unmittelbar nach dem Ausgang der Entkobaltungszone wurde ein Emulsionsspalter als verdünnte Lösung so zugegeben, dass die Konzentration an Spalter 420 mg pro t Reaktionsaustrag betrug. Der Emulsionsspalter war ein mit Propylenoxid modifiziertes Polyethylenimin gemäß WO 98/12235.

Nach der Mischstrecke wurden in einer Beruhigungszone pro Stunde 260 kg Entspannungsgas abgetrennt und in ein Sammelsystem abgeleitet. Die Flüssigphasen wurden voneinander getrennt. Die wässrige Phase war weitgehend frei von organischen Anteilen, der Gehalt an Kobaltcarbonylen betrug nur 0,05 Gew.-%. Die organische Phase enthielt noch etwa 0,7 Gew.-% Fremdphase, der Gehalt an Kobalt betrug 10 ppm. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie in WO 98/12235 beschrieben.

Das eingesetzte Polyisobuten wurde zu 92 % umgesetzt. 90 % des umgesetzten Polyisobutens wurden in die Wertprodukte Polyisobutylaldehyd, -alkohol oder -ester umgewandelt. Die Ermittlung des Polyisobutenumsatzes sowie der Ausbeuten an Polyisobutenaldehyd, -alkohol oder -ester erfolgte säulenchromatographisch sowie durch Ermittlung von Kennzahlen.

Beispiel 3: Verwendung von wässrigen Kobaltcarbonyllösungen als Hydroformylierungskatalysator

10

Man führte dem oben beschriebenen Vorcarbonylierungsreaktor 208 kg/h wässrige saure Kobaltformiatlösung zu, deren pH-Wert mit Ameisensäure auf 3,4 eingestellt wurde und die 1,3 Gew.-% Kobalt enthielt. Die Umwandlung des Kobaltformiats in Kobaltcarbonyl erfolgte bei 95 °C mit einem Gasgemisch von 40 Vol.-% CO und 59 Vol.-% H₂ (+1 % Inertgase). Es wurde im Wesentlichen das gesamte zur Durchführung der Hydroformylierung notwendige Gas durch den Vorcarbonylierungsreaktor geleitet. Nach dem Durchgang durch den Vorcarbonylierungsreaktor hatten sich 70 % des angebotenen Kobalts in Kobaltcarbonylwasserstoff umgewandelt. Der Austrag des Vorcarbonylierungsreaktors wurde unmittelbar dem Hydroformylierungssystem zugeführt.

Außerdem leitete man stündlich 3660 kg einer Mischung aus 1940 kg Polyisobuten und 1720 kg einer C₁₀-C₁₄-Paraffinkohlenwasserstofffraktion in das Hydroformylierungsreaktionssystem. Das Reaktorsystem hatte ein Reaktionsvolumen von 21,7 m³, so dass die Reaktionsraumbelastung 0,17 kg/l*h betrug.

Im Reaktionssystem fand bei 181 °C die Hydroformylierungsreaktion statt. Der Reaktionsdruck von 270 bar wurde durch Zufuhr der notwendigen Menge Synthesegas konstant gehalten. Am Boden des ersten Reaktors des Reaktionssystems wurden stündlich 185 kg einer an Kobaltcarbonylen verarmten wässrigen Lösung abgezogen und der Entkobaltungsstufe zugeführt.

Nach dem Passieren der Reaktionsstrecke wurde das Produkt in eine Entkobaltungszone entspannt. Der Druck wurde dabei von 270 auf 20 bar abgesenkt. In die Entkobaltungszone wurden pro Stunde außerdem 2300 kg Kobaltsalzlösung der oben genannten Zusammensetzung sowie 9,5 kg Luft geleitet, die vor dem Eintritt in die Entkobaltungszone in einer Zweistoffdüse intensiv gemischt wurden und danach eine Blasensäule mit einer mittleren Verweilzeit von etwa 2 Minuten passierten. Es stellte sich eine Temperatur von 115 °C ein. Unmittelbar nach dem Ausgang der Entkobaltungszone wurde ein Emulsionsspalter als verdünnte Lösung so zugegeben, dass die Konzentration an Kobalt 120 mg pro l Reaktionsmedium

20

betrug. Der Emulsionsspalter war ein mit Propylenoxid modifiziertes Polyethylenimin gemäß WO 98/12235.

Nach der Mischstrecke wurden in einer Beruhigungszone pro Stunde
5 360 kg Entspannungsgas abgetrennt und in ein Sammelsystem abgeleitet. Die Flüssigphasen wurden voneinander getrennt. Die wässrige Phase war weitgehend frei von organischen Anteilen, der Gehalt an Kobaltcarbonylen betrug nur 0,05 Gew.-%. Die organische Phase enthielt noch etwa 0,7 Gew.-% Fremdphase, der Gehalt an Kobalt betrug 10 ppm. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie in
10 WO 98/12235 beschrieben.

Das eingesetzte Polyisobuten wurde zu 88 % umgesetzt. 90 % des umgesetzten Polyisobutens wurden in die Wertprodukte Polyisobutylaldehyd, -alkohol oder -ester umgewandelt. Die Ermittlung des
15 Polyisobutenumsatzes sowie der Ausbeuten an Polyisobutenaldehyd, -alkohol oder -ester erfolgte säulenchromatographisch sowie durch Ermittlung von Kennzahlen.

20 Die Ausbeute an dem gewünschten Polyisobutenaldehyd, -alkohol und -ester war nach den beiden erfindungsgemäßen Beispielen 2 und 3 unter Verwendung von außerhalb der Reaktionszone vorgebildetem Kobaltcarbonyl wesentlich höher als nach dem Vergleichsbeispiel 1, bei welchem dem Reaktionssystem eine wässrige Kobaltformiatlösung
25 zugeführt wurde und die Kobaltcarbonylbildung erst im Reaktionssystem erfolgte.

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Hydroformylierung von im Wesentlichen einfach ungesättigten Polyalkylenen mit 30 bis 700 Kohlenstoffatomen, bei dem man
 - i) in Abwesenheit der Polyalkylene aus einem in einer wässrigen Phase gelösten Katalysatorvorläufer einen hydroformylierungsaktiven Kobaltcarbonylkatalysator herstellt,
 - ii) in einer Reaktionszone die Polyalkylene in Gegenwart des Kobaltcarbonylkatalysators mit Synthesegas hydroformyliert,
 - iii) aus dem Austrag aus der Reaktionszone den Kobaltcarbonylkatalysator unter zumindest teilweiser Rückbildung des Katalysatorvorläufers abtrennt und den Katalysatorvorläufer in Schritt i) zurückführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem man den Kobaltcarbonylkatalysator in einer die Polyalkylene enthaltenden organischen Phase löst und die mit dem Kobaltcarbonylkatalysator beladene organische Phase in die Reaktionszone einführt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem man den Kobaltcarbonylkatalysator in der organischen Phase löst, indem man eine den Kobaltcarbonylkatalysator enthaltende wässrige Phase mit der organischen Phase in Kontakt bringt, wobei der Kobaltcarbonylkatalysator zumindest teilweise in die organische Phase extrahiert wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem man den Kobaltcarbonylkatalysator in der organischen Phase löst, indem man eine den Kobaltcarbonylkatalysator enthaltende wässrige Phase mit einem Stripppgas behandelt und das mit dem Kobaltcarbonylkatalysator beladene Stripppgas mit der organischen Phase in Kontakt bringt, wobei der Kobaltcarbonylkatalysator zumindest teilweise in der organischen Phase absorbiert wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem man in die Reaktionszone gleichzeitig eine den Kobaltcarbonylkatalysator enthaltende wässrige Phase und eine die Polyalkylene enthaltende organische Phase einführt.

22

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem es sich bei dem Katalysatorvorläufer um ein Kobalt(II)-salz handelt und man den Kobaltcarbonylkatalysator durch Behandeln des Katalysatorvorläufers mit Synthesegas herstellt.
- 5
7. Verfahren nach Anspruch 3 oder 5, bei dem man
- 10 a) eine wässrige Kobalt(II)-salzlösung unter Bildung eines Kobaltcarbonylkatalysators innig mit Synthesegas in Kontakt bringt,
- 15 b) die den Kobaltcarbonylkatalysator enthaltende wässrige Phase mit einer die Polyalkylene enthaltenden organischen Phase in Kontakt bringt, wobei der Kobaltcarbonylkatalysator zumindest teilweise in die organische Phase extrahiert wird,
- 20 c) die organische Phase mit Synthesegas in der Reaktionszone bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur hydroformyliert,
- 25 d) den Austrag aus der Reaktionszone in Gegenwart von wässriger Kobalt(II)-salzlösung mit Sauerstoff behandelt, wobei der Kobaltcarbonylkatalysator unter Bildung von Kobalt(II)-salzen zersetzt wird und diese in die wässrige Phase zurückextrahiert werden, und
- 30 e) die wässrige Kobalt(II)-salzlösung in Schritt a) zurückführt.
8. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem man
- 35 a) eine mit einem Kobaltcarbonylkatalysator beladene Polyalkylene enthaltende organische Phase mit Synthesegas in der Reaktionszone bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur hydroformyliert,
- 40 b) den Austrag aus der Reaktionszone mit einer wässrigen Säure versetzt und in Gegenwart einer einen Kobaltcarbonylkatalysator enthaltenden wässrigen Phase mit einem Stripppgas strippt, wobei der Kobaltcarbonylkatalysator zumindest teilweise vom Stripppgas mitgeführt und teilweise in eine wasserlösliche Form überführt und in die wässrige Phase extrahiert wird,
- 45

23

- c) die wässrige Phase mit Sauerstoff behandelt, wobei die wasserlösliche Form des Kobaltcarbonylkatalysators unter Bildung von Kobalt(II)-salzen zersetzt wird;
- 5 d) die wässrige Kobalt(II)-salzlösung unter Bildung eines Kobaltcarbonylkatalysators innig mit Synthesegas in Kontakt bringt und die den Kobaltcarbonylkatalysator enthaltende wässrige Phase in Schritt b) zurückführt,
- 10 e) das mit dem Kobaltcarbonylkatalysator beladene Strippgas aus Schritt b) mit einer Polyalkylene enthaltenden organischen Phase in Kontakt bringt, wobei der Kobaltcarbonylkatalysator zumindest teilweise in der organischen Phase absorbiert wird, und die organische Phase in den
- 15 Schritt a) zurückführt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem es sich bei dem Katalysatorvorläufer um ein Salz des Kobalttetracarbonylanions handelt und man den Kobaltcarbonylkatalysator
- 20 durch Ansäuern des Katalysatorvorläufers herstellt.
10. Verfahren nach Anspruch 3 oder 5, bei dem man
- 25 a) eine wässrige Lösung eines Salzes des Kobalttetracarbonylanions unter Bildung eines hydroformylierungsaktiven Kobaltcarbonylkatalysators ansäuert,
- b) die den Kobaltcarbonylkatalysator enthaltende wässrige Lösung mit einer die Polyalkene enthaltenden organischen
- 30 Phase innig in Kontakt bringt, wobei der Kobaltcarbonylkatalysator zumindest teilweise in die organische Phase extrahiert wird,
- c) die organische Phase in der Reaktionszone hydroformyliert,
- 35 d) den Austrag aus der Reaktionszone unter Rückbildung des Kobalttetracarbonylanions mit einer wässrigen Lösung einer Base behandelt, und die wässrige Lösung in Schritt a) zurückführt.
- 40
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hydroformylierung in wenigstens zwei aufeinanderfolgenden Reaktionszonen durchführt.
- 45

24

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 11, bei dem die organische Phase ein inertes Lösungsmittel enthält.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem man als Polyalkylen Homo- oder Copolymere des Isobutens verwendet.

10

15

20

25

30

35

40

45

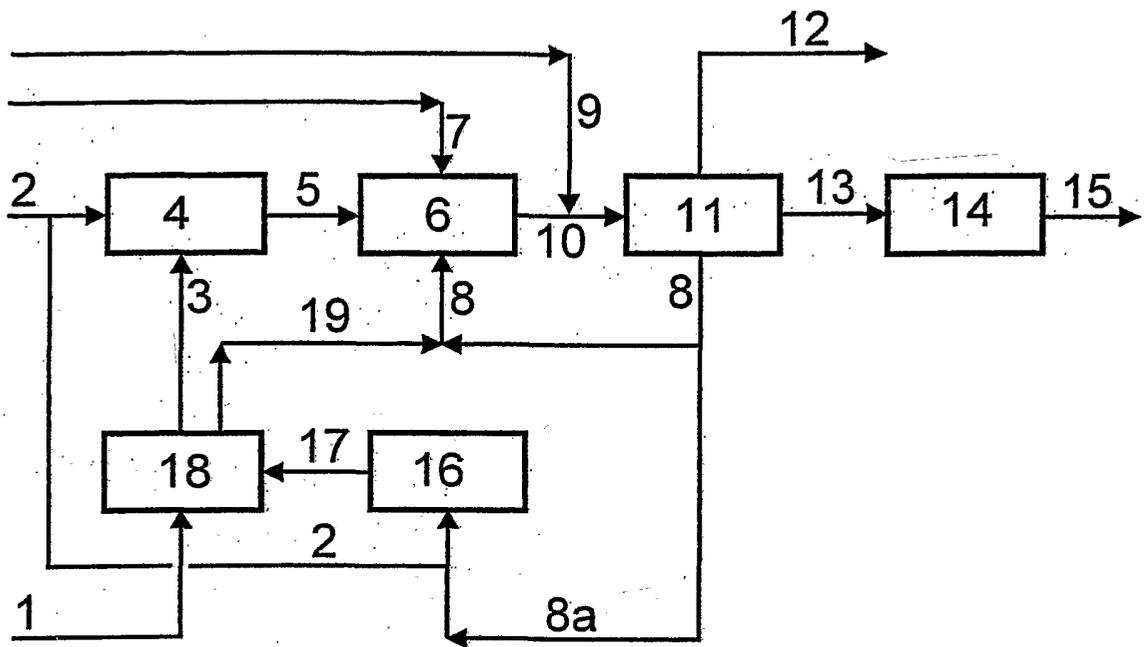


Fig. 2

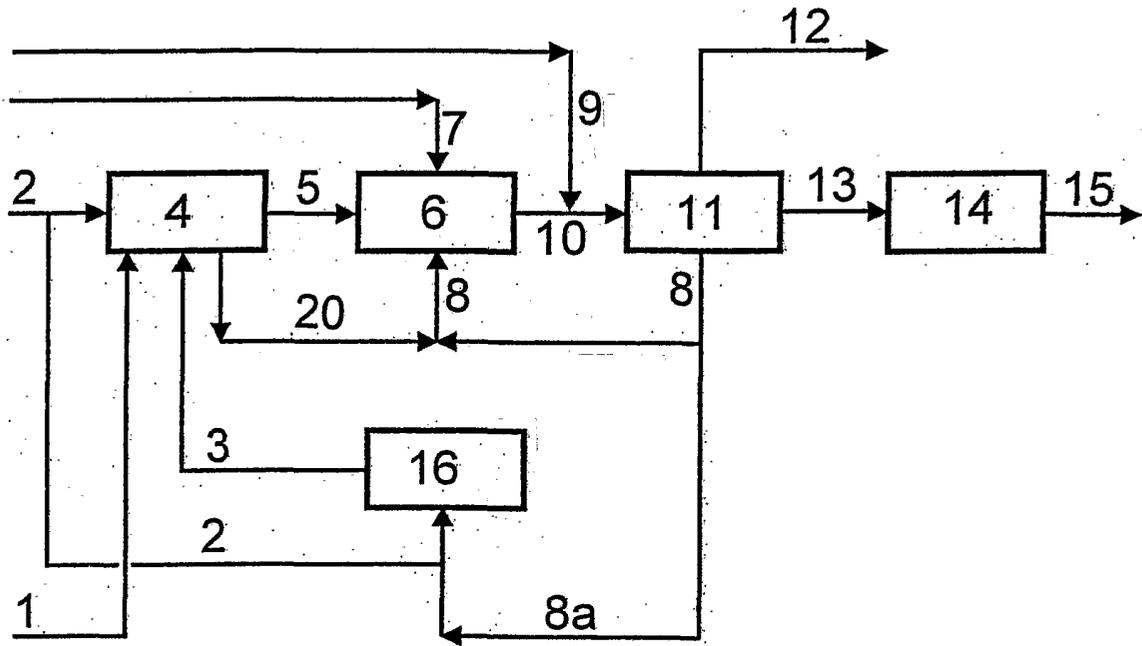
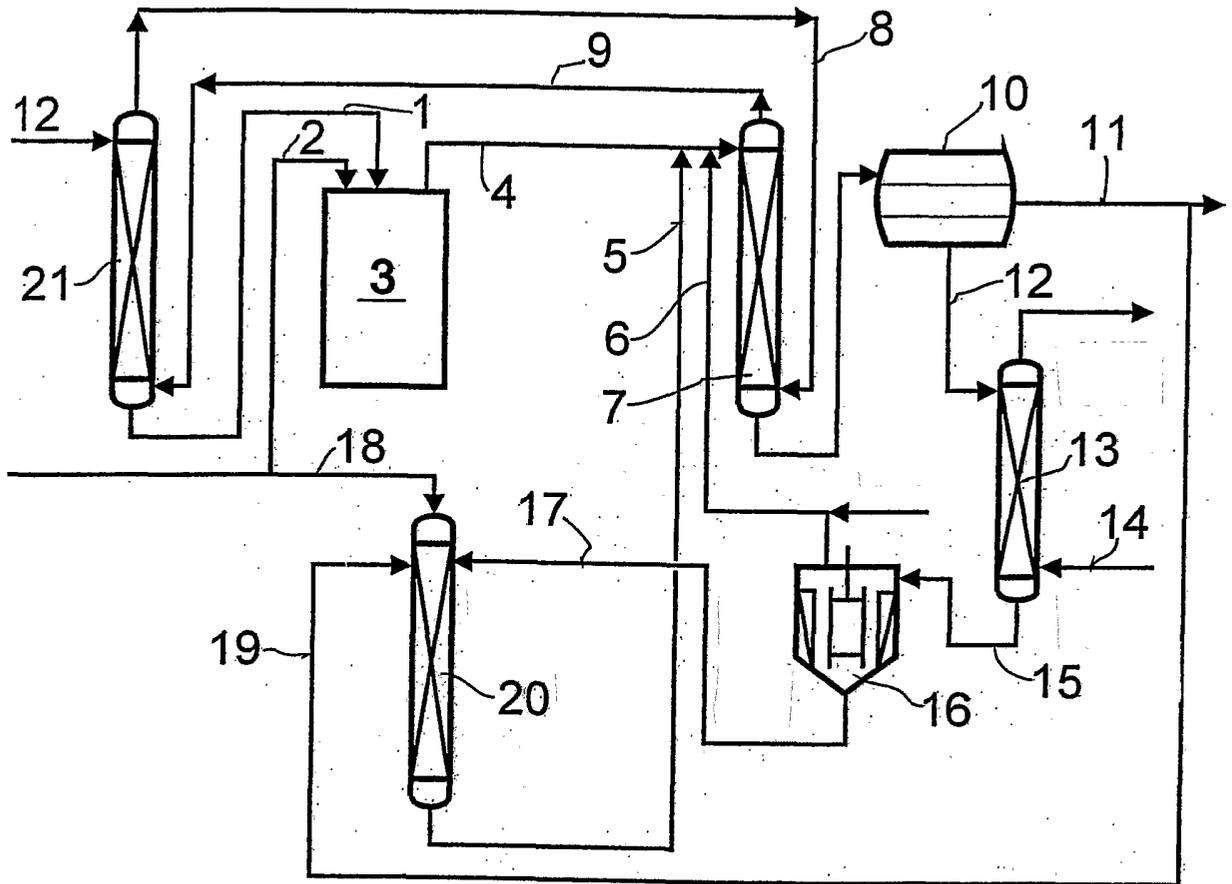


Fig. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 01/10500

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F8/00 C08C19/00

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 C08F C08C

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)
PAJ, WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 810 236 A (BASF AG) 3 December 1997 (1997-12-03) page 2, line 53 -page 3, line 8 page 4, line 6 -page 5, line 20; claims 1-11	1
A	WO 98 12235 A (BASF AG) 26 March 1998 (1998-03-26) cited in the application page 6, line 30 -page 8, line 23; claims 1-10	1
A	DE 44 08 950 A (BASF AG) 21 September 1995 (1995-09-21) claims 1-27	1

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

Date of mailing of the international search report

27 December 2001

07/01/2002

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
Permentier, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/10500

Patent document cited in search report	A	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 810236	A	03-12-1997	DE	19622061 A1	04-12-1997
			EP	0810236 A2	03-12-1997
			JP	10053613 A	24-02-1998
			US	6020441 A	01-02-2000
WO 9812235	A	26-03-1998	CN	1230969 A	06-10-1999
			DE	59703815 D1	26-07-2001
			WO	9812235 A1	26-03-1998
			EP	0927203 A1	07-07-1999
			ES	2158507 T3	01-09-2001
			JP	2001505593 T	24-04-2001
DE 4408950	A	21-09-1995	DE	4408950 A1	21-09-1995
			AU	1948795 A	03-10-1995
			DE	59503268 D1	24-09-1998
			WO	9525080 A1	21-09-1995
			EP	0750602 A1	02-01-1997
			ES	2121357 T3	16-11-1998
			JP	9510219 T	14-10-1997
			US	5919987 A	06-07-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC 1/EP 01/10500

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08F8/00 C08C19/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C08F C08C

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)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 810 236 A (BASF AG) 3. Dezember 1997 (1997-12-03) Seite 2, Zeile 53 -Seite 3, Zeile 8 Seite 4, Zeile 6 -Seite 5, Zeile 20; Ansprüche 1-11	1
A	WO 98 12235 A (BASF AG) 26. März 1998 (1998-03-26) in der Anmeldung erwähnt Seite 6, Zeile 30 -Seite 8, Zeile 23; Ansprüche 1-10	1
A	DE 44 08 950 A (BASF AG) 21. September 1995 (1995-09-21) Ansprüche 1-27	1

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	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
27. Dezember 2001	07/01/2002
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 Permentier, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/10500

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 810236	A	03-12-1997	DE	19622061 A1	04-12-1997
			EP	0810236 A2	03-12-1997
			JP	10053613 A	24-02-1998
			US	6020441 A	01-02-2000

WO 9812235	A	26-03-1998	CN	1230969 A	06-10-1999
			DE	59703815 D1	26-07-2001
			WO	9812235 A1	26-03-1998
			EP	0927203 A1	07-07-1999
			ES	2158507 T3	01-09-2001
			JP	2001505593 T	24-04-2001

DE 4408950	A	21-09-1995	DE	4408950 A1	21-09-1995
			AU	1948795 A	03-10-1995
			DE	59503268 D1	24-09-1998
			WO	9525080 A1	21-09-1995
			EP	0750602 A1	02-01-1997
			ES	2121357 T3	16-11-1998
			JP	9510219 T	14-10-1997
			US	5919987 A	06-07-1999
