

(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
5. Juni 2008 (05.06.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/065171 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 5/25 (2006.01) C07C 11/08 (2006.01)
C07C 45/50 (2006.01) C07C 47/02 (2006.01)

Heidelberg (DE). **CRONE, Sven** [DE/DE]; Berwartstein-
str. 15, 67117 Limburgerhof (DE). **ÜBLER, Christoph**
[DE/DE]; In den Bohnärten 5, 67308 Lautersheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/063010

(74) **Anwalt: REITSTÖTTER, KINZEBACH & PART-
NER**; Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:

29. November 2007 (29.11.2007)

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE,
EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID,
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN,
MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV,
SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

06125151.8 30. November 2006 (30.11.2006) EP

(71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **SIGL, Marcus**
[DE/DE]; Untere Clignetstr. 8, 68167 Mannheim (DE).
POPLOW, Frank [DE/DE]; Wasgaustr. 34, 67065
Ludwigshafen (DE). **PAPP, Rainer** [DE/DE]; Schwerd-
str. 39, 67346 Speyer (DE). **MACKEWITZ, Thomas**
[DE/DE]; Halmhuberstr. 3, 68219 Mannheim (DE).
WIEBELHAUS, Dag [DE/DE]; Pfarrhausstr. 15, 67435
Neustadt (DE). **PACIELLO, Rocco** [US/DE]; Seebach-
erstr. 70, 67098 Bad Dürkheim (DE). **HEIDEMANN,
Thomas** [DE/DE]; Paul-Klee-Str. 2b, 68519 Viernheim
(DE). **HEIMANN, Frank** [DE/DE]; Im Langen Winkel
63, 67065 Ludwigshafen (DE). **BITTERLICH, Stefan**
[DE/DE]; Von-Goethe-Str. 26b, 67246 Dirmstein (DE).
VOLLAND, Martin [DE/DE]; Werderstr. 9, 69120

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Veröffentlicht:

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

(54) **Title:** METHOD FOR THE HYDROFORMYLATION OF OLEFINS

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HYDROFORMYLIERUNG VON OLEFINEN

(57) **Abstract:** The present invention relates to a method for the production of hydroformylation products from olefins having at least four carbon atoms. A high amount of the linear C₄-olefins with terminal double bonds that are present in the inlet comprising olefins, and also of the linear C₄-olefins having internal double bonds are converted to hydroformylation products. The invention further relates to a method for the production of 2-propylheptanol, comprising said hydroformylation method.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Hydroformylierungsprodukten von Olefinen mit wenigstens vier Kohlenstoffatomen, bei dem sowohl ein hoher Anteil der im eingesetzten olefinhaltigen Zulauf enthaltenen linearen C₄-Olefine mit endständiger Doppelbindung als auch der linearen C₄-Olefine mit innenständiger Doppelbindung zu Hydroformylierungsprodukten umgesetzt wird. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von 2-Propylheptanol, das ein solches Hydroformylierungsverfahren umfasst.

WO 2008/065171 A1

Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Hydroformylierungsprodukten von Olefinen mit wenigstens vier Kohlenstoffatomen, bei dem sowohl ein hoher Anteil der im eingesetzten olefinhaltigen Zulauf enthaltenen linearen C_i-Olefine mit endständiger Doppelbindung als auch der linearen C_i-Olefine mit innenständiger Doppelbindung zu Hydroformylierungsprodukten umgesetzt wird. Weiterhin
- 10 betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von 2-Propylheptanol, das ein solches Hydroformylierungsverfahren umfasst.

- Die Hydroformylierung oder Oxo-Synthese ist ein wichtiges großtechnisches Verfahren und dient der Herstellung von Aldehyden aus Olefinen, Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Diese Aldehyde können gegebenenfalls im gleichen Arbeitsgang mit Wasserstoff zu den entsprechenden Oxo-Alkoholen hydriert werden. Die Reaktion selbst ist stark exotherm und läuft im Allgemeinen unter erhöhtem Druck und bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart von Katalysatoren ab. Als Katalysatoren werden Co-, Rh-, Ir-, Ru-, Pd- oder Pt-Verbindungen bzw. -komplexe eingesetzt, die zur Aktivitäts- und/oder Selektivitätsbeeinflussung mit N- oder P-haltigen Liganden modifiziert sein können. Bei
- 15 der Hydroformylierungsreaktion von Olefinen mit mehr als zwei C-Atomen kann es auf Grund der möglichen CO-Anlagerung an jedes der beiden C-Atome einer Doppelbindung zur Bildung von Gemischen isomerer Aldehyde kommen. Zusätzlich kann es beim Einsatz von Olefinen mit mindestens vier Kohlenstoffatomen auch zu einer Doppelbindungsisomerisierung kommen, d. h. zu einer Verschiebung interner Doppelbindungen auf eine terminale Position und umgekehrt.
- 20
- 25

- Auf Grund der wesentlich größeren technischen Bedeutung der α -Aldehyde wird eine Optimierung der Hydroformylierungsverfahren zur Erzielung möglichst hoher Umsätze bei gleichzeitig möglichst geringer Neigung zur Bildung von Olefinen mit nicht α -ständigen Doppelbindungen angestrebt. Zudem besteht ein Bedarf an Hydroformylierungsverfahren, die auch ausgehend von internen linearen Olefinen in guten Ausbeuten zu α -ständigen und insbesondere n-ständigen Aldehyden führen. Hierbei muss der eingesetzte Katalysator sowohl die Einstellung eines Gleichgewichts zwischen internen und terminalen Doppelbindungsisomeren als auch möglichst selektiv die Hydroformylierung der terminalen Olefine ermöglichen.
- 30
- 35

So besteht beispielsweise zur Herstellung von Ester-Weichmachern mit guten anwendungstechnischen Eigenschaften ein Bedarf an Weichmacheralkoholen mit etwa 6 bis

12 Kohlenstoffatomen, die zu einem geringen Grad verzweigt sind (so genannte semi-lineare Alkohole) und an entsprechenden Gemischen davon. Dazu zählen insbesondere 2-Propylheptanol und dieses enthaltende Alkoholgemische. Zu deren Herstellung kann man beispielsweise C₄-Kohlenwasserstoffgemische, die Butene oder Butene und Butane enthalten, einer Hydroformylierung und anschließender Aldolkondensation unterziehen. Beim Einsatz von Hydroformylierungskatalysatoren mit unzureichender n-Selektivität kann es dann bei der Hydroformylierung leicht nicht nur zur Bildung von n-Valeraldehyd, sondern auch von unerwünschten Produktaldehyden kommen, wodurch das gesamte Verfahren wirtschaftlich benachteiligt wird.

Es ist bekannt, bei der Rhodium-Niederdruck-Hydroformylierung phosphorhaltige Liganden zur Stabilisierung und/oder Aktivierung des Katalysatormetalls einzusetzen. Geeignete phosphorhaltige Liganden sind z. B. Phosphine, Phosphinite, Phosphonite, Phosphite, Phosphoramidite, Phosphole und Phosphabenzole. Die derzeit am weitesten verbreiteten Liganden sind Triarylphosphine, wie z. B. Triphenylphosphin und sulfoniertes Triphenylphosphin, da diese unter den Reaktionsbedingungen eine hinreichende Aktivität und Stabilität besitzen. Nachteilig an diesen Liganden ist jedoch, dass im Allgemeinen nur sehr hohe Ligandenüberschüsse zufriedenstellende Ausbeuten insbesondere an linearen Aldehyden liefern und interne Olefine praktisch nicht umgesetzt werden.

Es wurde andererseits von bestimmten Katalysatoren berichtet, die eine Hydroformylierung linearer Olefine mit erhöhter Selektivität zu unverzweigten Reaktionsprodukten ermöglichen. So sind aus der US 4,668,651, US 4,748,261, US 4,769,498 und US 4,885,401 bestimmte Rhodium/Bisphosphit-Katalysatoren bekannt, welche eine Hydroformylierung verschiedener linearer Olefine, z. B. Propylene, Butene und Hexene, mit zum Teil guter Selektivität zu unverzweigten Reaktionsprodukten ermöglichen. Mit den dort beschriebenen Rhodium/Bisphosphit-Katalysatoren gelingt teilweise auch die Umsetzung von Olefinen mit innenständiger Doppelbindung zu linearen Hydroformylierungsprodukten.

In J. Kolena, P. Morávek, J. Lederer, DGMK Tagungsbericht (2001), 2001-4 (Proceedings of the DGMK Conference "Creating Value from Light Olefins – Production and Conversion", 2001), 119-126 wird auf Seite 121 erwähnt, dass Rhodium/Bisphosphit-Katalysatoren, wie sie in den vorgenannten US-Patentschriften beschrieben sind, im sogenannten UNOXOL 10-Prozess der Firma Union Carbide für die Herstellung von 2-Propylheptanol aus Raffinat II eingesetzt wurden.

Ein ähnliches Verfahren zur Herstellung von 2-Propylheptanol unter Verwertung von 2-Buten findet sich in der Patentanmeldung WO 03/018192, wo Chelatphosphordiamidite als Cokatalysatoren zum Einsatz kommen.

- 5 Die vorgenannten Verfahren unter Einsatz spezieller Rhodium/Bisphosphit-Katalysatoren haben zwar den Vorteil einer teilweisen Verwertung von Olefinen auch mit innenständiger Doppelbindung. Jedoch besitzen die eingesetzten Phosphitliganden oder deren Derivate den Nachteil, dass sie unter üblichen Hydroformylierungs- und/oder Destillationsbedingungen verschiedene Abbaureaktionen eingehen. Hierzu
10 gehören beispielsweise Hydrolyse, Alkoholyse, Umesterung, Arbusov-Umlagerung und Reaktion unter O/C- und P/O-Bindungsspaltung, wie sie in P. W. N. M. van Leeuwen, Appl. Cat. A: General 2001, 212, 61, beschrieben werden.

- Bei dem in der US 4,426,542 beschriebenen Verfahren erfolgt die Hydroformylierung unter Einsatz von Cobalt-Katalysatoren unter Hochdruckbedingungen, wodurch eben-
15 falls eine Verwertung von Olefinen mit innenständiger Doppelbindung ermöglicht wird. Der erzielte n-Anteil der erhaltenen Hydroformylierungsprodukte ist dabei jedoch vergleichsweise niedrig. Außerdem enthält der Prozess eine Stufe, die bei Hochdruck durchgeführt wird. Die Investitionskosten für Hochdruckverfahren sind deutlich höher
20 als für Niederdruckverfahren, so dass das Verfahren wirtschaftlich benachteiligt ist.

- Um eine möglichst vollständige Nutzung von Olefinen in Olefingemischen wie z.B. Raffinat II unter Einsatz stabiler Rhodium/Phosphan-Katalysatoren zu erreichen, wurde die in der WO 01/55065 A1 beschriebene Verfahrensvariante entwickelt. Hierin wird ein
25 Verfahren zur integrierten Herstellung von C₉-Alkoholen und C₁₀-Alkoholen aus Raffinat II beschrieben, bei dem die im Raffinat II enthaltenen Butene in der Hydroformylierungsstufe weitgehend verwertet werden. Für die Herstellung des C₁₀-Alkohols mittels Aldolkondensation und Hydrierung wird jedoch nur das α -Olefin 1-Buten im Raffinat II genutzt. Die Verwertung des 2-Butens gelingt nur durch eine unvermeidbare Koppel-
30 produktion von C₉-Alkoholen.

- Wird die Hydroformylierung als einstufiges Verfahren durchgeführt, so lassen sich somit vollständige oder nahezu vollständige Umsätze der eingesetzten Olefine zu vor-
zugsweise linearen Hydroformylierungsprodukten vielfach aus technischen oder pro-
35 zessökonomischen Gründen nicht verwirklichen. Dies gilt insbesondere für den Einsatz von Olefingemischen, die Olefine unterschiedlicher Reaktivität, beispielsweise Olefine mit innenständigen und Olefine mit endständigen Doppelbindungen enthalten. Es wurden daher Verfahren entwickelt, bei denen die Hydroformylierung in zwei oder mehr Reaktionsstufen durchgeführt wird. Hierbei liegen die Reaktoren beispielsweise in
40 Form einer Kaskade vor, in der die einzelnen Reaktoren unter unterschiedlichen Reak-

tionsbedingungen betrieben werden. Auf diese Weise kann bei gegebenem Reaktionsraum ein höherer Umsatz als in einem Einzelreaktor gleichen Volumens erzielt werden. So beschreiben beispielsweise die DE-A-100 35 120 und DE-A-100 35 370 Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen in einem zweistufigen Reaktionssystem.

5

Die EP-A-0 562 451 und EP-A-0 646 563 beschreiben Verfahren zur Herstellung von Gemischen isomerer Decylalkohole durch zweistufige Hydroformylierung eines Buten-1 und Buten-2 enthaltenden Olefingemischs, Aldolkondensation des dabei erhaltenen Aldehydgemischs und anschließende Hydrierung. Bei dem Verfahren gemäß der EP-A-0 562 451 wird in der ersten Stufe vorwiegend 1-Buten zu Valeraldehyd mit einer n-Selektivität von größer 90 % umgesetzt, während die nicht umgesetzten Olefine, vorwiegend 2-Buten, in der zweiten Reaktionsstufe zu n- und i-Valeraldehyd umgesetzt werden. Die zweite Stufe ergibt einen Valeraldehyd mit einem verhältnismässig geringen n-Anteil. Damit ist der n-Anteil in Summe deutlich geringer als 90 %. Außerdem enthält der Prozess eine Stufe, die bei Hochdruck durchgeführt wird. Die Investitionskosten für Hochdruckverfahren sind deutlich höher als für Niederdruckverfahren, so dass das Verfahren wirtschaftlich benachteiligt ist.

Es ist allgemein bekannt, dass die Isomerisierung von 2-Butenen zu 1-Buten eine Gleichgewichtsreaktion ist. Cis-2-Buten, trans-2-Buten und 1-Buten liegen im Gleichgewicht nebeneinander vor. Die thermodynamischen Daten sind in D. Stull, „The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds“, J. Wiley, New York 1969 aufgeführt. Eine sinnvolle Kombination von Isomerisierung und Hydroformylierung könnte die Verwertungsmöglichkeiten für Olefine mit innenständiger Doppelbindung sowie für solche Olefine enthaltende Olefingemische erheblich verbessern.

So beschreiben Beller et al. in Chem. Eur. J. 5 (1999), 1301-1305, ein Verfahren, bei dem ein Isomerisierungsschritt und ein Hydroformylierungsschritt parallel durchgeführt werden. Hierbei werden zwei unterschiedliche homogene Katalysatorsysteme in einem Reaktor eingesetzt, von denen das eine isomerisiert und das andere hydroformyliert. Nachteilig an diesem Verfahren ist, dass die beiden Katalysatoren in aufwändiger Weise aufeinander abgestimmt werden müssen.

In Betracht zu ziehen ist daher eine Verfahrensabfolge, bei der der Isomerisierungsschritt und der Hydroformylierungsschritt voneinander getrennt erfolgen. Während hierfür zwar die Doppelbindungsisomerisierung von Olefinen an sich bekannt ist, sind bei einer verfahrenstechnischen Umsetzung, die eine effiziente Verknüpfung mit einer Hydroformylierungsstufe erfordert, spezielle Anforderungen zu berücksichtigen.

Beispielsweise lehrt die US 4,409,418, dass an Zr-Phosphaten, die mit Cr und/oder Th dotiert sind, interne Olefine zu terminalen Olefinen isomerisiert werden können.

5 Aus der EP-A-751 106 ist bekannt, 1-Buten aus einem C₄-Kohlenwasserstoffstrom zu gewinnen, indem man den C₄-Kohlenwasserstoffstrom einer Selektivhydrierung und einer fraktionierten Destillation unterzieht, nach Abtrennung einer reinen 1-Buten-Fraktion von der verbleibenden 2-Buten-haltigen Fraktion die Paraffine mittels eines Molekularsiebs abtrennt und den so erhaltenen olefinhaltigen Strom einer Doppelbindungsisomerisierung unterwirft und in die Selektivhydrierung zurückführt. Nachteilig
10 hieran ist, dass die der Isomerisierung unterworfenen Fraktion in den Hydrierungsschritt zurückgeführt wird, anstatt unmittelbar in den Destillationsschritt. Hierdurch wird das Volumen des Kreisstroms aufgebläht und der Reaktor, in dem die Hydrierung durchgeführt wird, in hohem Maße mit gegenüber der Hydrierung inerten Verbindungen belastet, die erst in der folgenden Destillation entfernt werden.

15

In der WO 02/096843 wird ein Verfahren zur Gewinnung von 1-Buten aus 2-Butenen beschrieben. Hierbei wird ein hauptsächlich 2-Butene enthaltender Kohlenwasserstoffstrom einer Isomerisierung unterzogen und die dabei gebildete Reaktionsmischung einer Destillation unterworfen. Bei der Destillation wird ein 1-Buten-reicher Strom von einem 2-Butene-reichen Strom abgetrennt und letzterer in die Isomerisierungsstufe zurückgeführt. Dieses Verfahren ist jedoch für einen Kohlenwasserstoffstrom, der signifikante Mengen an 1-Buten enthält, unwirtschaftlich. Aufgrund der Durchführung der Destillation im Anschluss an die Isomerisierungsstufe können störende leichtflüchtige Bestandteile des Zulaufs (z. B. Alkine) in den Isomerisierungsreaktor gelangen und dort
20 den Katalysator schädigen oder zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte führen.

25

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein von Gemischen von Olefinen mit endständiger und innenständiger Doppelbindung, insbesondere von Raffinat II ausgehendes, effizientes Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen mit wenigstens vier Kohlenstoffatomen bereitzustellen, das eine Doppelbindungsisomerisierung umfasst. Das erfindungsgemäße Verfahren sollte eine möglichst weitgehende Verwertung sowohl der Olefine mit endständiger als auch derjenigen mit innenständiger Doppelbindung ermöglichen. Darüber hinaus sollte es zu einem möglichst hohen Anteil von unverzweigten Hydroformylierungsprodukten führen, d. h. eine hohe n-
30 Selektivität aufweisen. Weiterhin sollte das erfindungsgemäße Verfahren die Verarbeitung der Hydroformylierungsprodukte zu Gemischen von Alkoholen mit 10 oder mehr Kohlenstoffatomen mittels Aldolkondensation und Hydrierung erlauben.

35

Es wurde überraschend gefunden, dass ein solches Verfahren effizient durchgeführt
40 werden kann, wenn man den Gehalt an linearen Olefinen mit endständiger Doppelbin-

40

derung in dem der Hydroformylierungsstufe zugeführten Strom mittels einer Doppelbindungsisomerisierung erhöht, wobei die Doppelbindungsisomerisierungsstufe der Hydroformylierungsstufe sowohl vor- als auch nachgeschaltet sein kann.

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen mit wenigstens vier Kohlenstoffatomen, bei dem man einen olefinhaltigen Zulauf einsetzt, der ein lineares C_i -Olefin mit endständiger Doppelbindung und wenigstens ein lineares C_i -Olefin mit innenständiger Doppelbindung enthält, wobei i für eine ganze Zahl von wenigstens 4 steht, und den olefinhaltigen Zulauf einer Hydroformylierung unterzieht, wobei man den Gehalt an linearem C_i -Olefin mit endständiger Doppelbindung in dem der Hydroformylierungsstufe zugeführten Strom mittels einer Doppelbindungsisomerisierung erhöht, indem man den olefinhaltigen Zulauf
- 10 (I) vor der Hydroformylierung teilweise zunächst der Doppelbindungsisomerisierung unterzieht, wobei man der Doppelbindungsisomerisierungsstufe einen an linearem C_i -Olefin mit innenständiger Doppelbindung angereicherten Strom zuführt; oder
- 15 (II) zunächst der Hydroformylierung unterzieht, vom Austrag aus der Hydroformylierungsstufe einen nicht umgesetztes lineares C_i -Olefin mit innenständiger Doppelbindung enthaltenden Strom abtrennt und den abgetrennten Strom mindestens teilweise der Doppelbindungsisomerisierung unterzieht;
- 20 und wobei man den Austrag oder einen Teil des Austrags aus der Doppelbindungsisomerisierung zur Bereitstellung des der Hydroformylierungsstufe zugeführten Stroms verwendet.
- 25

Eine erste Ausführungsform ist ein Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen mit wenigstens 4 Kohlenstoffatomen, bei dem man

- 30
- einen olefinhaltigen Zulauf bereitstellt, der ein lineares C_i -Olefin mit endständiger Doppelbindung und wenigstens ein lineares C_i -Olefin mit innenständiger Doppelbindung enthält, wobei i für eine ganze Zahl von wenigstens 4 steht;
 - den olefinhaltigen Zulauf einer Auftrennung unter Erhalt eines an linearem C_i -Olefin mit endständiger Doppelbindung angereicherten Stroms und eines an linearem C_i -Olefin mit innenständiger Doppelbindung angereicherten Stroms unterzieht;
 - den an linearem C_i -Olefin mit innenständiger Doppelbindung angereicherten Strom zumindest teilweise einer Doppelbindungsisomerisierung zur Erhöhung des Gehalts an linearem C_i -Olefin mit endständiger Doppelbindung unterzieht;
- 35
- 40

- den Austrag aus der Doppelbindungsisomerisierung zumindest teilweise zur Bereitstellung eines der Hydroformylierung zugeführten Stroms verwendet.

5 Vorzugsweise wird bei dieser Ausführungsform der Austrag aus der Doppelbindungs-
isomerisierung zumindest teilweise mit dem bei der Auftrennung des olefinhaltigen Zu-
laufs erhaltenen, an linearem C_i-Olefin mit endständiger Doppelbindung angereicher-
ten Strom vereinigt und die vereinigten Ströme der Hydroformylierung zugeführt.

10 Zu dieser Vereinigung können die separaten Ströme vor Eintritt in die Hydrofomyli-
erungsstufe miteinander gemischt werden. In einer speziellen Ausführungsform erfolgt
die Auftrennung des olefinhaltigen Zulaufs destillativ und der in der Doppelbindungs-
isomerisierung erhaltene Austrag mit erhöhtem Gehalt an linearem C_i-Olefin mit end-
ständiger Doppelbindung wird in die Destillation zurückgeführt. Diese Rückführung er-
folgt vorzugsweise in einem Teil der Destillationsvorrichtung, der bereits einen gegen-
15 über dem ursprünglich eingesetzten olefinhaltigen Zulauf an linearem C_i-Olefin mit end-
ständiger Doppelbindung angereicherten Strom aufweist.

Eine zweite Ausführungsform ist ein Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen mit
wenigstens 4 Kohlenstoffatomen, bei dem man
20

- einen olefinhaltigen Zulauf bereitstellt, der ein lineares C_i-Olefin mit endständiger Doppelbindung und wenigstens ein lineares C_i-Olefin mit innenständiger Doppelbindung enthält, wobei i für eine ganze Zahl von wenigstens 4 steht;
- den olefinhaltigen Zulauf einer Hydroformylierung unterzieht, wobei der Austrag
25 aus der Hydroformylierungsstufe nicht umgesetztes lineares C_i-Olefin mit innen-
ständiger Doppelbindung enthält;
- vom Austrag aus der Hydroformylierungsstufe einen an nicht umgesetzten linearem C_i-Olefin mit innenständiger Doppelbindung angereicherten Strom abtrennt;
- den abgetrennten Strom zumindest teilweise einer Doppelbindungsisomerisie-
30 rung zur Erhöhung des Gehalts an linearem C_i-Olefin mit endständiger Doppel-
bindung unterzieht;
- den Austrag aus der Doppelbindungsisomerisierung zumindest teilweise der
Hydroformylierungsstufe zuführt.

35 Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht eine weitgehende Verwertung der in dem
olefinhaltigen Zulauf enthaltenen linearen C_i-Olefine, insbesondere solcher mit innen-
ständiger Doppelbindung. Die in dem olefinhaltigen Zulauf enthaltenen linearen C_i-Ole-
fine werden durch das erfindungsgemäße Verfahren mit hoher Selektivität zu linearen
Hydroformylierungsprodukten umgesetzt. Um diese Vorteile zu erreichen, ist es ein
40 wesentlicher Aspekt des erfindungsgemäßen Verfahrens gemäß der ersten Ausfüh-

rungsform, dass die im olefinhaltigen Zulauf enthaltenen linearen C_i -Olefine mit innenständiger Doppelbindung vor einer Umsetzung in der Hydroformylierungsstufe möglichst weitgehend zunächst in der separaten Doppelbindungsisomerisierungsstufe zu linearen C_i -Olefinen mit endständiger Doppelbindung umgesetzt werden. Um diese Vorteile zu erreichen, ist ein wesentlicher Aspekt des erfindungsgemäßen Verfahrens gemäß der zweiten Ausführungsform, dass man vom Austrag aus der Hydroformylierungsstufe einen nicht umgesetztes lineares C_i -Olefin mit innenständiger Doppelbindung enthaltenen Strom abtrennt. Zumindest ein Teil des abgetrennten, nicht umgesetztes lineares C_i -Olefin mit innenständiger Doppelbindung enthaltenen Stroms wird in einer separaten Doppelbindungsisomerisierungsstufe einer Doppelbindungsisomerisierung zur Erhöhung des Gehalts an linearem C_i -Olefin mit endständiger Doppelbindung unterzogen. Da bei dem Verfahrensschritt (II) der olefinhaltige Zulauf zunächst der Hydroformylierung zugeführt wird, wird man daher bei Ausführung des Verfahrensschrittes (II) die Bedingungen in der Hydroformylierungsstufe in der Regel so einstellen, dass die vorhandenen C_i -Olefine mit innenständiger Doppelbindung in dieser Hydroformylierungsstufe im Wesentlichen nicht umgesetzt werden.

Geeignete C_i -Olefin-Einsatzmaterialien für den olefinhaltigen Zulauf sind prinzipiell alle linearen (geradkettigen) Verbindungen, welche mindestens 4, z. B. 4 bis 12 ($i = 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11$ oder 12) Kohlenstoffatome und wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten. Der Ausdruck C_i -Olefin steht hier und im Folgenden für Olefinverbindungen mit i Kohlenstoffatomen. Bevorzugt sind C_i -Olefin-Einsatzmaterialien, die lineare Olefine mit 4 bis 12 ($i = 4 - 12$), besonders bevorzugt 4 bis 8 ($i = 4 - 8$) und ganz besonders bevorzugt 4 bis 6 ($i = 4 - 6$) Kohlenstoffatomen enthalten.

Erfindungsgemäß enthält der olefinhaltige Zulauf ein lineares C_i -Olefin mit endständiger Doppelbindung (hierin auch als α -Olefine bezeichnet) und wenigstens ein entsprechendes lineares C_i -Olefin mit innenständiger Doppelbindung, insbesondere ein lineares β - C_i -Olefin. So kann der olefinhaltige Zulauf für einen bestimmten Wert i beispielsweise zwei oder drei verschiedene lineare C_i -Olefine mit innenständiger Doppelbindung enthalten; im Fall $i = 4$ z. B. cis-2-Buten und trans-2-Buten. Beispiele für lineare C_i -Olefine mit endständiger Doppelbindung sind 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen und 1-Dodecen, unter denen 1-Buten, 1-Penten und 1-Hexen bevorzugt sind. Besonders bevorzugt enthält der Zulauf 1-Buten. Beispiele für lineare C_i -Olefine mit innenständiger Doppelbindung sind 2-Butene, 2-Pentene, 2-Hexene, 3-Hexene, 2-Heptene, 3-Heptene, 4-Heptene, 2-Octene, 2-Nonene, 2-Decene, 2-Undecene, 2-Dodecene und Mischungen davon, unter denen 2-Butene, 2-Pentene, 2-Hexene, 3-Hexene und Mischungen davon bevorzugt sind. Besonders bevorzugt enthält der Zulauf 2-Butene. Ganz besonders bevorzugt setzt man Olefingemische ein, die wenigstens ein lineares α -Olefin mit 4 bis 6 Kohlen-

stoffatomen, insbesondere 1-Buten, sowie 2-Butene, 2-Pentene, 2-Hexene und/oder Gemische davon, insbesondere 2-Butene, enthalten, und Kohlenwasserstoffgemische, die solche Olefine enthalten. Ganz besonders bevorzugt sind darüber hinaus Olefin-
gemische, die im Wesentlichen lineare C_i-Olefine enthalten, die denselben Wert i, d. h.
5 dieselbe Anzahl Kohlenstoffatome, z. B. 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12, aufweisen. Der Anteil an linearen C_i-Olefinen mit demselben Wert i liegt insbesondere im Bereich von 50 bis 100 Gew.-% und speziell im Bereich von 55 bis 99,9 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der in dem Kohlenwasserstoffgemisch bzw. olefinhaltigen Zulauf enthaltenen ein- oder mehrfach ethylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Be-
10 sonders geeignet zum Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren sind solche olefinhaltigen Zuläufe, bei denen der Anteil an gesättigten und ethylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit genau i Kohlenstoffatomen zusammen mindestens 90 Gew.-%, z. B. im Bereich von 90 bis 99,99 Gew.-%, und speziell mindestens 95 Gew.-%, z. B. im Bereich von 95 bis 99,9 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des olefinhaltigen Zulaufs, beträgt.

Vorzugsweise handelt es sich bei dem im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten olefinhaltigen Zulauf um ein technisch zur Verfügung stehendes olefinhaltiges Kohlenwasserstoffgemisch.

20

Bevorzugte großtechnisch zur Verfügung stehende Olefingemische resultieren aus der Kohlenwasserstoff-Spaltung bei der Erdölverarbeitung, beispielsweise durch Katcracken, wie Fluid Catalytic Cracking (FCC), Thermocracken oder Hydrocracken mit anschließender Dehydrierung. Ein geeignetes technisches Olefingemisch ist der
25 C₄-Schnitt. C₄-Schnitte sind beispielsweise durch Fluid Catalytic Cracking oder Steamcracken von Gasöl bzw. durch Steamcracken von Naphtha erhältlich. Je nach Zusammensetzung des C₄-Schnitts unterscheidet man den Gesamt-C₄-Schnitt (Roh-C₄-Schnitt), das nach der Abtrennung von 1,3-Butadien erhaltene so genannte Raffinat I sowie das nach der Isobutenabtrennung erhaltene Raffinat II. Ein weiteres geeignetes
30 technisches Olefingemisch ist der bei der Naphtha-Spaltung erhältliche C₅-Schnitt. Für den Einsatz als olefinhaltiger Zulauf geeignete olefinhaltige Gemische von Kohlenwasserstoffen mit wenigstens 4 Kohlenstoffatomen lassen sich weiterhin durch katalytische Dehydrierung geeigneter großtechnisch zur Verfügung stehender Paraffingemische erhalten. So gelingt beispielsweise die Herstellung von C₄-Olefin-Gemischen aus Flüssiggasen (liquified petroleum gas, LPG) und verflüssigbaren Erdgasen (liquified natural
35 gas, LNG). Letztere umfassen neben der LPG-Fraktion auch zusätzlich größere Mengen höhermolekularer Kohlenwasserstoffe (leichtes Naphtha) und eignen sich somit auch zur Herstellung von C₅- und C₆-Olefin-Gemischen. Die Herstellung von olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen, die Monoolefine mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen enthalten, aus LPG- oder LNG-Strömen gelingt nach üblichen, dem Fachmann
40

bekannten Verfahren, die neben der Dehydrierung in der Regel noch einen oder mehrere Aufarbeitungsschritte umfassen. Dazu zählt beispielsweise die Abtrennung wenigstens eines Teils der in den zuvor genannten Olefin-Einsatzgemischen enthaltenen gesättigten Kohlenwasserstoffe. Diese können beispielsweise erneut zur Herstellung von Olefin-Einsatzmaterialien durch Crackung und/oder Dehydrierung eingesetzt werden. Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Olefine können jedoch auch einen Anteil gesättigter Kohlenwasserstoffe enthalten, die sich unter den erfindungsgemäßen Hydroformylierungsbedingungen inert verhalten. Der Anteil dieser gesättigten Komponenten beträgt im Allgemeinen höchstens 60 Gew.-%, bevorzugt höchstens 40 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der in dem Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterial enthaltenen Olefine und gesättigten Kohlenwasserstoffe. Typische Zusammensetzungen der vorgenannten C₄-Raffinate finden sich in der Literatur z. B. in der EP-A-0 671 419 und in Schulz, Hermann, „C₄-Hydrocarbons and Derivatives, Resources, Production, Marketing“, Springer Verlag 1989.

Ein zum Einsatz in dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignetes Raffinat II hat beispielsweise die folgende Zusammensetzung:

- 0,5 bis 5 Gew.-% Isobutan,
- 5 bis 20 Gew.-% n-Butan,
- 20 bis 40 Gew.-% trans-2-Buten,
- 10 bis 20 Gew.-% cis-2-Buten,
- 25 bis 55 Gew.-% 1-Buten,
- 0,5 bis 5 Gew.-% Isobuten

sowie Spurengase wie 1,3-Butadien, Propen, Propan, Cyclopropan, Propadien, Methylcyclopropan, Vinylacetylen, Pentene, Pentane etc. im Bereich von jeweils maximal 1 Gew.-%, z. B. im Bereich von 0,001 bis 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des eingesetzten Raffinats II. Der Anteil der vorgenannten Spurengase im Raffinat II liegt in der Regel im Bereich von 0,001 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht. Soweit hier und im Folgenden auf Butene Bezug genommen wird, so sind damit, sofern nicht anders angegeben, stets alle Butenisomere außer Isobuten umfasst.

Aus dem einzusetzenden olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemisch werden zweckmäßigerweise außerdem sauerstoffhaltige Verbindungen wie Alkohole, Aldehyde, Ketone oder Ether weitgehend entfernt. Hierzu kann das olefinhaltige Kohlenwasserstoffgemisch mit Vorteil über ein Adsorptionsmittel, wie z. B. ein Molekularsieb, insbesondere eines mit einem Porendurchmesser von > 4 Å bis 5 Å, geleitet werden. Die Konzentra-

tion an sauerstoffhaltigen, schwefelhaltigen, stickstoffhaltigen und halogenhaltigen Verbindungen im olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemisch beträgt vorzugsweise nicht mehr als 1 Gew.-ppm und besonders bevorzugt nicht mehr als 0,5 Gew.-ppm, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht.

5

Sind mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoff-Verbindungen wie Diolefine oder Alkine im einzusetzenden olefinhaltigen Kohlenwasserstoffgemisch vorhanden, so können diese vor dem Einsatz als olefinhaltiger Zulauf auf eine Menge von vorzugsweise weniger als 10 Gew.-ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht, aus demselben entfernt werden. Sie werden bevorzugt durch selektive Hydrierung, z. B. gemäß EP-81 041 und DE-15 68 542 entfernt, besonders bevorzugt durch eine selektive Hydrierung bis auf einen Restgehalt von nicht mehr als 5 Gew.-ppm und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 1 Gew.-ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht. Eine solche vorgeschaltete Hydrierung kann insbesondere bei dem Verfahrensschritt (II) vorteilhaft sein. Bei 10 Durchführung des Verfahrensschrittes (I) ist es hingegen vorteilhaft, eine solche Hydrierung nach dem Doppelbindungsisomerisierungsschritt und vor dem Hydroformylierungsschritt vorzusehen. Auf die diesbezüglichen Details wird bei der unten stehenden ausführlichen Erörterung der einzelnen Verfahrensschritte bzw. -varianten näher eingegangen.

20

Erfindungsgemäß erhöht man den Gehalt an linearem C_i-Olefin mit endständiger Doppelbindung in dem der Hydroformylierungsstufe zugeführten Strom im Vergleich zu dessen Gehalt in dem eingesetzten olefinhaltigen Zulauf mittels einer Doppelbindungsisomerisierung. In der Isomerisierungsstufe werden im Wesentlichen lineare C_i- 25 Olefine mit innenständiger Doppelbindung zu solchen mit endständiger Doppelbindung umgesetzt. Als Substrate für derartige Doppelbindungsisomerisierungen eignen sich insbesondere β-Olefine, also solche, die über eine Doppelbindung zwischen der 2-Position und der 3-Position der linearen Kette aus i Kohlenstoffatomen verfügen. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass derartige Doppelbindungsisomerisierungsreaktionen 30 durch das thermodynamische Gleichgewicht zwischen den einzelnen Isomeren begrenzt sind. Dieses bestimmt den bei gegebener Temperatur erzielbaren Anteil des jeweiligen linearen Isomeren mit endständiger Doppelbindung.

So ist der erzielbare Umsatz z. B. bei der Isomerisierung von 2-Butenen zu 1-Buten 35 durch den Anteil der 1-Buten-Isomeren (bzw. allgemein durch den Anteil der n-Isomeren) im thermodynamischen Gleichgewicht begrenzt. Die Umsetzung der 2-Butene zu 1-Buten durch Doppelbindungsisomerisierung wird durch höhere Temperaturen begünstigt. Die maximal erzielbaren Ausbeuten an 1-Buten (2-Butene-Umsatz x Selektivität) sind bei einem einzigen Reaktordurchgang durch die Lage des thermody- 40 namischen Gleichgewichts bei einer Temperatur von 250 °C auf etwa 16 %, bei einer

Temperatur von 400 °C auf etwa 23 % und bei einer Temperatur von 500 °C auf etwa 30 % begrenzt. Die angegebenen Ausbeuten beruhen auf den thermodynamischen Daten, die in D. Stull „The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds“, J. Wiley, New York, 1969, veröffentlicht sind. Das erfindungsgemäße Verfahren arbeitet
5 deshalb bei Einsatz C₄-olefinhaltiger Zuläufe wirtschaftlich, wenn der Gehalt an 1-Buten in dem der Isomerisierungsstufe zugeführten Strom niedriger ist als die Gleichgewichtskonzentration von 1-Buten bei den Temperaturen der Isomerisierungsreaktion, die im Allgemeinen im Bereich von 100 bis 700 °C liegen. Um dies zu gewährleisten, setzt man bei Durchführung des Verfahrensschrittes (I) im Allgemeinen einen C₄-
10 olefinhaltigen Zulauf ein, der ein Verhältnis von 2-Butenen zu 1-Buten im Bereich von 6 : 1 bis 0,1 : 1 und bevorzugt im Bereich von 3 : 1 bis 0,2 : 1 aufweist.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Einbeziehung des Verfahrensschrittes (I) stellt man den der Hydroformylierungsstufe zugeführten Strom
15 erfindungsgemäß bereit, indem man einen Teil des olefinhaltigen Zulaufs der Doppelbindungsisomerisierung unterzieht und dann teilweise oder vollständig der Hydroformylierung zuführt, während man den anderen Teil des olefinhaltigen Zulaufs teilweise oder vollständig direkt der Hydroformylierungsstufe zuführt. Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Einbeziehung des Verfahrensschrittes (II) stellt
20 man den der Hydroformylierungsstufe zugeführten Strom erfindungsgemäß bereit, indem man den olefinhaltigen Zulauf direkt der Hydroformylierungsstufe zuführt und darüber hinaus einen Teil des Austrags aus der Hydroformylierungsstufe, nachdem man diesen der Doppelbindungsisomerisierung unterzogen hat, in die Hydroformylierungsstufe zurückführt.

25 Nachfolgend wird die Ausführung der Erfindung unter Einbeziehung des Verfahrensschrittes (I) genauer erläutert.

Zur Durchführung des Verfahrens in der Variante mit dem Verfahrensschritt (I) unterzieht man den olefinhaltigen Zulauf vor der Hydroformylierung teilweise der Doppelbindungsisomerisierung. Dazu wird z. B. ein Anteil im Bereich von 25 bis 99 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 35 bis 98 Gew.-%, und speziell im Bereich von 50 bis 95 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des olefinhaltigen Zulaufs, zur Doppelbindungsisomerisierung eingesetzt. Erfindungswesentlich für den Verfahrensschritt
30 (I) ist, dass der Isomerisierungsstufe ein an linearem C_i-Olefin mit innenständiger Doppelbindung angereicherter Strom zugeführt wird. Dies ermöglicht eine effiziente Durchführung der Isomerisierungsstufe, da das Volumen des der Isomerisierungsstufe zugeführten Stroms gering gehalten werden kann und dieser zugeführte Strom einen erhöhten Anteil derjenigen Verbindungen enthält, die in der Doppelbindungsisomerisie-
35 rungsstufe tatsächlich umgesetzt werden sollen. Andere im olefinhaltigen Zulauf ent-
40

haltene Verbindungen, z. B. gesättigte Kohlenwasserstoffe und lineare C_i-Olefine mit endständiger Doppelbindung, sollen möglichst nicht der Isomerisierungsstufe zugeführt werden. Diese Verbindungen trennt man daher, z. B. mittels Destillation, soweit wie gewünscht von dem olefinhaltigen Zulauf ab, bevor man den olefinhaltigen Zulauf der Doppelbindungsisomerisierungsstufe zuführt. Den Austrag aus der Doppelbindungsisomerisierungsstufe führt man teilweise oder vollständig, bevorzugt vollständig der Hydroformylierungsstufe zu. Den nicht der Doppelbindungsisomerisierungsstufe zugeführten Teil des olefinhaltigen Zulaufs führt man teilweise oder vollständig, bevorzugt im Wesentlichen vollständig, z. B. einen Anteil im Bereich von 50 bis 99,9 Gew.-% und bevorzugt im Bereich von 70 bis 99 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des nicht der Doppelbindungsisomerisierungsstufe zugeführten Teils des olefinhaltigen Zulaufs, der Hydroformylierungsstufe zu.

Die im olefinhaltigen Zulauf enthaltenen linearen C_i-Olefine mit endständiger Doppelbindung sind direkt zum Einsatz in der Hydroformylierungsstufe geeignet. Vorteilhafterweise trennt man diese daher vor der Isomerisierungsstufe mindestens teilweise und bevorzugt möglichst weitgehend von dem olefinhaltigen Zulauf ab, z. B. einen Anteil im Bereich von 10 bis 99,9 Gew.-% und bevorzugt im Bereich von 25 bis 99 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der linearen C_i-Olefine mit endständiger Doppelbindung in dem olefinhaltigen Zulauf. So kann auf leicht kontrollierbare Weise ein möglichst großer Anteil der linearen C_i-Olefine mit innenständiger Doppelbindung der Doppelbindungsisomerisierungsstufe zugeführt werden, z. B. ein Anteil von mehr als 50 Gew.-%, bevorzugt mindestens 75 Gew.-% und besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% der in dem olefinhaltigen Zulauf enthaltenen linearen C_i-Olefine mit innenständiger Doppelbindung. Dieser Anteil des olefinhaltigen Zulaufs, den man der Isomerisierung zuführt, bestimmt maßgeblich den erzielbaren Umsatz an linearen C_i-Olefinen mit innenständiger Doppelbindung zu solchen mit endständiger Doppelbindung. Dieser Gesamtumsatz liegt im Allgemeinen im Bereich von 50 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 60 bis 99,5 Gew.-%, und speziell im Bereich von 70 bis 99 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht an linearen C_i-Olefinen mit innenständiger Doppelbindung in dem olefinhaltigen Zulauf.

Des Weiteren lässt sich der vorgenannte Gesamtumsatz auch dadurch erhöhen, dass man bei der Isomerisierungsreaktion zunächst nicht umgesetzte lineare C_i-Olefine mit innenständiger Doppelbindung erneut und gegebenenfalls mehrfach, z. B. 3-, 4-, 5- mal oder häufiger, der Isomerisierungsstufe zuführt. Dies kann z. B. so erfolgen, dass man vom Austrag aus der Isomerisierungsstufe lineare C_i-Olefine mit endständiger Doppelbindung abtrennt, z. B. auf destillativem Weg, und diese der Hydroformylierung zuführt. Die im Austrag aus der Isomerisierungsstufe enthaltenen nicht umgesetzten linearen

C₇-Olefine mit innenständiger Doppelbindung, die bei dieser Abtrennung verbleiben, speist man erneut in die Isomerisierungsstufe ein.

- 5 Als besonders vorteilhaft hat sich eine Verfahrensführung erwiesen, bei der eine Destillationsstufe und die Isomerisierungsstufe parallel zueinander betrieben werden. In einer bevorzugten Ausführungsform führt man das erfindungsgemäße Verfahren daher aus, indem man den olefinhaltigen Zulauf dem Verfahrensschritt (I) unterzieht, wobei man
- 10 la) den olefinhaltigen Zulauf einer Destillationskolonne zuführt;
- lb) im unteren Teil der Destillationskolonne den an linearem C₇-Olefin mit innenständiger Doppelbindung angereicherten Strom entnimmt, den entnommenen Strom mindestens teilweise einer ersten Reaktionszone zuführt und in Gegenwart eines Doppelbindungsisomerisierungskatalysators umsetzt;
- 15 lc) den Austrag aus der ersten Reaktionszone oberhalb des in Schritt lb) entnommenen Stroms in die Destillationskolonne zurückführt; und
- 20 ld) im oberen Teil der Destillationskolonne einen an linearem C₇-Olefin mit endständiger Doppelbindung angereicherten Strom entnimmt, den entnommenen Strom sowie Kohlenmonoxid und Wasserstoff einer zweiten Reaktionszone zuführt und in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators umsetzt.
- 25 Der olefinhaltige Zulauf wird der Destillationskolonne üblicherweise als flüssiger oder gasförmiger, bevorzugt flüssiger Strom zugeführt. Gegebenenfalls kann der olefinhaltige Zulauf vor Einspeisung in die Destillationskolonne erhitzt werden, z. B. auf eine Temperatur im Bereich von mehr als 20 bis 100°C. Bevorzugt führt man den olefinhaltigen Zulauf der Destillationskolonne bei Raumtemperatur oder geringfügig darüber, z.
- 30 B. im Bereich von 21 bis 40°C, zu. Die Einspeisung in die Destillationskolonne erfolgt zweckmäßigerweise an einer Stelle innerhalb der oberen zwei Drittel der Destillationskolonne. Vorteilhafterweise speist man den olefinhaltigen Zulauf oberhalb der Stelle ein, an welcher man der Destillationskolonne den an linearem C₇-Olefin mit innenständiger Doppelbindung angereicherten Strom in Schritt lb) entnimmt.
- 35 Als Destillationskolonne kann jede dem Fachmann bekannte Destillationskolonne verwendet werden, welche außer am Kopf und am Sumpf der Kolonne auch im Bereich des übrigen Kolonnenkörpers mit Zu- oder Abläufen versehen werden kann. Geeignet sind z. B. Glockenbodenkolonnen, Füllkörperkolonnen, Packungskolonnen oder
- 40 Trennwandkolonnen. Bevorzugt ist die Destillationskolonne mit einer Anzahl theoreti-

- 5 schen Trennstufen im Bereich von 30 bis 80 und besonders bevorzugt im Bereich von 40 bis 75 ausgeführt. Das Rücklaufverhältnis wird im Allgemeinen auf einen Wert im Bereich von 5 bis 75 und insbesondere im Bereich von 10 bis 50 eingestellt. Die Destillation wird im Allgemeinen bei einem Druck im Bereich von 1 bis 50 bar, insbesondere im Bereich von 2 bis 40 bar und speziell im Bereich von 5 bis 20 bar durchgeführt. Zweckmäßigerweise wird man im Sumpf der Destillationskolonne im Allgemeinen eine Temperatur im Bereich von 40 bis 180 °C, insbesondere im Bereich von 50 bis 150 °C und speziell im Bereich von 60 bis 120 °C einstellen.
- 10 Aufgrund des in der Regel niedrigeren Siedepunkts linearer Olefine mit endständiger Doppelbindung (α -Olefine) wie 1-Buten im Vergleich zu den entsprechenden linearen Olefinen mit innenständiger Doppelbindung, insbesondere β -Olefinen wie 2-Butenen, reichern sich die α -Olefine im Verlauf der Destillation im oberen Teil der Kolonne an, während sich die β -Olefine im unteren Teil der Kolonne anreichern (zusammen mit ge-
- 15 gegebenenfalls vorhandenen C_i -Olefinisomeren, deren einzige Doppelbindung weder zwischen der 1- und der 2-Position noch zwischen der 2- und der 3-Position der Kohlenstoffkette des jeweiligen C_i -Olefins befindet). Daher entnimmt man in Schritt Ib) den an linearen Olefinen mit innenständiger Doppelbindung, insbesondere an β -Olefinen, angereicherten Strom erfindungsgemäß im unteren Teil der Destillationskolonne, be-
- 20 vorzugt im unteren Fünftel der Destillationskolonne und besonders bevorzugt am Kolonnensumpf oder im Bereich bis maximal 5 theoretische Böden oberhalb davon. Üblicherweise liegt der Gehalt an β -Olefinen, z. B. 2-Butenen, in dem entnommenen Strom im Bereich von 70 bis 99,99 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 85 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Summe der C_i -Olefine mit end- und innenständiger Doppel-
- 25 bindung, z. B. 2-Butene und 1-Buten, in dem entnommenen Strom. Den so entnommenen Strom führt man vollständig oder mindestens teilweise, z. B. einen Anteil im Bereich von 25 bis 99 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 50 bis 95 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des entnommenen Stroms, einer ersten Reaktionszone zu.
- 30 In der ersten Reaktionszone setzt man den zugeführten Strom in Gegenwart eines an sich bekannten Doppelbindungsisomerisierungskatalysators um. Bei der Wahl des Isomerisierungskatalysators bestehen keine besonderen Einschränkungen, er muss nur in der Lage sein, die Isomerisierung von linearen Olefinen mit innenständiger Doppel-
- 35 bindung wie 2-Butene zu den entsprechenden linearen Olefinen mit endständiger Doppelbindung wie 1-Buten zu bewirken. Beispielsweise kommen hierfür basische Katalysatoren oder Katalysatoren auf Zeolithbasis zum Einsatz, daneben kann die Isomerisierung auch unter hydrierenden Bedingungen an Edelmetall-haltigen Kontakten erfolgen. Als Doppelbindungsisomerisierungs-Katalysatoren eignen sich insbesondere Erd-
- 40 alkalioxide auf Aluminiumoxid, wie sie in der EP-A 718036 beschrieben sind; gemisch-

te Aluminiumoxid/Siliziumoxidträger, die mit Oxiden der Erdalkalimetalle, Borgruppenmetalle, Lanthaniden oder Elementen der Eisengruppe dotiert sind, wie sie in der US 4814542 beschrieben sind; sowie mit Alkalimetallen belegtes γ -Aluminiumoxid, wie es in der JP 51-108691 beschrieben ist. Weiterhin eignen sich Katalysatoren aus Manganoxid auf Aluminiumoxid, beschrieben in der US 4,289,919; Katalysatoren aus Magnesium-, Alkali- und Zirkonoxiden, dispergiert auf einem Aluminiumoxidträger, wie beschrieben in der EP-A 234 498; und Aluminiumoxidkatalysatoren, die zusätzlich Natriumoxid und Siliziumoxid enthalten, wie in der US 4,229,610 beschrieben. Geeignete zeolithbasierte Katalysatoren sind beschrieben in der EP-A 129 899 (Zeolithe des Pentasil-Typs). Geeignet sind weiterhin mit Alkali- oder Erdalkalimetallen ausgetauschte Molsiebe, wie in der US 3,475,511 beschrieben; Alumosilikate wie in der US 4,749,819 beschrieben; sowie Zeolithe in Alkali- oder Erdalkaliform wie in der US 4,992,613 beschrieben, und solche auf Basis kristalliner Borosilikate wie in der US 4,499,326 beschrieben.

Die vorgenannten Doppelbindungsisomerisierungs-Katalysatoren werden üblicherweise im Festbett-, Wirbelbett- oder Wanderbett verwendet. Es hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Menge des Stroms, die pro Zeiteinheit über den Katalysator geleitet wird, im Bereich von 0,1 bis 40 g pro Gramm Katalysator und pro Stunde liegt. Für die Isomerisierungsreaktion ist ein kontinuierlich durchströmtes Festbett-Reaktorsystem bevorzugt. Geeignete Reaktoren sind z. B. Rohrreaktoren, Rohrbündelreaktoren, Hordenreaktoren, Wickelreaktoren oder Wendelreaktoren.

Der in Schritt Ib) aus der Destillationskolonne entnommene Strom kann gasförmig oder flüssig abgezogen werden. Ist der entnommene Strom flüssig, so muss er vor der Zuführung zur ersten Reaktionszone verdampft werden. Der für die Verdampfung verwendete Apparat unterliegt dabei keiner besonderen Einschränkung. Es eignen sich übliche Verdampfertypen wie z. B. Naturumlaufverdampfer oder Zwangsumlaufverdampfer.

Bevor der gasförmige Strom gemäß Schritt Ib) in die erste Reaktionszone gelangt, muss er in der Regel auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt werden. Zum Aufheizen können übliche Apparate verwendet werden, z. B. Plattenwärmeüberträger oder Rohrbündelwärmeüberträger. Die Umsetzung in der ersten Reaktionszone ist endotherm. Die Isomerisierung wird vorteilhafterweise bei einer Temperatur durchgeführt, die eine Verschiebung der Doppelbindung gewährleistet, bei der jedoch Nebenreaktionen wie Crackprozesse, Skelettisomerisierungen, Dehydrierungen und Oligomerisierungen hingegen weitgehend vermieden werden. Die Temperatur in der ersten Reaktionszone liegt deshalb im Allgemeinen im Bereich von 100 bis 700 °C, bevorzugt im Bereich von 150 bis 600 °C, und besonders bevorzugt im Bereich von 200 bis 500 °C. Die

Temperaturkontrolle kann in üblicher, an sich bekannter Weise durchgeführt werden. Zudem kann die Reaktion auch in einem adiabaten Reaktionssystem ausgeführt werden. Dieser Begriff wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung im technischen und nicht im physiko-chemischen Sinne verstanden. Der Druck wird so eingestellt, dass der
5 der ersten Reaktionszone zugeführte Strom gasförmig vorliegt. Er liegt im Allgemeinen im Bereich von 1 bis 40 bar, bevorzugt im Bereich von 2 bis 30 bar, und besonders bevorzugt im Bereich von 3 bis 20 bar.

Auf dem für die Reaktion eingesetzten Isomerisierungskatalysator können sich mit der
10 Zeit Kohlenstoff-haltige Verbindungen ablagern, die zu einer Deaktivierung des Katalysators führen können. Durch ein Abbrennen dieser Ablagerungen ist es möglich, die Aktivität des Katalysators wieder zu erhöhen. Der Abbrennvorgang kann dabei in einem separaten Apparat oder bevorzugt in dem für die Reaktion verwendeten Apparat erfolgen. In einer speziellen Ausführungsform wird der Reaktor doppelt ausgelegt, so
15 dass abwechselnd ein Apparat für die Reaktion zur Verfügung steht und in dem anderen Apparat die Regeneration erfolgen kann. Für den Abbrennvorgang wird der Katalysator im Allgemeinen mit einer Mischung von Inertgasen wie Stickstoff, Helium und/oder Argon mit einem Anteil Sauerstoff, insbesondere mit einer Stickstoff/Sauerstoff-Mischung angeströmt. Der Anteil an Sauerstoff in dem Inertgas, insbesondere Stickstoff, liegt dabei in der Regel im Bereich von 1 bis 20 Vol.-%. Der Sauerstoffgehalt der Mischung kann während des Regenerationsvorgangs vorteilhafterweise
20 geändert werden. Bevorzugt wird mit einem geringen Sauerstoff-Gehalt, z. B. im Bereich von 1 bis 10 Vol.-%, begonnen, der dann erhöht wird. Dadurch ist eine Kontrolle der durch den exothermen Abbrennvorgang entstehenden Wärmemenge möglich. Die
25 Regeneration wird bei erhöhter Temperatur durchgeführt, die üblicherweise im Bereich von 300 bis 900°C, bevorzugt im Bereich von 350 bis 800°C, und besonders bevorzugt im Bereich von 400 bis 700°C liegt.

Der Austrag aus der Doppelbindungsisomerisierungsstufe weist üblicherweise einen
30 Gehalt an linearen C_i-Olefinen mit innenständiger Doppelbindung, z. B. 2-Butene, auf, der gegenüber dem Gehalt in dem der ersten Reaktionszone zugeführten Strom um 2 bis 50 Gew.-% und insbesondere um 5 bis 30 Gew.-% erniedrigt ist, bezogen auf das Gesamtgewicht derselben linearen C_i-Olefine mit innenständiger Doppelbindung in dem der ersten Reaktionszone zugeführten Strom. Gemäß Schritt Ic) führt man den
35 Austrag aus der Doppelbindungsisomerisierungsstufe an einer Stelle der Destillationskolonne, die sich oberhalb der Entnahmestelle des in Schritt Ib) der Kolonne entnommenen Stroms befindet, in die Destillationskolonne zurück. Beispielsweise kann man den aus der Isomerisierung ausgetragenen Strom im Bereich von 1 bis 30 theoretischen Trennstufen oberhalb der Entnahmestelle des in Schritt Ib) entnommenen
40 Stroms in die Destillationskolonne zurückführen.

- Die Einspeisung des Austrags aus der Doppelbindungsisomerisierungsstufe in die Destillationskolonne kann gasförmig oder flüssig erfolgen. Ist der Temperaturunterschied zwischen dem Strom am Ausgang der ersten Reaktionszone und der Temperatur im Inneren der Destillationskolonne auf Höhe der Wiedereinspeisung groß, z. B. mehr als 20 °C, kann es sinnvoll sein, den Austrag aus der Isomerisierungsstufe abzukühlen. Die Abkühlung oder Kondensation erfolgt unter Einsatz von dem Fachmann bekannten üblichen Apparaturen.
- 10 Im oberen Teil der Destillationskolonne, z. B. im Bereich der oberen 5 theoretischen Trennstufen und insbesondere am Kopf der Kolonne, entnimmt man gemäß Schritt Id) einen an linearem C_i-Olefin mit endständiger Doppelbindung, z. B. 1-Buten, angereicherten Strom. Der Gehalt an linearem C_i-Olefin mit endständiger Doppelbindung, z. B. 1-Buten, in dem in Schritt Id) der Kolonne entnommenen Strom liegt üblicherweise im
- 15 Bereich von 60 bis 100 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 80 bis 99,99 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe an C_i-Olefinen mit endständiger bzw. innenständiger Doppelbindung, z. B. 1-Buten und 2-Butene. Speziell umfasst der in Schritt Id) entnommene Strom im Bereich von 60 bis 99,9 Gew.-% lineare Olefine mit end- und innenständiger Doppelbindung, im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-% mehrfach ungesättigte
- 20 Verbindungen, im Bereich von 0,01 bis 40 Gew.-% weitere Verbindungen wie gesättigte und/oder verzweigte Kohlenwasserstoffe, insbesondere solche mit i Kohlenstoffatomen. Im Fall i = 4 umfasst der in Schritt Id) entnommene Strom somit z. B. im Bereich von 60 bis 99,9 Gew.-% 1-Buten und 2-Butene, im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-% mehrfach ungesättigte Verbindungen, z. B. Butadiene, und im Bereich von 0,01 bis 40
- 25 Gew.-% weitere Verbindungen, z. B. Isobutan, n-Butan und Isobuten.

- Die vorgenannten mehrfach ungesättigten Verbindungen können zum einen aus dem eingesetzten olefinhaltigen Zulauf stammen, zum anderen werden sie unter bestimmten Bedingungen, insbesondere bei der Wahl bestimmter Doppelbindungsisomerisierungs-Katalysatoren, auch bei der Umsetzung in der ersten Reaktionszone gebildet. Es hat sich daher als vorteilhaft erwiesen, den in Schritt Id) der Destillationskolonne entnommenen Strom vor Zuführung zu der zweiten Reaktionszone einer selektiven Hydrierung zur Verringerung des Gehalts an mehrfach ungesättigten Verbindungen, z. B. Butadiene und Alkine, zu unterziehen. Eine solche selektive Hydrierung kann wie oben
- 30 bereits erwähnt z. B. gemäß der EP-81 041 und DE-15 68 542 durchgeführt werden. Im Übrigen gilt für diese Hydrierungsstufe das zuvor Gesagte in entsprechender Weise.

- Um eine Anreicherung von hochsiedenden Komponenten, z. B. gesättigte Kohlenwasserstoffe mit i Kohlenstoffatomen und Kohlenwasserstoffverbindungen mit i+1 und
- 40

mehr C-Atomen, in der Destillationskolonne und/oder der ersten Reaktionszone zu vermeiden, ist es im Allgemeinen erforderlich, am Sumpf der Destillationskolonne oder im Bereich von 5 theoretischen Trennstufen oberhalb davon, bevorzugt am Sumpf einen Teilstrom abzuführen und auszuschleusen. Dieser auszuschleusende Strom besteht im Wesentlichen aus linearen C_i -Olefinen mit innenständiger Doppelbindung, linearen C_i -Olefinen mit endständiger Doppelbindung, gesättigten Kohlenwasserstoffen mit i , $i+1$ und gegebenenfalls mehr Kohlenstoffatomen sowie gegebenenfalls aus mehrfach ethylenisch ungesättigten Verbindungen wie Dienen oder Alkinen. Im Fall des Einsatzes z. B. von C_4 -Olefin-haltigen Zuläufen besteht dieser Teilstrom im Wesentlichen aus 1-Buten, 2-Butenen, n-Butan und Kohlenwasserstoffen mit 5 und mehr Kohlenstoffatomen. Es ist des Weiteren möglich, zum Zweck der Verringerung hochsiedender Komponenten einen Teil des in Schritt Ib) der Kolonne entnommenen Stroms aus dem Verfahren auszuschleusen. In diesem Fall entnimmt man den an linearen β -Olefinen angereicherten Strom in der Regel am Sumpf der Destillationskolonne. Üblicherweise liegt der Gehalt an linearen C_i -Olefinen mit innenständiger Doppelbindung, z. B. 2-Butenen, in dem abgeführten und ausgeschleusten Teilstrom im Bereich von 80 bis 99,99 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 90 bis 99,9 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe an linearen C_i -Olefinen mit innenständiger und endständiger Doppelbindung, z. B. 2-Butene und 1-Buten. Führt man im Sumpf der Destillationskolonne separat einen Strom zum Ausschleusen hochsiedender Verbindungen ab, so ist dessen Gehalt an linearen C_i -Olefinen mit innenständiger Doppelbindung, z. B. 2-Butenen, üblicherweise um bis zu 10 Gew.-% gegenüber dem Gehalt derselben linearen C_i -Olefine mit innenständiger Doppelbindung, z. B. 2-Butene, in dem in Schritt Ib) der Kolonne entnommenen Strom erhöht. Die Größe des am Sumpf der Kolonne entnommenen Stroms sowie dessen Gehalt an linearen C_i -Olefinen mit innenständiger Doppelbindung richtet sich nach dem Gesamtumsatz der Umsetzung von linearen β - zu linearen α -Olefinen, z. B. von 2-Butenen zu 1-Buten, der vorzugsweise im Bereich von 50 bis 99,9 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 60 bis 99,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 70 bis 99 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht an linearen C_i -Olefinen mit innenständiger Doppelbindung in dem olefinhaltigen Zulauf, liegt. Zweckmäßigerweise wird der Anteil des abgeführten und ausgeschleusten Stroms höchstens 5 Gew.-%, insbesondere höchstens 1 Gew.-% und speziell höchstens 0,1 Gew.-% betragen und z. B. im Bereich von 0,001 bis 5 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 0,005 bis 1 Gew.-%, liegen, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des in Schritt Ib) aus der Destillationskolonne entnommenen Stroms.

Anstatt, wie soeben beschrieben, einen Teil des in Schritt Ib) entnommenen Stroms oder einen im Sumpf der Destillationskolonne separat entnommenen Strom aus dem Verfahren auszuschleusen, kann man diesen abgeführten Teilstrom auch der vorerwähnten selektiven Hydrierung zuführen, sofern eine solche vorgesehen ist. Dies hat

den zusätzlichen Vorteil, dass die erste und zweite Reaktionszone weitgehend frei von Komponenten, die den Katalysator beeinträchtigen können, bleiben, während zugleich die in dem abgeführten Strom enthaltenen linearen C_i-Olefine, insbesondere solche mit endständiger Doppelbindung für den Einsatz in der zweiten Reaktionszone nutzbar gemacht werden können. Solchermaßen wird man insbesondere dann vorgehen, wenn der auf die hier beschriebene Weise aus der Destillationskolonne abgeführte und der selektiven Hydrierung zugeführte Strom im Vergleich zu dem in Schritt Ib) der Destillationskolonne entnommenen Strom gering ist, z. B. einen Anteil von höchstens 5 Gew.-%, insbesondere höchstens 1 Gew.-% und speziell höchstens 0,1 Gew.-% ausmacht und z. B. im Bereich von 0,001 bis 5 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 0,005 bis 1 Gew.-% liegt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des in Schritt Ib) aus der Destillationskolonne entnommenen Stroms.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die in den Schritten Ia) bis Id) durchgeführte Destillation und Isomerisierung so gestaltet, dass die Wärmeströme zum Verdampfen und Aufheizen mit den Wärmeströmen zum Abkühlen und Kondensieren kombiniert sind. Durch eine solche Wärmeintegration ist es möglich, den Energieverbrauch für die Reaktionseinheit zu minimieren.

Den in Schritt Id) der Destillationskolonne entnommenen, an linearem C_i-Olefin mit endständiger Doppelbindung angereicherten Strom führt man einer zweiten Reaktionszone zu. Des Weiteren führt man dieser zweiten Reaktionszone Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu. In der zweiten Reaktionszone wird der zugeführte Strom in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators umgesetzt. Die zweite Reaktionszone (Hydroformylierungsstufe) kann ein- oder mehrstufig (Reaktionsstufen), z. B. zwei- oder dreistufig, ausgeführt sein und dementsprechend einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reaktoren umfassen. Im einfachsten Fall wird die zweite Reaktionszone oder je eine Reaktionsstufe der zweiten Reaktionszone von einem einzelnen Reaktor gebildet. Sowohl die Reaktoren jeder einzelnen Stufe als auch die die verschiedenen Stufen bildenden Reaktoren können jeweils gleiche oder verschiedene Vermischungscharakteristiken aufweisen. Die Reaktoren können gewünschtenfalls durch Einbauten ein- oder mehrfach unterteilt sein. Bilden zwei oder mehrere Reaktoren eine Stufe des Reaktionssystems der zweiten Reaktionszone, so können diese untereinander beliebig verschaltet sein, z. B. parallel oder in Reihe. Geeignete druckfeste Reaktionsapparaturen für die Hydroformylierung sind dem Fachmann bekannt. Dazu zählen die allgemein üblichen Reaktoren für Gas-Flüssig-Reaktionen, wie z. B. Rohrreaktoren, Rührkessel, Gasumlaufreaktoren, Blasensäulen, etc., die gegebenenfalls durch Einbauten unterteilt sein können.

Kohlenmonoxid und Wasserstoff werden üblicherweise in Form eines Gemischs, dem sogenannten Synthesegas, eingesetzt. Die Zusammensetzung des eingesetzten Synthesegases kann in weiten Bereichen variieren. Dabei können in dem oder den Reaktor(en) der zweiten Reaktionszone oder gegebenenfalls in den eine Reaktionsstufe der zweiten Reaktionszone bildenden Reaktoren gleiche oder verschiedene Molverhältnisse von CO zu H₂ eingestellt werden. Das molare Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff beträgt in der Regel 1:1000 bis 1000:1, vorzugsweise 1:100 bis 100:1.

Die Temperatur bei der Hydroformylierungsreaktion liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 20 bis 200 °C, vorzugsweise etwa 50 bis 190 °C, insbesondere etwa 60 bis 180 °C. Gegebenenfalls kann bei einer mehrstufigen Ausführung der zweiten Reaktionszone in einer nachfolgenden Reaktionsstufe eine höhere Temperatur als in einer vorhergehenden Reaktionsstufe eingestellt werden, z. B. um einen möglichst vollständigen Umsatz an schwerer hydroformylierbaren Olefinen zu erzielen. Umfasst die zweite Reaktionszone oder eine Reaktionsstufe davon mehr als einen Reaktor, so können diese ebenfalls gleiche oder verschiedene Temperaturen aufweisen. Die Umsetzung in der zweiten Reaktionszone wird vorzugsweise bei einem Druck im Bereich von etwa 1 bis 700 bar, besonders bevorzugt im Bereich von 3 bis 600 bar, und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 5 bis 50 bar durchgeführt. Der Reaktionsdruck kann in der zweiten Reaktionszone in Abhängigkeit von der Aktivität des eingesetzten Hydroformylierungskatalysators variiert werden. So erlauben die im Folgenden näher beschriebenen Hydroformylierungskatalysatoren z. T. eine Umsetzung insbesondere in einem Bereich niedriger Drücke, wie etwa im Bereich von etwa 1 bis 100 bar.

Das Reaktorvolumen und/oder die Verweilzeit der zweiten Reaktionszone werden so gewählt, dass im Allgemeinen mindestens etwa 10 Gew.-% der eingespeisten Olefine, bezogen auf den Gesamtolefingehalt des der Hydroformylierungsstufe zugeführten Stroms, umgesetzt werden. Bevorzugt beträgt der auf die Olefinmenge des der Hydroformylierungsstufe zugeführten Stroms bezogene Umsatz in der zweiten Reaktionszone mindestens 25 Gew.-%.

Geeignete Hydroformylierungskatalysatoren für die zweite Reaktionszone (Hydroformylierungsstufe) sind ganz allgemein die üblichen, dem Fachmann bekannten Übergangsmetallverbindungen und -komplexe, die sowohl mit als auch ohne Cokatalysatoren eingesetzt werden können. Bevorzugt handelt es sich bei dem Übergangsmetall um ein Metall der VIII. Nebengruppe des Periodensystems und insbesondere um Co, Ru, Rh, Pd, Pt, Os oder Ir, speziell um Rh, Co, Ir oder Ru.

Im Folgenden umfasst der Ausdruck "Alkyl" geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C₁-C₂₀-Alkyl, be-

vorzugterweise C₁-C₁₂-Alkyl-, besonders bevorzugt C₁-C₈-Alkyl- und ganz besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkylgruppen. Beispiele für Alkylgruppen sind insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 2-Propylheptyl, Nonyl, Decyl.

Der Ausdruck "Alkyl" umfasst auch substituierte Alkylgruppen, welche im Allgemeinen 1, 2, 3, 4 oder 5, bevorzugt 1, 2 oder 3 und besonders bevorzugt 1 Substituenten, ausgewählt aus den Gruppen Cycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Halogen, NE¹E², NE¹E²E³⁺, COOH, Carboxylat, -SO₃H und Sulfonat, tragen können.

Der Ausdruck "Alkylen" im Sinne der vorliegenden Erfindung steht für geradkettige oder verzweigte Alkandiyl-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Der Ausdruck "Cycloalkyl" umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung unsubstituierte als auch substituierte Cycloalkylgruppen, vorzugsweise C₅-C₇-Cycloalkylgruppen, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl, die im Falle einer Substitution, im Allgemeinen 1, 2, 3, 4 oder 5, bevorzugt 1, 2 oder 3 und besonders bevorzugt 1 Substituenten, ausgewählt aus den Gruppen Alkyl, Alkoxy und Halogen, tragen können.

Der Ausdruck "Heterocycloalkyl" im Sinne der vorliegenden Erfindung umfasst gesättigte, cycloaliphatische Gruppen mit im Allgemeinen 4 bis 7, vorzugsweise 5 oder 6 Ringatomen, in denen 1 oder 2 der Ringkohlenstoffatome durch Heteroatome, ausgewählt aus den Elementen Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, ersetzt sind und die gegebenenfalls substituiert sein können, wobei im Falle einer Substitution, diese heterocycloaliphatischen Gruppen 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2, besonders bevorzugt 1 Substituenten, ausgewählt aus Alkyl, Aryl, COOR^f, COO⁻M⁺ und NE¹E², bevorzugt Alkyl, tragen können. Beispielhaft für solche heterocycloaliphatischen Gruppen seien Pyrrolidinyl, Piperidinyl, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl, Imidazolidinyl, Pyrazolidinyl, Oxazolidinyl, Morpholidinyl, Thiazolidinyl, Isothiazolidinyl, Isoxazolidinyl, Piperazinyl-, Tetrahydrothiophenyl, Tetrahydrofuranyl, Tetrahydropyranyl, Dioxanyl genannt.

Der Ausdruck "Aryl" umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung unsubstituierte als auch substituierte Arylgruppen, und steht vorzugsweise für Phenyl, Toly, Xylyl, Mesityl, Naphthyl, Fluorenyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl oder Naphthacenyl, besonders bevor-

zugt für Phenyl oder Naphthyl, wobei diese Arylgruppen im Falle einer Substitution im Allgemeinen 1, 2, 3, 4 oder 5, vorzugsweise 1, 2 oder 3 und besonders bevorzugt 1 Substituenten, ausgewählt aus den Gruppen Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, Carboxylat, Trifluormethyl, $-\text{SO}_3\text{H}$, Sulfonat, NE^1E^2 , Alkylen- NE^1E^2 , Nitro, Cyano oder Halogen, tragen können.

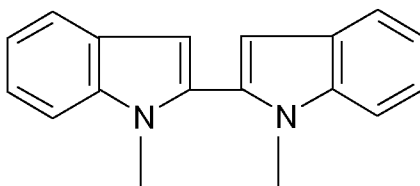
Der Ausdruck "Hetaryl" umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung unsubstituierte oder substituierte, heterocycloaromatische Gruppen, vorzugsweise die Gruppen Pyridyl, Chinoliny, Acridinyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, sowie die Untergruppe der "Pyrrolgruppe", wobei diese heterocycloaromatischen Gruppen im Falle einer Substitution im Allgemeinen 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt aus den Gruppen Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, Carboxylat, $-\text{SO}_3\text{H}$, Sulfonat, NE^1E^2 , Alkylen- NE^1E^2 , Trifluormethyl oder Halogen, tragen können.

Der Ausdruck "Pyrrolgruppe" steht im Sinne der vorliegenden Erfindung für eine Reihe unsubstituierter oder substituierter, heterocycloaromatischer Gruppen, die strukturell vom Pyrrolgrundgerüst abgeleitet sind und ein pyrrolisches Stickstoffatom im Heterocyclus enthalten, das kovalent mit anderen Atomen, beispielsweise einem Pnicogenatom, verknüpft werden kann. Der Ausdruck "Pyrrolgruppe" umfasst somit die unsubstituierten oder substituierten Gruppen Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Indolyl, Purinyl, Indazolyl, Benzotriazolyl, 1,2,3-Triazolyl, 1,3,4-Triazolyl und Carbazolyl, die im Falle einer Substitution im Allgemeinen 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2, besonders bevorzugt 1 Substituenten, ausgewählt aus den Gruppen Alkyl, Alkoxy, Acyl, Carboxyl, Carboxylat, $-\text{SO}_3\text{H}$, Sulfonat, NE^1E^2 , Alkylen- NE^1E^2 , Trifluormethyl oder Halogen, tragen können. Eine bevorzugte substituierte Indolylgruppe ist die 3-Methyl-indolylgruppe.

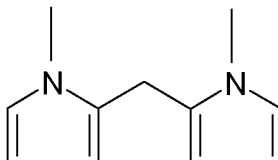
Dementsprechend umfasst der Ausdruck "Bispyrrolgruppe" im Sinne der vorliegenden Erfindung zweibindige Gruppen der Formel

Py-I-Py,

die zwei durch direkte chemische Bindung oder Alkyl-, Oxa-, Thio-, Imino-, Silyl oder Alkyliminogruppen vermittelte Verknüpfung, verbundene Pyrrolgruppen enthalten, wie die Bisindoldiyl-Gruppe der Formel



als Beispiel für eine Bispyrrolgruppe, die zwei direkt verknüpfte Pyrrolgruppen, in diesem Falle Indolyl, enthält, oder die Bispyrroldiylmethan-Gruppe der Formel



5

als Beispiel für eine Bispyrrolgruppe, die zwei über eine Methylengruppe verknüpfte Pyrrolgruppen, in diesem Falle Pyrrolyl, enthält. Wie die Pyrrolgruppen können auch die Bispyrrolgruppen unsubstituiert oder substituiert sein und im Falle einer Substitution pro Pyrrolgruppeneinheit im Allgemeinen 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2, insbesondere 1 Substituenten, ausgewählt aus Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, Carboxylat, -SO₃H, Sulfonat, NE¹E², Alkylen-NE¹E², Trifluormethyl oder Halogen, tragen, wobei bei diesen Angaben zur Anzahl möglicher Substituenten die Verknüpfung der Pyrrolgruppeneinheiten durch direkte chemische Bindung oder durch die mittels der vorstehend genannten Gruppen vermittelte Verknüpfung nicht als Substitution betrachtet wird.

Carboxylat und Sulfonat stehen im Rahmen dieser Erfindung vorzugsweise für ein Derivat einer Carbonsäurefunktion bzw. einer Sulfonsäurefunktion, insbesondere für ein Metallcarboxylat oder -sulfonat, eine Carbonsäure- oder Sulfonsäureesterfunktion oder eine Carbonsäure- oder Sulfonsäureamidfunktion. Dazu zählen z. B. die Ester mit C₁-C₄-Alkanolen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol und tert.-Butanol. Dazu zählen weiterhin die primären Amide und deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivate.

Die obigen Erläuterungen zu den Ausdrücken "Alkyl", "Cycloalkyl", "Aryl", "Heterocycloalkyl" und "Hetaryl" gelten entsprechend für die Ausdrücke "Alkoxy", "Cycloalkoxy", "Aryloxy", "Heterocycloalkoxy" und "Hetaryloxy".

Der Ausdruck "Acyl" steht im Sinne der vorliegenden Erfindung für Alkanoyl- oder Aroylgruppen mit im Allgemeinen 2 bis 11, vorzugsweise 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, beispielsweise für die Acetyl-, Propanoyl-, Butanoyl-, Pentanoyl-, Hexanoyl-, Heptanoyl-, 2-Ethylhexanoyl-, 2-Propylheptanoyl-, Benzoyl- oder Naphthoyl-Gruppe.

Die Gruppen NE¹E², NE⁴E⁵, NE⁷E⁸, NE¹⁰E¹¹, NE¹³E¹⁴, NE¹⁶E¹⁷, NE¹⁹E²⁰, NE²²E²³ und NE²⁵E²⁶ stehen vorzugsweise für N,N-Dimethylamino, N,N-Diethylamino, N,N-

Dipropylamino, N,N-Diisopropylamino, N,N-Di-n-butylamino, N,N-Di-t.-butylamino, N,N-Dicyclohexylamino oder N,N-Diphenylamino.

Halogen steht für Fluor, Chlor, Brom und Iod, bevorzugt für Fluor, Chlor und Brom.

5

M^+ steht für ein Kationäquivalent, d. h. für ein einwertiges Kation oder den einer positiven Einfachladung entsprechenden Anteil eines mehrwertigen Kations. Das Kation M^+ dient lediglich als Gegenion zur Neutralisation negativ geladener Substituentengruppen, wie der COO^- oder der Sulfonat-Gruppe und kann im Prinzip beliebig gewählt werden. Vorzugsweise werden deshalb Alkalimetall-, insbesondere Na^+ , K^+ , Li^+ -Ionen oder Onium-Ionen, wie Ammonium-, Mono-, Di-, Tri-, Tetraalkylammonium-, Phosphonium-, Tetraalkylphosphonium- oder Tetraarylphosphonium-Ionen verwendet.

10

Entsprechendes gilt für das Anionäquivalent X^- , das lediglich als Gegenion positiv geladener Substituentengruppen, wie den Ammoniumgruppen, dient und beliebig gewählt werden kann unter einwertigen Anionen und den einer negativen Einfachladung entsprechenden Anteilen eines mehrwertigen Anions. Geeignete Anionen sind z.B. Halogenid-Ionen X^- , wie Chlorid und Bromid. Bevorzugte Anionen sind Sulfat und Sulfonat, z.B. SO_4^{2-} , Tosylat, Trifluormethansulfonat und Methylsulfonat.

15

20

Die Werte für x stehen für eine ganze Zahl von 1 bis 240, vorzugsweise für eine ganze Zahl von 3 bis 120.

25

Kondensierte Ringsysteme können durch Anellierung verknüpfte (ankondensierte) aromatische, hydroaromatische und cyclische Verbindungen sein. Kondensierte Ringsysteme bestehen aus zwei, drei oder mehr als drei Ringen. Je nach der Verknüpfungsart unterscheidet man bei kondensierten Ringsystemen zwischen einer ortho-Anellierung, d. h. jeder Ring hat mit jedem Nachbarring jeweils eine Kante, bzw. zwei Atome gemeinsam, und einer peri-Anellierung, bei der ein Kohlenstoffatom mehr als zwei Ringen angehört. Bevorzugt unter den kondensierten Ringsystemen sind orthokondensierte Ringsysteme.

30

Bevorzugte Komplexverbindungen umfassen wenigstens eine Phosphoratom-haltige Verbindung als Liganden. Vorzugsweise sind die Phosphoratom-haltigen Verbindungen ausgewählt unter PF_3 , Phospholen, Phosphabenzolen, ein-, zwei- und mehrzähligen Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit-, Phosphoramidit-, Phosphitliganden und Mischungen davon.

35

Die erfindungsgemäß für die Hydroformylierungsstufe eingesetzten Katalysatoren können noch wenigstens einen weiteren Liganden, der vorzugsweise ausgewählt ist unter

40

Halogeniden, Aminen, Carboxylaten, Acetylacetonat, Aryl- oder Alkylsulfonaten, Hydrid, CO, Olefinen, Dienen, Cycloolefinen, Nitrilen, N-haltigen Heterocyclen, Aromaten und Heteroaromaten, Ethern und Mischungen davon, aufweisen.

- 5 Im Allgemeinen werden unter Hydroformylierungsbedingungen aus den jeweils eingesetzten Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen katalytisch aktive Spezies der allgemeinen Formel $H_xM_y(CO)_zL_q$ gebildet, worin M für ein Metall der VIII. Nebengruppe, L für eine phosphorhaltige Verbindung und q, x, y, z für ganze Zahlen, abhängig von der Wertigkeit und Art des Metalls sowie der Bindigkeit des Liganden L, stehen. Vorzugsweise stehen z und q unabhängig voneinander mindestens für einen Wert von 1, wie z. B. 1, 2 oder 3. Die Summe aus z und q steht bevorzugt für einen Wert von 1 bis 5. Dabei können die Komplexe gewünschtenfalls zusätzlich noch mindestens einen der zuvor beschriebenen weiteren Liganden aufweisen.
- 10
- 15 Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden die Hydroformylierungskatalysatoren in situ, in dem für die Hydroformylierungsreaktion eingesetzten Reaktor, hergestellt. Gewünschtenfalls können die erfindungsgemäßen Katalysatoren jedoch auch separat hergestellt und nach üblichen Verfahren isoliert werden. Zur in situ-Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren kann man z. B. wenigstens einen Phosphoratom-
- 20 haltigen Liganden, eine Verbindung oder einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe, gegebenenfalls wenigstens einen weiteren zusätzlichen Liganden und gegebenenfalls ein Aktivierungsmittel in einem inerten Lösungsmittel unter den Hydroformylierungsbedingungen umsetzen.
- 25 Geeignete Rhodiumverbindungen oder -komplexe sind z. B. Rhodium(II)- und Rhodium(III)-salze, wie Rhodium(III)-chlorid, Rhodium(III)-nitrat, Rhodium(III)-sulfat, Kalium-Rhodiumsulfat, Rhodium(II)- bzw. Rhodium(III)-carboxylat, Rhodium(II)- und Rhodium(III)-acetat, Rhodium(III)-oxid, Salze der Rhodium(III)-säure, Trisammoniumhexachlororhodat(III) etc. Weiterhin eignen sich Rhodiumkomplexe, wie Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat, Acetylacetonatobisethylenrhodium(I) etc. Vorzugsweise werden Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat oder Rhodiumacetat eingesetzt.
- 30
- Ebenfalls geeignet sind Rutheniumsalze oder -verbindungen. Geeignete Rutheniumsalze sind beispielsweise Ruthenium(III)chlorid, Ruthenium(IV)-, Ruthenium(VI)- oder Ruthenium(VIII)oxid, Alkalisalze der Rutheniumsauerstoffsäuren wie K_2RuO_4 oder $KRuO_4$ oder Komplexverbindungen, wie z. B. $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$. Auch können die Metallcarbonyle des Rutheniums wie Trisrutheniumdodecacarbonyl oder Hexarutheniumoctadecacarbonyl, oder Mischformen, in denen CO teilweise durch Liganden der Formel PR_3 ersetzt sind, wie $Ru(CO)_3(PPh_3)_2$, im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden.
- 35
- 40

Geeignete Cobaltverbindungen sind beispielsweise Cobalt(II)chlorid, Cobalt(II)sulfat, Cobalt(II)carbonat, Cobalt(II)nitrat, deren Amin- oder Hydratkomplexe, Cobaltcarboxylate, wie Cobaltacetat, Cobaltethylhexanoat, Cobaltnaphthanoat, sowie der Cobalt-Caproat-Komplex. Auch hier können die Carbonylkomplexe des Cobalts wie Dicobaltoctacarbonyl, Tetracobaltdodecacarbonyl und Hexacobalthexadecacarbonyl eingesetzt werden.

Die genannten und weitere geeignete Verbindungen des Cobalts, Rhodiums, Rutheniums und Iridiums sind im Prinzip bekannt und in der Literatur hinreichend beschrieben oder sie können vom Fachmann analog zu den bereits bekannten Verbindungen hergestellt werden.

Geeignete Aktivierungsmittel sind z. B. Brönsted-Säuren, Lewis-Säuren, wie z.B. BF_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 , SnCl_2 und Lewis-Basen.

Als Lösungsmittel werden vorzugsweise die Aldehyde eingesetzt, die bei der Hydroformylierung der jeweiligen Olefine entstehen, sowie deren höher siedende Folgereaktionsprodukte, z. B. die Produkte der Aldolkondensation. Ebenfalls geeignete Lösungsmittel sind Aromaten, wie Toluol und Xylol, Kohlenwasserstoffe oder Gemische von Kohlenwasserstoffen, auch zum Verdünnen der oben genannten Aldehyde und der Folgeprodukte der Aldehyde. Weitere Lösungsmittel sind Ester aliphatischer Carbonsäuren mit Alkanolen, beispielsweise Essigester oder TexanolTM, Ether wie tert.-Butylmethylether und Tetrahydrofuran.

Geeignete Hydroformylierungskatalysatoren für die Hydroformylierungsstufe werden z. B. in Beller et al., Journal of Molecular Catalysis A, 104 (1995), S. 17-85, beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.

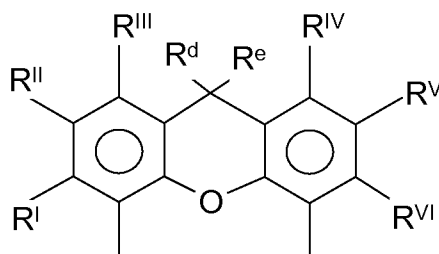
Vorzugsweise umfasst das Katalysatorsystem der zweiten Reaktionszone wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente mit wenigstens einer organischen Phosphor(III)-Verbindung als Liganden.

Bevorzugt ist die organische Phosphor(III)-Verbindung ausgewählt unter Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3$, worin R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, wobei die Alkylreste 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten, ausgewählt unter Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Heterocycloalkoxy, Aryloxy, Hetaryloxy, COOH , Carboxylat, SO_3H , Sulfonat, NE^1E^2 , $\text{NE}^1\text{E}^2\text{E}^3\text{X}^-$, Halogen, Nitro, Acyl oder Cyano aufweisen können, worin E^1 , E^2 und E^3 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter

Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, oder Aryl bedeuten und X^- für ein Anionäquivalent steht, und wobei die Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl- und Hetarylreste 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten aufweisen können, die ausgewählt sind unter Alkyl und den zuvor für die Alkylreste R^1 , R^2 und R^3 genannten Substituenten, wobei R^1 und R^2 zusammen mit dem Phosphoratom an das sie gebunden sind auch für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus stehen, der gegebenenfalls zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl anelliert ist, wobei der Heterocyclus und, falls vorhanden, die anellierten Gruppen unabhängig voneinander je einen, zwei, drei oder vier Substituenten tragen können, die ausgewählt sind unter Alkyl und den zuvor für die Alkylreste R^1 , R^2 und R^3 genannten Substituenten.

Geeignete organische Phosphor(III)-Verbindungen sind weiterhin Chelatverbindungen der allgemeinen Formel $R^1R^2P-Y^1-PR^1R^2$, worin R^1 und R^2 die zuvor angegebenen Bedeutungen besitzen und Y^1 für eine zweiwertige verbrückende Gruppe steht. Dabei können die beiden Reste R^1 , die beiden Reste R^2 und die beiden Reste R^3 jeweils gleiche oder unterschiedliche Bedeutungen haben.

Bevorzugt ist die verbrückende Gruppe Y^1 ausgewählt unter den im Folgenden beschriebenen Gruppen der Formeln III.a bis III.t, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform steht Y^1 für eine Gruppe der Formel III.a. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform steht Y^1 für einen Rest der Formel



25

worin

R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^V und R^{VI} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Hydroxy, Thiol, Polyalkylenoxid, Polyalkylenimin, Alkoxy, Halogen, $COOH$, Carboxylat, SO_3H , Sulfonat, NE^7E^8 , Alkylen- NE^7E^8 , Trifluormethyl, Nitro, Alkoxy-carbonyl, Acyl oder Cyano stehen, worin E^7 und E^8 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl und Aryl bedeuten,

30

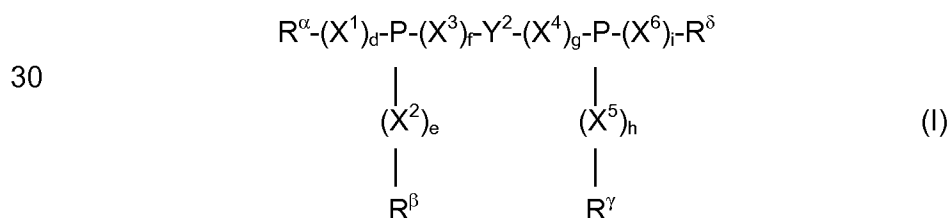
wobei zwei benachbarte Reste R^I bis R^{VI} gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen des Benzolkerns, an die sie gebunden sind, auch für ein kondensiertes Ringsystem mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen können, und

- 5 R^d und R^e unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen.

- Besonders bevorzugte Hydroformylierungskatalysatoren für den Einsatz in der zweiten Reaktionszone sind phosphorhaltige Rhodiumkatalysatoren, wie sie z. B. unter den
10 Hydroformylierungsbedingungen in situ aus einer Rhodiumquelle und einem Triarylphosphin, z. B. Triphenylphosphin, gebildet werden.

- Geeignet für einen Einsatz als Katalysatorsystem der zweiten Reaktionszone sind auch die in der WO 00/56451 offenbarten Katalysatoren auf Basis wenigstens eines
15 Phosphinamiditliganden. Geeignet sind weiterhin die von Veen et al. in Angew. Chem. Int. ed. 1999, 38, 336 beschriebenen Katalysatoren auf Basis von Chelatdiphosphinen mit Rückgraten vom Xanthen-Typ. Geeignet sind weiterhin die in der WO 01/85661 beschriebenen Metallkomplexe mit Adamantan-Liganden und die in der WO 01/85662 beschriebenen Metallkomplexe auf Basis von Diphosphin-Liganden mit zwei verbrückten
20 Phosphaadamantylresten bzw. Phospha-oxa-adamantylresten. Geeignet sind weiterhin die in der DE-A-100 23 471 beschriebenen Hydroformylierungskatalysatoren. Bevorzugt eignen sich die in der WO 01/58589 beschriebenen Hydroformylierungskatalysatoren auf Basis von phosphorhaltigen, Diaryl-anellierten Bicyclo[2.2.n]-Grundkörpern.

- 25 Geeignete organische Phosphor(III)-Verbindungen sind weiterhin insbesondere Chelatverbindungen der allgemeinen Formel I



- 35 worin

Y^2 für eine zweiwertige verbrückende Gruppe steht,

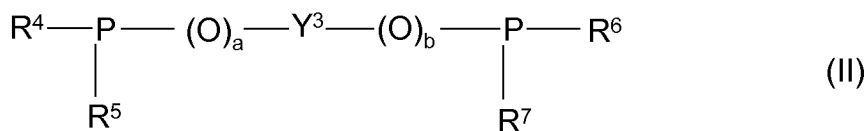
- 5 R^α , R^β , R^γ und R^δ unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, wobei die Alkylreste 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten, ausgewählt unter Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Heterocycloalkoxy, Aryloxy, Hetaryloxy, Hydroxy, Thiol, Polyalkylenoxid, Polyalkylenimin, COOH, Carboxylat, SO₃H, Sulfonat, NE¹⁰E¹¹, NE¹⁰E¹¹E¹²⁺X⁻, Halogen, Nitro, Acyl oder Cyano aufweisen können, worin E¹⁰, E¹¹ und E¹² jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, oder Aryl bedeuten und X⁻ für ein Anionäquivalent steht,
- 10 und wobei die Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl- und Hetarylreste R^α , R^β , R^γ und R^δ 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten aufweisen können, die ausgewählt sind unter Alkyl und den zuvor für die Alkylreste R^α , R^β , R^γ und R^δ genannten Substituenten, oder
- 15 R^α und R^β und/oder R^γ und R^δ zusammen mit dem Phosphoratom und, falls vorhanden, den Gruppen X¹, X², X⁵ und X⁶, an die sie gebunden sind, für einen 5-bis 8-gliedrigen Heterocyclus stehen, der gegebenenfalls zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl anelliert ist, wobei der Heterocyclus und, falls vorhanden, die anellierten Gruppen unabhängig
- 20 voneinander je einen, zwei, drei oder vier Substituenten tragen können, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Hydroxy, Thiol, Polyalkylenoxid, Polyalkylenimin, Alkoxy, Halogen, COOH, Carboxylat, SO₃H, Sulfonat, NE¹³E¹⁴, NE¹³E¹⁴E¹⁵⁺X⁻, Nitro, Alkoxycarbonyl, Acyl oder Cyano stehen, worin E¹³, E¹⁴ und E¹⁵ jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl und Aryl bedeuten und X⁻ für ein Anionäquivalent steht,
- 25 X^1 , X^2 , X^3 , X^4 , X^5 und X^6 unabhängig voneinander ausgewählt sind unter O, S, SiR^eR^ε und NR^η, worin R^e, R^ε und R^η unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, und
- 30 d, e, f, g, h und i unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen.
- 35 Bevorzugt ist die verbrückende Gruppe Y² in der Formel I ausgewählt unter den im Folgenden beschriebenen Gruppen der Formeln III.a bis III.t, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.

Insbesondere sind die als Katalysatorsystem der zweiten Reaktionszone eingesetzten Phosphorchelatverbindungen ausgewählt unter Chelatphosphoniten, Chelatphosphiten und Chelatphosphoramiditen.

- 5 Geeignet für einen Einsatz als Katalysatorsystem der zweiten Reaktionszone sind ferner die in der WO 02/22261 beschriebenen Katalysatoren, die wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit mindestens einem Liganden umfassen, der ausgewählt ist unter Chelatphosphoniten und Chelatphosphiten mit Xanthen-Grundgerüst. Geeignet sind weiterhin die in der WO 02/083695 beschriebenen Pnicogenchelatkomplexe auf Basis von Pnicogenchelatverbindungen als Liganden, die ein Grundgerüst vom Xanthen- oder Triptycentyp aufweisen. Geeignet sind weiterhin die in der WO 03/018192 beschriebenen Katalysatoren mit wenigstens einer Pyrrol-Phosphor-Verbindung als Liganden. Geeignet sind weiterhin die in der deutschen Patentanmeldung DE 102 43 138.8 beschriebenen Katalysatoren. Auf die Offenbarung
10 der zuvor genannten Dokumente wird in vollem Umfang Bezug genommen.
15

Bevorzugt umfasst das Katalysatorsystem der zweiten Reaktionszone wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente mit mindestens einer Phosphorchelatverbindung der allgemeinen Formel II

20



als Liganden, worin

25

- R^4 , R^5 , R^6 und R^7 unabhängig voneinander für heteroatomhaltige Gruppen stehen, die über ein Sauerstoffatom oder ein gegebenenfalls substituiertes Stickstoffatom an das Phosphoratom gebunden sind oder R^4 gemeinsam mit R^5 und/oder R^6 gemeinsam mit R^7 eine zweibindige heteroatomhaltige Gruppe bilden, die über zwei
30 Heteroatome, ausgewählt unter Sauerstoff und/oder gegebenenfalls substituiertem Stickstoff, an das Phosphoratom gebunden sind,

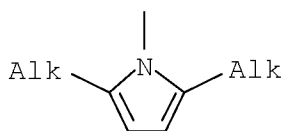
a und b unabhängig voneinander die Zahl 0 oder 1 bedeuten, und

- 35 Y^3 für eine zweiwertige verbrückende Gruppe mit 2 bis 20 Brückenatomen zwischen den flankierenden Bindungen steht, wobei mindestens zwei Brückenatome Teil einer alicyclischen oder aromatischen Gruppe sind.

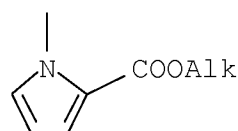
Die einzelnen Phosphoratome der Phosphorchelatverbindungen der Formel II sind jeweils über zwei kovalente Bindungen mit den Substituenten R^4 und R^5 bzw. R^6 und R^7 verbunden, wobei die Substituenten R^4 , R^5 , R^6 und R^7 in einer ersten Ausführungsform für heteroatomhaltige Gruppen stehen, die über ein Sauerstoffatom oder ein gegebenenfalls substituiertes Stickstoffatom an das Phosphoratom gebunden sind, wobei R^4 und R^5 bzw. R^6 und R^7 nicht miteinander verbunden sind. Bevorzugt stehen R^4 , R^5 , R^6 und R^7 dann für über das pyrrolische Stickstoffatom an das Phosphoratom P_n gebundene Pyrrolgruppen. Die Bedeutung des Begriffs Pyrrolgruppe entspricht dabei der zuvor gegebenen Definition.

In einer weiteren Ausführungsform bilden R^4 gemeinsam mit R^5 und/oder R^6 gemeinsam mit R^7 eine zweibindige heteroatomhaltige Gruppe, die über zwei Heteroatome, ausgewählt unter Sauerstoff und gegebenenfalls substituiertem Stickstoff, an das Phosphoratom gebunden sind. Vorteilhafterweise kann dann der Substituent R^4 gemeinsam mit dem Substituenten R^5 und/oder der Substituent R^6 gemeinsam mit dem Substituenten R^7 eine über die pyrrolischen Stickstoffatome an das Phosphoratom gebundene Bispyrrolgruppe bilden. Des Weiteren vorteilhaft kann der Substituent R^4 gemeinsam mit dem Substituenten R^5 und/oder der Substituent R^6 gemeinsam mit dem Substituenten R^7 eine über zwei Sauerstoffatome an das Phosphoratom gebundene verbrückende Gruppe bilden.

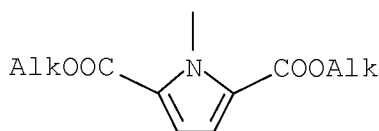
Bevorzugt sind Phosphorchelatverbindungen, in denen die Reste R^4 , R^5 , R^6 und R^7 unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Gruppen der Formeln II.a bis II.k:



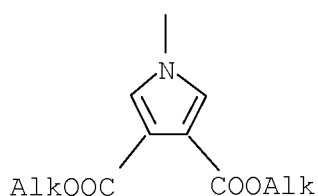
(II.a)



(II.b)

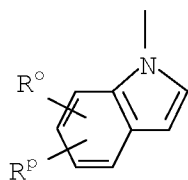


(II.c)

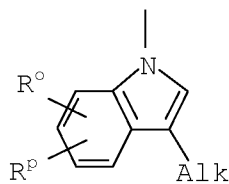


(II.d)

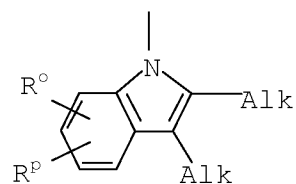
5



(II.e)



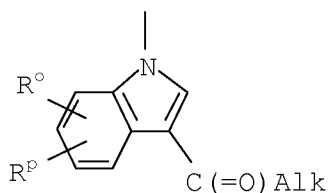
(II.f)



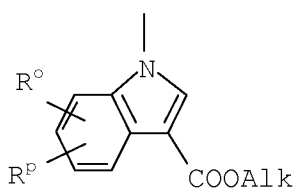
(II.g)

10

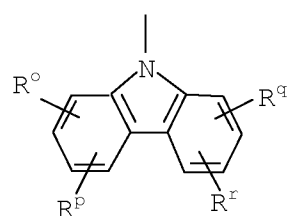
15



(II.h)



(II.i)



(II.k)

20

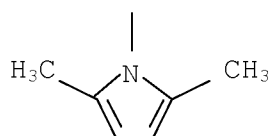
worin

Alk eine C₁-C₄-Alkylgruppe ist und

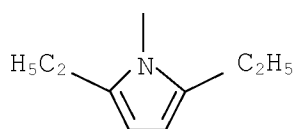
25 R°, R^p, R^q und R^r unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Acyl, Halogen, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl oder Carboxyl stehen.

Zur Veranschaulichung werden im Folgenden einige vorteilhafte Pyrrolgruppen aufgelistet:

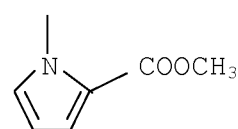
30



(II.a1)

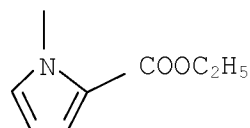


(II.a2)

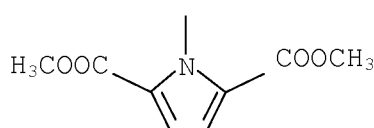


(II.b1)

35

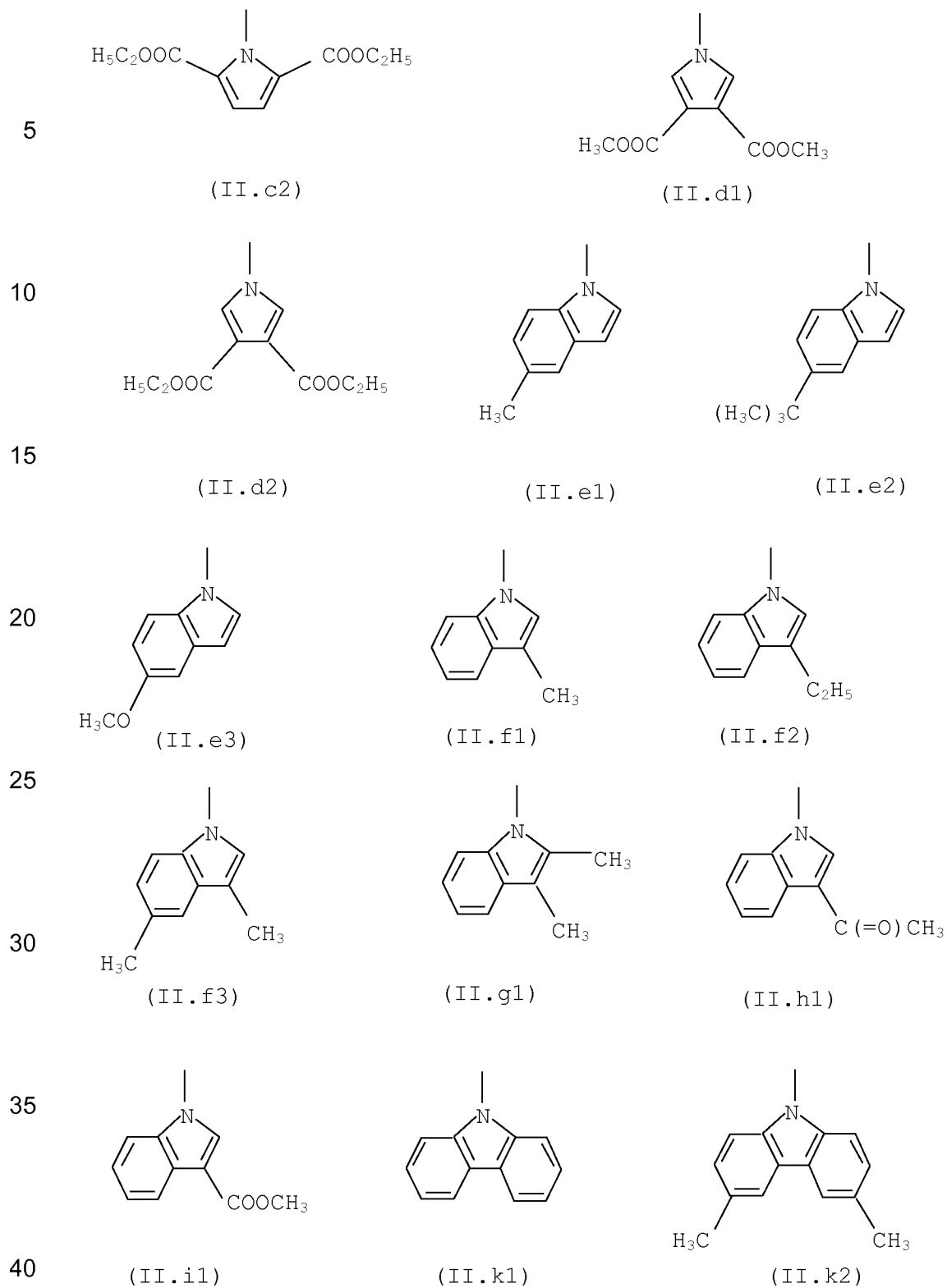


(II.b2)



(II.c1)

40



Besonders vorteilhaft ist die 3-Methylindolylgruppe (Skatolylgruppe) der Formel II.f1. Hydroformylierungskatalysatoren auf Basis von Liganden, die eine oder mehrere

3-Methylindolylgruppe(n) an das Phosphoratom gebunden aufweisen, zeichnen sich durch eine besonders hohe Stabilität und somit besonders lange Katalysatorstandzeiten aus.

- 5 In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung kann der Substituent R^4 gemeinsam mit dem Substituenten R^5 oder der Substituent R^6 gemeinsam mit dem Substituenten R^7 eine über das pyrrolische Stickstoffatom an das Phosphoratom gebundene Pyrrolgruppe enthaltende zweibindige Gruppe der Formel

10
$$\text{Py-I-W}$$

bilden,

worin

15

Py eine Pyrrolgruppe ist,

I für eine chemische Bindung oder für O, S, $\text{SiR}^{\epsilon}\text{R}^{\xi}$, NR^{η} oder gegebenenfalls substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl, bevorzugt $\text{CR}^{\lambda}\text{R}^{\mu}$, steht,

20

W für Cycloalkyloxy oder -amino, Aryloxy oder -amino, Hetaryloxy oder -amino steht und

- 25 R^{ϵ} , R^{ξ} , R^{η} , R^{λ} und R^{μ} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

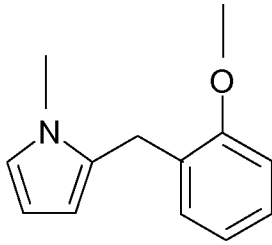
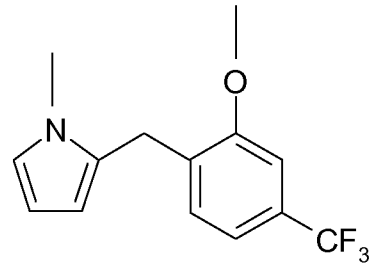
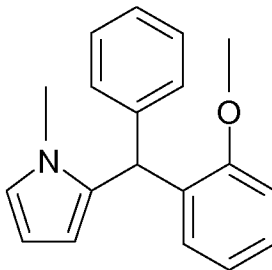
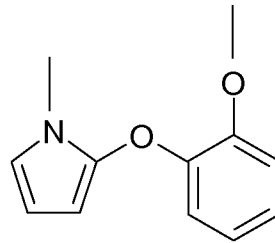
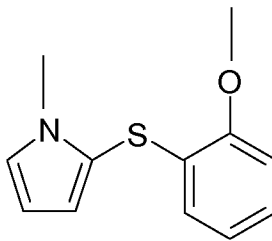
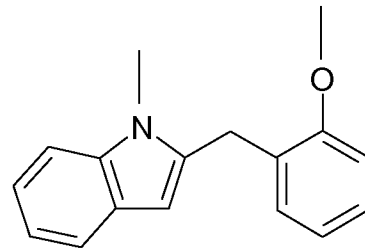
wobei die hierbei verwendeten Bezeichnungen die eingangs erläuterte Bedeutung haben.

30

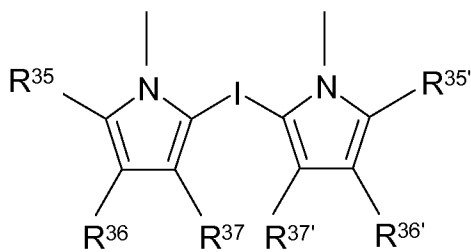
Bevorzugte zweibindige Gruppen der Formel

$$\text{Py-I-W}$$

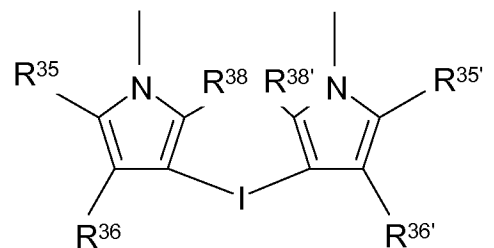
- 35 sind z. B.



- 5 Bevorzugt sind Phosphorchelatverbindungen, worin der Substituent R^4 gemeinsam mit dem Substituenten R^5 oder der Substituent R^6 gemeinsam mit dem Substituenten R^7 eine Bispyrrolgruppe der Formel



oder



10

bildet, worin

- I für eine chemische Bindung oder für O, S, $\text{Si}^{\epsilon}\text{R}^{\xi}$, NR^{η} oder gegebenenfalls substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkylen, bevorzugt $\text{CR}^{\lambda}\text{R}^{\mu}$, steht, worin R^{ϵ} , R^{ξ} , R^{η} , R^{λ} und R^{μ}

unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,

5 R^{35} , $R^{35'}$, R^{36} , $R^{36'}$, R^{37} , $R^{37'}$, R^{38} und $R^{38'}$ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, $W'COOR^f$, $W'COO^-M^+$, $W'(SO_3)R^f$, $W'(SO_3)^-M^+$, $W'PO_3(R^f)(R^g)$, $W'(PO_3)^{2-}(M^+)_2$, $W'NE^{16}E^{17}$, $W'(NE^{16}E^{17}E^{18})^+X^-$, $W'OR^f$, $W'SR^f$, $(CHR^gCH_2O)_xR^f$, $(CH_2NE^{16})_xR^f$, $(CH_2CH_2NE^{16})_xR^f$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano stehen,

10 worin

W' für eine Einfachbindung, ein Heteroatom, eine Heteroatom-haltige Gruppe oder eine zweiwertige verbrückende Gruppe mit 1 bis 20 Brückenatomen steht,

15

R^f , E^{16} , E^{17} , E^{18} jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

R^g für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

20

M^+ für ein Kationäquivalent steht,

X^- für ein Anionäquivalent steht und

25 x für eine ganze Zahl von 1 bis 240 steht,

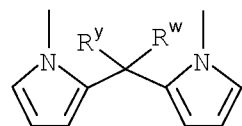
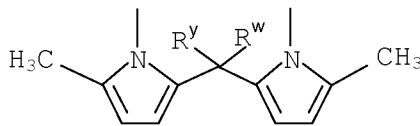
wobei jeweils zwei benachbarte Reste R^{35} und R^{36} und/oder $R^{35'}$ und $R^{36'}$ zusammen mit den Kohlenstoffatomen des Pyrrolrings, an die sie gebunden sind, auch für ein kondensiertes Ringsystem mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen können.

30

Vorzugsweise steht I für eine chemische Bindung oder eine C_1 - C_4 -Alkylengruppe, besonders bevorzugt eine Methylengruppe.

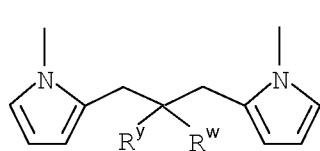
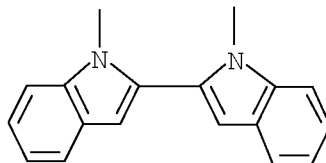
35 Zur Veranschaulichung werden im Folgenden einige vorteilhafte "Bispyrrolylgruppen" aufgelistet:

5



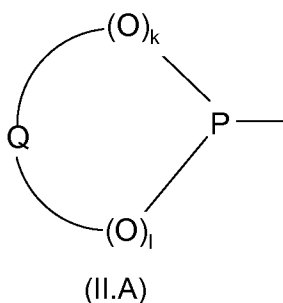
- a: $R^y, R^w = H$
 b: $R^y = H$
 $R^w = C_6H_5$
 c: $(R^y R^w) = C_4H_8$

10



15

Des Weiteren bevorzugt sind Phosphorchelatverbindungen der allgemeinen Formel II, worin R^4 und R^5 und/oder R^6 und R^7 jeweils gemeinsam mit dem Pnicogenatom, an das sie gebunden sind, für eine Gruppe der allgemeinen Formel II.A



20

stehen, worin

k und l unabhängig voneinander für 0 oder 1 stehen,

25

Q zusammen mit dem Phosphoratom und den Sauerstoffatomen, an die es gebunden ist, für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus steht, der gegebenenfalls ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl und/oder Hetaryl anelliert ist, wobei die anellierten Gruppen unabhängig voneinander je einen, zwei, drei oder vier Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Hydroxy, Thiol, Polyalkylenoxid, Polyalkylenimin, COOH, Carboxylat, SO₃H, Sulfonat, NE⁴E⁵, Alkyl-NE⁴E⁵, Nitro und Cyano, tragen können und/oder Q einen, zwei oder drei Substituenten, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, gegebenenfalls substituiertem Cycloalkyl und gegebenenfalls substituiertem Aryl, aufweisen kann und/oder Q durch 1, 2 oder 3 gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen sein kann.

30

35

Je nachdem, ob die Gruppe der allgemeinen Formel II.A über ein Sauerstoffatom (a bzw. b = 1) oder eine kovalente Bindung (a bzw. b = 0) an die Gruppe Y³ gebunden

ist, und ob k und l für 0 oder 1 stehen, weisen die erfindungsgemäßen Phosphorche-
latverbindungen der Formel II somit wenigstens einen Phosphin-, Phosphinit-,
Phosphonit- und/oder Phosphitrest auf. Bevorzugt sind die Gruppen der Formel II.A
über ein Sauerstoffatom an die Gruppe Y³ gebunden und stehen k und l für 1 (Phos-
5 phitgruppen).

Der Rest Q steht vorzugsweise für eine C₂-C₆-Alkylenbrücke, die ein- oder zweifach mit
Aryl anelliert ist und/oder die einen Substituenten, der ausgewählt ist unter Alkyl, gege-
benenfalls substituiertem Cycloalkyl und gegebenenfalls substituiertem Aryl, aufweisen
10 kann und/oder die durch ein gegebenenfalls substituiertes Heteroatom unterbrochen
sein kann.

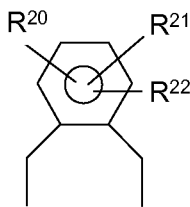
Bei den anellierten Arylen der Reste Q handelt es sich bevorzugt um Benzol oder
Naphthalin. Anellierte Benzolringe sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen 1, 2
15 oder 3, insbesondere 1 oder 2 Substituenten auf, die ausgewählt sind unter Alkyl, Al-
koxy, Halogen, SO₃H, Sulfonat, NE⁴E⁵, Alkylen-NE⁴E⁵, Trifluormethyl, Nitro, Carboxyl,
Alkoxycarbonyl, Acyl und Cyano. Anellierte Naphthaline sind vorzugsweise unsubstitu-
iert oder weisen im nicht anellierten Ring und/oder im anellierten Ring jeweils 1, 2 oder
3, insbesondere 1 oder 2 der zuvor bei den anellierten Benzolringen genannten Substi-
20 tuenten auf. Bei den Substituenten der anellierten Aryle steht Alkyl vorzugsweise für
C₁-C₄-Alkyl und insbesondere für Methyl, Isopropyl und tert.-Butyl. Alkoxy steht dabei
vorzugsweise für C₁-C₄-Alkoxy und insbesondere für Methoxy. Alkoxycarbonyl steht
vorzugsweise für C₁-C₄-Alkoxycarbonyl. Halogen steht dabei insbesondere für Fluor
und Chlor.

25 Wenn die C₂-C₆-Alkylenbrücke des Restes Q durch 1, 2 oder 3, gegebenenfalls substitu-
ierte Heteroatome unterbrochen ist, so sind diese vorzugsweise ausgewählt unter O, S
oder NR^m, wobei R^m für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht. Vorzugsweise ist die C₂-C₆-
Alkylenbrücke des Restes Q durch ein gegebenenfalls substituiertes Heteroatom un-
30 terbrochen.

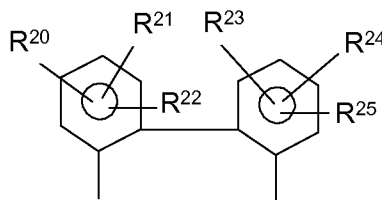
Wenn die C₂-C₆-Alkylenbrücke des Restes Q substituiert ist, so weist sie vorzugsweise
1, 2 oder 3, insbesondere 1 Substituenten auf, der/die ausgewählt ist/sind unter Alkyl,
Cycloalkyl und Aryl, wobei der Arylsubstituent 1, 2 oder 3 der für Aryl genannten Sub-
35 stituenten tragen kann. Vorzugsweise weist die Alkylenbrücke Q einen Substituenten
auf, der ausgewählt ist unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, Phenyl, p-(C₁-C₄-Alkyl)phenyl,
bevorzugt p-Methylphenyl, p-(C₁-C₄-Alkoxy)phenyl, bevorzugt p-Methoxyphenyl, p-
Halogenphenyl, bevorzugt p-Chlorphenyl und p-Trifluormethylphenyl.

Vorzugsweise steht der Rest Q für eine C₃-C₆-Alkylenbrücke, die wie zuvor beschrieben anelliert und/oder substituiert und/oder durch gegebenenfalls substituierte Heteroatome unterbrochen ist. Insbesondere steht der Rest Q für eine C₃-C₆-Alkylenbrücke, die ein- oder zweifach mit Benzol und/oder Naphthalin anelliert ist, wobei die Phenyl- oder Naphthylgruppen 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 der zuvor genannten Substituenten tragen können.

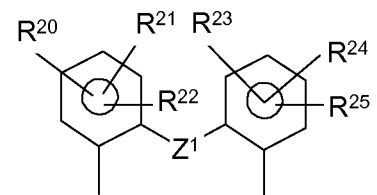
Vorzugsweise steht der Rest Q (d. h. R⁴ und R⁵ bzw. R⁶ und R⁷ gemeinsam) zusammen mit dem Phosphoratom und den Sauerstoffatomen, an die er gebunden ist, für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus, wobei Q (R⁴ und R⁵ bzw. R⁶ und R⁷ gemeinsam) für einen Rest steht, der ausgewählt ist unter den Resten der Formeln II.1 bis II.5,



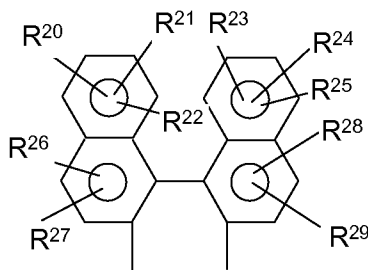
(II.1)



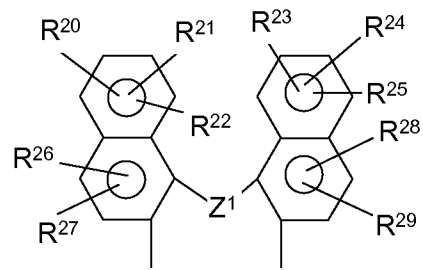
(II.2)



(II.3)



(II.4)



(II.5)

15

worin

Z¹ für O, S oder NR^m steht, wobei
R^m für Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl steht,

20

oder Z¹ für eine C₁-C₃-Alkylenbrücke steht, die eine Doppelbindung und/oder wenigstens einen Substituenten, ausgewählt unter Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylsubstituenten, aufweisen kann, wobei die Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylsubstituenten ihrerseits einen, zwei oder drei der eingangs für diese Gruppen genannten Substituenten tragen können,

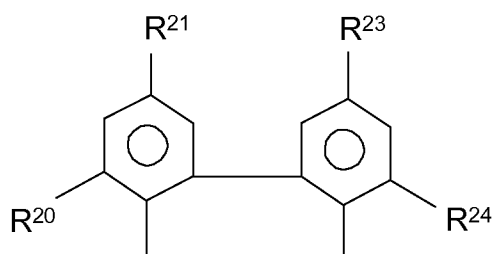
25

oder Z^1 für eine C_2-C_3 -Alkylenbrücke steht, die durch O, S oder NR^m unterbrochen ist,

R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} und R^{29} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, $NE^{19}E^{20}$, Alkylen- $NE^{19}E^{20}$, Trifluormethyl, Nitro, Alkoxycarbonyl, Carboxyl oder Cyano stehen, worin E^{19} und E^{20} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl stehen.

Vorzugsweise steht Q für einen Rest der Formel II.1, worin R^{20} , R^{21} und R^{22} für Wasserstoff stehen.

Vorzugsweise steht Q für einen Rest der Formel II.2a



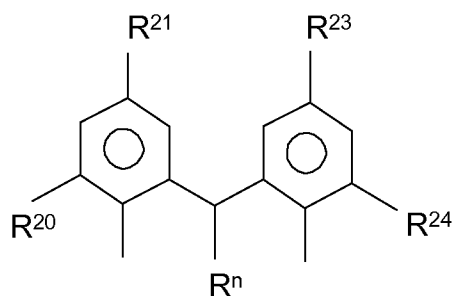
(II.2a)

15
worin

R^{20} und R^{24} für Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, SO_3H , Sulfonat, NE^9E^{10} , Alkylen- NE^9E^{10} , vorzugsweise Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl oder C_1-C_4 -Alkoxy, insbesondere Methyl, Methoxy, Isopropyl oder tert.-Butyl, steht,

R^{21} und R^{23} für Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl, bevorzugt Methyl, Isopropyl oder tert.-Butyl, C_1-C_4 -Alkoxy, bevorzugt Methoxy, Fluor, Chlor oder Trifluormethyl, steht. R^{21} kann auch für SO_3H , Sulfonat, NE^9E^{10} oder Alkylen- NE^9E^{10} stehen.

25
Vorzugsweise steht Q für einen Rest der Formel II.3a



(II.3a)

worin

- 5 R^{20} , R^{21} , R^{23} und R^{24} die zuvor bei der Formel II.2a angegebenen Bedeutungen besitzen,

R^n für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, bevorzugt Methyl oder Ethyl, Phenyl,
 10 p-(C_1 - C_4 -Alkoxy)phenyl, bevorzugt p-Methoxyphenyl, p-Fluorphenyl,
 p-Chlorphenyl oder p-(Trifluormethyl)phenyl steht.

Vorzugsweise steht Q für einen Rest der Formel II.4, worin R^{20} bis R^{29} für Wasserstoff stehen.

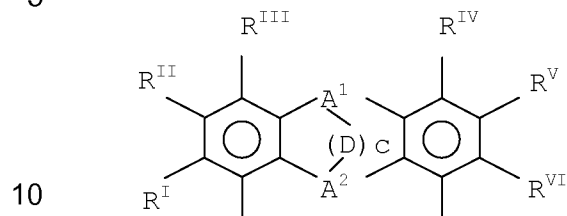
- 15 Vorzugsweise steht Q für einen Rest der Formel II.4, worin R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{27} und R^{29} für Wasserstoff stehen und die Reste R^{26} und R^{28} unabhängig voneinander für Alkoxy-carbonyl, bevorzugt Methoxy-, Ethoxy-, n-Propyloxy- oder Isopropyloxy-carbonyl, stehen. Insbesondere stehen die Reste R^{26} und R^{28} in ortho-Position zum Phosphoratom bzw., falls vorhanden (k und/oder $l = 1$), Sauerstoffatom.

20 Vorzugsweise steht Q für einen Rest der Formel II.5, worin R^{20} bis R^{29} für Wasserstoff stehen und Z^1 für $CR^nR^{n'}$ steht, wobei R^n und $R^{n'}$ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, bevorzugt Methyl oder Ethyl, Phenyl, p-(C_1 - C_4 -Alkoxy)phenyl, bevorzugt p-Methoxyphenyl, p-Fluorphenyl, p-Chlorphenyl oder p-(Trifluormethyl)phenyl,
 25 stehen.

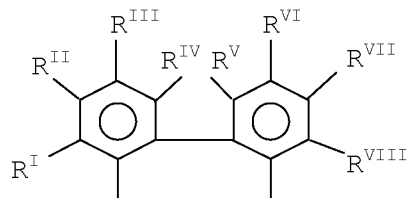
Vorzugsweise steht Q für einen Rest der Formel II.5, worin R^{20} , R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{27} und R^{29} für Wasserstoff stehen, Z^1 für $CR^nR^{n'}$ steht und die Reste R^{26} und R^{28} unabhängig voneinander für Alkoxy-carbonyl, bevorzugt Methoxy-, Ethoxy-, n-Propyloxy- oder Isopropyloxy-carbonyl, stehen. Insbesondere stehen die Reste R^{26} und R^{28} in ortho-Position zum Phosphoratom bzw. Sauerstoffatom.
 30

Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist die verbrückende Gruppe Y^3 ausgewählt unter Gruppen der Formeln III.a bis III.t

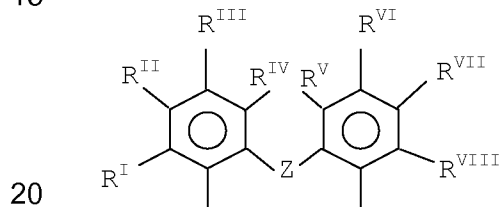
5



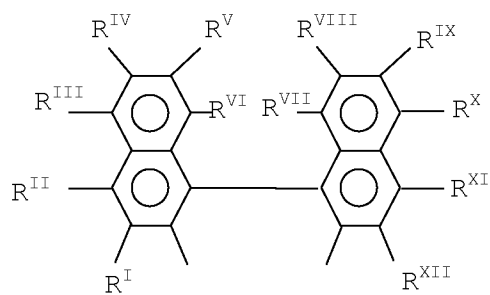
10



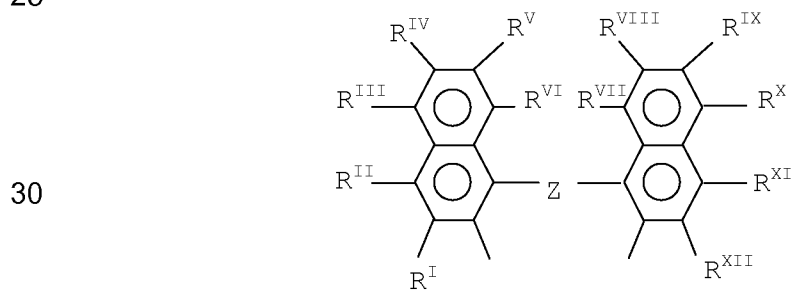
15



20



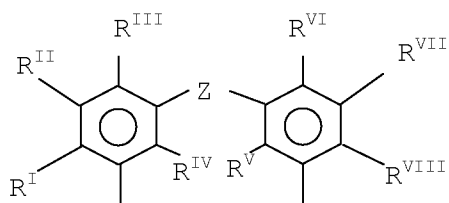
25



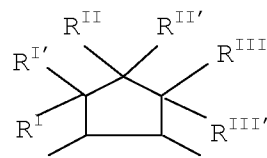
30

35

5

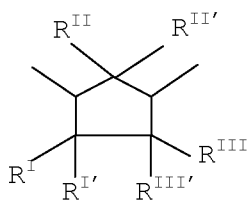


(III.f)

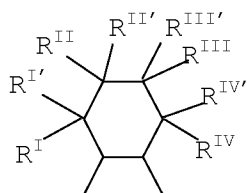
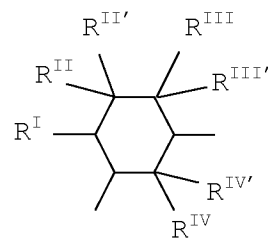


(III.g)

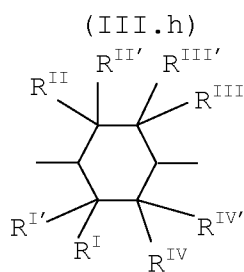
10



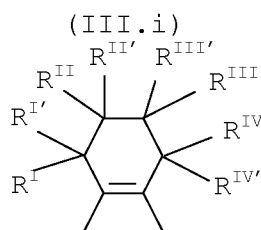
15



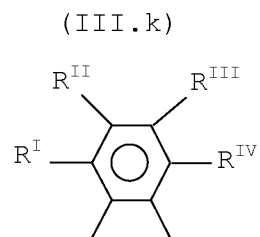
20



(III.h)



(III.i)



(III.k)

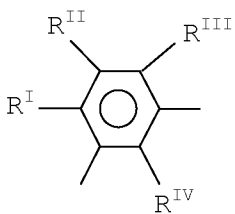
25

(III.l)

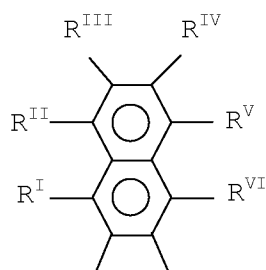
(III.m)

(III.n)

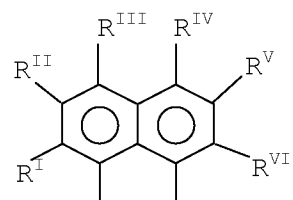
30



(III.o)

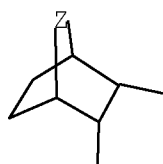


(III.p)

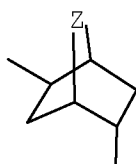


(III.q)

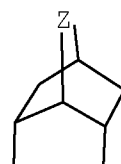
35



(III.r)



(III.s)



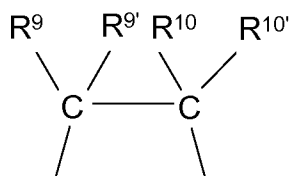
(III.t)

40

worin

- 5 $R^I, R^I, R^{II}, R^{II}, R^{III}, R^{III}, R^{IV}, R^{IV}, R^V, R^V, R^{VI}, R^{VI}, R^{VII}, R^{VII}, R^{IX}, R^{IX}, R^{XI}$ und R^{XI} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Hydroxy, Thiol, Polyalkylenoxid, Polyalkylenimin, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, $NE^{22}E^{23}$, Alkylen- $NE^{22}E^{23}$, Trifluormethyl, Nitro, Alkoxycarbonyl, Carboxyl, Acyl oder Cyano stehen, worin E^{22} und E^{23} jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl und Aryl bedeuten,
- 10 Z für O, S, NR^{15} oder $SiR^{15}R^{16}$ steht, wobei R^{15} und R^{16} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,
- 15 oder Z für eine C_1 - C_4 -Alkylenbrücke steht, die eine Doppelbindung und/oder einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl- oder Hetaryl-Substituenten aufweisen kann,
- oder Z für eine C_2 - C_4 -Alkylenbrücke steht, die durch O, S oder NR^{15} oder $SiR^{15}R^{16}$ unterbrochen ist,
- 20 wobei in den Gruppen der Formel III.a zwei benachbarte Reste R^I bis R^{VI} gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen des Benzolkerns, an die sie gebunden sind, auch für ein kondensiertes Ringsystem mit 1, 2 oder 3 weiteren Ringen stehen können,
- 25 wobei in den Gruppen der Formeln III.g bis III.m zwei geminale Reste $R^I, R^I; R^{II}, R^{II}; R^{III}, R^{III}$ und/oder R^{IV}, R^{IV} auch für Oxo oder ein Ketal davon stehen kann,
- A^1 und A^2 unabhängig voneinander für O, S, SiR^aR^b , NR^c oder CR^dR^e stehen, wobei
- 30 R^a, R^b und R^c unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen,
- R^d und R^e unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen oder die Gruppe R^d gemeinsam mit einer weiteren
- 35 Gruppe R^d oder die Gruppe R^e gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^e eine intramolekulare Brückengruppe D bilden,

D für eine zweibindige Brückengruppe der allgemeinen Formel



5 steht, in der

R^9 , $R^{9'}$, R^{10} und $R^{10'}$ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, Carboxyl, Carboxylat oder Cyano stehen,

10 wobei $R^{9'}$ auch gemeinsam mit $R^{10'}$ für den Bindungsanteil einer Doppelbindung zwischen den beiden Kohlenstoffatomen, an die $R^{9'}$ und $R^{10'}$ gebunden sind, stehen kann, und/oder R^9 und R^{10} gemeinsam mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, auch für einen 4- bis 8-gliedrigen Carbo- oder Heterocyclus stehen können, der gegebenenfalls zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl anelliert ist, wobei der Heterocyclus und, falls vorhanden, die anellierten Gruppen unabhängig voneinander je einen, zwei, drei oder vier Substituenten tragen können, die ausgewählt sind unter Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, COOR^f , $\text{COO}^- \text{M}^+$, $\text{SO}_3 \text{R}^f$, $\text{SO}_3^- \text{M}^+$, $\text{NE}^{25} \text{E}^{26}$, Alkyl- $\text{NE}^{25} \text{E}^{26}$, $\text{NE}^{25} \text{E}^{26} \text{E}^{27+} \text{X}^-$, Alkyl- $\text{NE}^{25} \text{E}^{26} \text{E}^{27+} \text{X}^-$, OR^f , SR^f , $(\text{CHR}^g \text{CH}_2 \text{O})_y \text{R}^f$, $(\text{CH}_2 \text{N}(\text{E}^{25}))_y \text{R}^f$, $(\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{N}(\text{E}^{25}))_y \text{R}^f$, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Acyl oder Cyano, stehen, worin

R^f , E^{25} , E^{26} und E^{27} jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl bedeuten,

25

R^9 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

M^+ für ein Kation steht,

30

X^- für ein Anion steht, und

y für eine ganze Zahl von 1 bis 120 steht, und

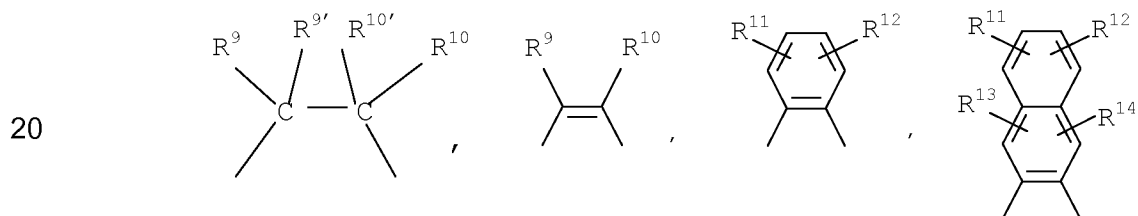
c 0 oder 1 ist.

35

Für den Fall, dass $c = 0$ ist, sind die Gruppen A^1 und A^2 nicht durch eine Einfachbindung miteinander verbunden.

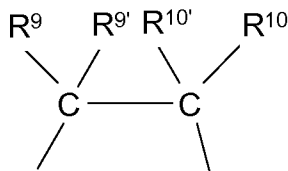
- Bevorzugt steht die Brückengruppe Y^3 für eine Gruppe der Formel III.a. In der Gruppe III.a können die Gruppen A^1 und A^2 im Allgemeinen unabhängig voneinander für O, S, SiR^aR^b , NR^c oder CR^dR^e stehen, wobei die Substituenten R^a , R^b und R^c im Allgemeinen unabhängig voneinander die Bedeutung Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl haben können, wohingegen die Gruppen R^d und R^e unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen oder die Gruppe R^d gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^d oder die Gruppe R^e gemeinsam mit einer weiteren Gruppe R^e eine intramolekulare Brückengruppe D bilden können.

- D ist vorzugsweise eine zweibindige Brückengruppe, die ausgewählt ist aus den Gruppen

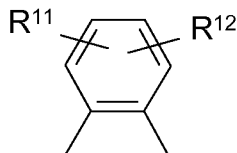


- in denen R^9 , $R^{9'}$, R^{10} und $R^{10'}$ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, Carboxyl, Carboxylat oder Cyano stehen oder miteinander zu einer C_3 - C_4 -Alkylengruppe verbunden sind und R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Halogen, Trifluormethyl, $COOH$, Carboxylat, Cyano, Alkoxy, SO_3H , Sulfonat, NE^1E^2 , Alkyl- $NE^1E^2E^{3+}X^-$, Aryl oder Nitro stehen können. Vorzugsweise stehen die Gruppen R^9 , $R^{9'}$, R^{10} und $R^{10'}$ für Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl oder Carboxylat und die Gruppen R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} für Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, Trifluormethyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Carboxylat, Sulfonat oder Aryl. Besonders bevorzugt stehen R^9 , $R^{9'}$, R^{10} , $R^{10'}$, R^{11} , R^{12} , R^{13} und R^{14} für Wasserstoff. Für den Einsatz in einem wässrigen Reaktionsmedium sind solche Pnictogenchelateverbindungen bevorzugt, in denen 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2, insbesondere 1 der Gruppen R^{11} , R^{12} , R^{13} und/oder R^{14} für eine COO^-M^+ , eine $SO_3^-M^+$ oder eine $(NE^1E^2E^3)^+X^-$ -Gruppe stehen, wobei M^+ und X^- die vorstehend genannte Bedeutung haben.

Besonders bevorzugte Brückengruppen D sind die Ethylengruppe



5 und die 1,2-Phenylengruppe



10 Wenn R^d mit einer weiteren Gruppe R^d oder R^e mit einer weiteren Gruppe R^e eine intramolekulare Brückengruppe D bildet, d. h. der Index c ist in diesem Falle gleich 1, ergibt es sich zwangsläufig, dass sowohl A^1 als auch A^2 gemeinsam eine verbrückende Gruppe, vorzugsweise eine CR^dR^e -Gruppe sind und die Brückengruppe Y^3 der Formel III.a in diesem Falle bevorzugt ein Triptycen-artiges oder Ethanoanthracen-artiges Kohlenstoffgerüst hat.

15

Bevorzugte Brückengruppen Y^3 der Formel III.a sind außer denen mit Triptycen-artigem Kohlenstoffgerüst solche, in denen der Index c für 0 steht und die Gruppen A^1 und A^2 ausgewählt sind aus den Gruppen O, S und CR^dR^e , insbesondere unter O, S, der Methylengruppe ($R^d = R^e = H$), der Dimethylmethylengruppe ($R^d = R^e = CH_3$), der Diethylengruppe ($R^d = R^e = C_2H_5$), der Di-n-propyl-methylengruppe ($R^d = R^e = n\text{-Propyl}$) oder der Di-n-butylmethylengruppe ($R^d = R^e = n\text{-Butyl}$). Insbesondere sind solche Brückengruppen Y bevorzugt, in denen A^1 von A^2 verschieden ist, wobei A^1 bevorzugt eine CR^dR^e -Gruppe und A^2 bevorzugt eine O- oder S-Gruppe, besonders bevorzugt eine Oxagruppe O ist.

25

Besonders bevorzugte Brückengruppen Y^3 der Formel III.a sind somit solche, die aus einem Triptycen-artigen, Ethanoanthracen-artigen oder Xanthen-artigen (A^1 : CR^dR^e , A^2 : O) Gerüst aufgebaut sind.

30 In den Brückengruppen Y^3 der Formel III.a sind die Substituenten R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^V und R^{VI} vorzugsweise ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl und Hetaryl. Nach einer ersten bevorzugten Ausführungsform stehen R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^V und R^{VI} für Wasserstoff. Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungs-

rungsform stehen R^I und R^{VI} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy. Vorzugsweise sind R^I und R^{VI} ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy. Bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^{II} , R^{III} , R^{IV} und R^V für Wasserstoff. Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform stehen R^{II} und R^V unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy. Vorzugsweise sind R^{II} und R^V ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl und tert.-Butyl. Bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^I , R^{III} , R^{IV} und R^{VI} für Wasserstoff.

Wenn in den Brückengruppen Y^3 der Formel III.a zwei benachbarte Reste, ausgewählt unter R^I , R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^V und R^{VI} für ein ankondensiertes, also anelliertes, Ringsystem stehen, so handelt es sich bevorzugt um Benzol- oder Naphthalinringe. Anellierte Benzolringe sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 Substituenten auf, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkoxy, Halogen, SO_3H , Sulfonat, NE^1E^2 , Alkylen- NE^1E^2 , Trifluormethyl, Nitro, $COOR^f$, Alkoxycarbonyl, Acyl und Cyano. Anellierte Naphthalinringe sind vorzugsweise unsubstituiert oder weisen im nicht anelierten Ring und/oder im anelierten Ring insgesamt 1, 2 oder 3, insbesondere 1 oder 2 der zuvor bei den anelierten Benzolringen genannten Substituenten auf.

Bevorzugt steht Y^3 für eine Gruppe der Formel III.b, worin R^{IV} und R^V unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy stehen. Vorzugsweise sind R^{IV} und R^V ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy. Bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^I , R^{II} , R^{III} , R^{VI} , R^{VII} und R^{VIII} für Wasserstoff.

Des Weiteren bevorzugt steht Y^3 für eine Gruppe der Formel III.b, worin R^I und R^{VIII} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy stehen. Besonders bevorzugt stehen R^I und R^{VIII} für tert.-Butyl. Besonders bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^V , R^{VI} , R^{VII} für Wasserstoff. Des Weiteren bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^{III} und R^{VI} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy. Besonders bevorzugt sind R^{III} und R^{VI} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy.

Des Weiteren bevorzugt steht Y^3 für eine Gruppe der Formel III.b, worin R^{II} und R^{VII} für Wasserstoff stehen. Bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^I , R^{III} , R^{IV} , R^V , R^{VI} und R^{VIII} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy. Besonders bevorzugt sind R^I , R^{III} , R^{IV} , R^V , R^{VI} und R^{VIII} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy.

Weiterhin bevorzugt steht Y^3 für eine Gruppe der Formel III.c, worin Z für eine C_1 - C_4 -Alkylengruppe, insbesondere Methylen, steht. Bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^{IV} und R^V unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy. Besonders

bevorzugt sind R^{IV} und R^{V} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy. Die Reste R^{I} , R^{II} , R^{III} , R^{VI} , R^{VII} und R^{VIII} stehen vorzugsweise für Wasserstoff.

- 5 Des Weiteren bevorzugt steht Y^3 für eine Gruppe der Formel III.c, worin Z für eine C_1 - C_4 -Alkylenbrücke steht, die wenigstens einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest aufweist. Besonders bevorzugt steht Z für eine Methylenbrücke, die zwei C_1 - C_4 -Alkylreste, insbesondere zwei Methylreste, aufweist. Vorzugsweise stehen in diesen Verbindungen die Reste R^{I} und R^{VIII} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy. Besonders bevorzugt sind R^{I} und R^{VIII} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy.

- Weiterhin bevorzugt steht Y^3 für eine Gruppe der Formel III.d, worin R^{I} und R^{XII} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy stehen. Insbesondere sind R^{I} und R^{XII} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl, Methoxy und Alkoxycarbonyl, bevorzugt Methoxycarbonyl. Besonders bevorzugt stehen in diesen Verbindungen die Reste R^{II} bis R^{XI} für Wasserstoff.

- 20 Des Weiteren bevorzugt steht Y^3 für eine Gruppe der Formel III.e, worin R^{I} und R^{XII} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy stehen. Insbesondere sind R^{I} und R^{XII} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy. Besonders bevorzugt stehen in diesen Verbindungen die Reste R^{II} bis R^{XI} für Wasserstoff.

- 25 Weiterhin bevorzugt steht Y^3 für eine Gruppe der Formel III.f, worin Z für eine C_1 - C_4 -Alkylengruppe steht, die wenigstens einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylsubstituenten aufweist. Besonders bevorzugt steht Z für eine Methylengruppe, die zwei C_1 - C_4 -Alkylreste, speziell zwei Methylreste, aufweist. Besonders bevorzugt stehen in diesen Verbindungen die Reste R^{I} und R^{VIII} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy. Insbesondere sind R^{I} und R^{VIII} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy. Die Reste R^{II} , R^{III} , R^{IV} , R^{V} , R^{VI} und R^{VII} stehen vorzugsweise für Wasserstoff.

- 35 Des Weiteren bevorzugt steht Y^3 für eine Gruppe der Formel III.g, worin R^{I} , $R^{\text{I'}}$, R^{II} , $R^{\text{II'}}$, R^{III} und $R^{\text{III'}}$ für Wasserstoff stehen.

Des Weiteren bevorzugt steht Y^3 für eine Gruppe der Formel III.g, worin R^{II} und $R^{\text{II'}}$ gemeinsam für eine Oxo-Gruppe oder ein Ketal davon stehen und die übrigen Reste für Wasserstoff stehen.

- Des Weiteren bevorzugt steht Y^3 für eine Gruppe der Formel III.h, worin R^I , R^I , R^{II} , R^{II} , R^{III} und R^{III} für Wasserstoff stehen.
- 5 Des Weiteren bevorzugt steht Y^3 für eine Gruppe der Formel III.h, worin R^{II} und R^{II} gemeinsam für eine Oxo-Gruppe oder ein Ketal davon stehen und die übrigen Reste für Wasserstoff stehen.
- Des Weiteren bevorzugt steht Y^3 für eine Gruppe der Formel III.i, worin R^I , R^I , R^{II} , R^{II} , R^{III} , R^{III} , R^{IV} und R^{IV} für Wasserstoff stehen.
- 10 Des Weiteren bevorzugt steht Y^3 für eine Gruppe der Formel III.k, worin R^I , R^I , R^{II} , R^{II} , R^{III} , R^{III} , R^{IV} und R^{IV} für Wasserstoff stehen.
- Des Weiteren bevorzugt steht Y^3 für eine Gruppe der Formel III.l, worin R^I , R^I , R^{II} , R^{II} , R^{III} , R^{III} , R^{IV} und R^{IV} für Wasserstoff stehen.
- 15 Des Weiteren bevorzugt steht Y^3 für eine Gruppe der Formel III.m, worin R^I , R^I , R^{II} , R^{II} , R^{III} , R^{III} , R^{IV} und R^{IV} für Wasserstoff stehen.
- Des Weiteren bevorzugt steht Y^3 für eine Gruppe der Formel III.n, worin R^I , R^I , R^{II} , R^{II} , R^{III} , R^{III} , R^{IV} und R^{IV} für Wasserstoff stehen.
- 20 Des Weiteren bevorzugt steht Y^3 für eine Gruppe der Formel III.n, worin einer der Reste R^I bis R^{IV} für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy steht. Besonders bevorzugt steht dann wenigstens einer der Reste R^I bis R^{IV} für Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl oder Methoxy.
- 25 Des Weiteren bevorzugt steht Y^3 für eine Gruppe der Formel III.o, worin R^I , R^{II} , R^{III} und R^{IV} für Wasserstoff stehen.
- 30 Des Weiteren bevorzugt steht Y^3 für eine Gruppe der Formel III.o, worin einer der Reste R^I , R^{II} , R^{III} oder R^{IV} für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy steht. Besonders bevorzugt steht dann einer der Reste R^I bis R^{IV} für Methyl, Ethyl, tert.-Butyl oder Methoxy.
- 35 Des Weiteren bevorzugt steht Y^3 für eine Gruppe der Formel III.p, worin R^I und R^{VI} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy stehen. Besonders bevorzugt sind R^I und R^{VI} unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy. Besonders bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^{II} , R^{III} , R^{IV} und R^V für Wasserstoff. Des Weiteren bevorzugt stehen in den Verbindungen III.p
- 40 R^I , R^{III} , R^{IV} und R^{VI} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy. Beson-

ders bevorzugt sind R^I , R^{III} , R^{IV} und R^V dann unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy.

5 Des Weiteren bevorzugt steht Y^3 für eine Gruppe der Formel III.q, worin R^I und R^V unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy stehen. Besonders bevorzugt sind R^I und R^V unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy. Besonders bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^{II} , R^{III} , R^{IV} und R^V für Wasserstoff. Des Weiteren bevorzugt stehen in diesen Verbindungen R^{III} und R^{IV} unabhängig voneinander für C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy. Besonders bevorzugt sind R^{III} und R^{IV} dann unabhängig voneinander ausgewählt unter Methyl, Ethyl, Isopropyl, tert.-Butyl und Methoxy.

15 Des Weiteren bevorzugt steht Y^3 für eine Gruppe der Formel III.r, III.s oder III.t, worin Z für CH_2 , C_2H_2 oder C_2H_4 steht.

In den Verbindungen der Formeln III.r, III.s und III.t sind gleichermaßen für die dargestellten Bindungen zu den verbrückten Gruppen endo- und exo-Stellung möglich.

20 Der Austrag aus der zweiten Reaktionszone wird zur Aufarbeitung, z. B. zwecks Isolierung, Konzentrierung und/oder Aufreinigung des Hydroformylierungsprodukts, üblicherweise einer ein- oder mehrstufigen Trennoperation unterzogen, wobei zumindest ein die Hauptmenge des Hydroformylierungsprodukts enthaltender Strom und ein im Wesentlichen aus nicht umgesetzten Olefinen und gegebenenfalls gesättigten Kohlenwasserstoffen bestehender Strom erhalten werden. Gesättigte Kohlenwasserstoffe
25 stammen beispielsweise aus dem eingesetzten olefinhaltigen Zulauf, der diese als Beimischung enthalten kann, oder auch zu einem geringen Ausmaß aus der Hydrierung von eingesetztem Olefin. In Abhängigkeit von den angewandten Austrags- und Trennverfahren werden gegebenenfalls weitere Ströme erhalten, wie synthesesegashaltige Abgase, hochsiedende Nebenprodukte der Hydroformylierung und/oder Hydroformylierungskatalysator enthaltende Ströme, die – gegebenenfalls nach Aufarbeitung –
30 ganz oder teilweise in die zweite Reaktionszone zurückgeführt oder aus dem Verfahren ausgeschleust werden.

35 Bevorzugt wird aus der zweiten Reaktionszone ein flüssiger Austrag entnommen (Flüssigaustragsverfahren). Dieser flüssige Austrag enthält als wesentliche Bestandteile:

- i) das Hydroformylierungsprodukt, d. h. die Aldehyde, die aus den linearen C_7 -Olefinen, insbesondere aus denen mit endständiger Doppelbindungen erzeugt

werden, die in dem der zweiten Reaktionszone zugeführten Strom enthalten sind,

- ii) die hochsiedenden Nebenprodukte der Hydroformylierung, wie sie z. B. aus der Aldolreaktion der gebildeten Aldehyde resultieren,
- iii) den homogen gelösten Hydroformylierungskatalysator,
- iv) nicht umgesetzte Olefine,
- v) leichtsiedende Komponenten, wie Alkane, und
- vi) gelöstes Synthesegas.

Sofern zur Hydroformylierung ein inertes Lösungsmittel, wie Toluol oder Xylol, eingesetzt wird, ist auch dieses in dem flüssigen Austrag aus der zweiten Reaktionszone enthalten. In der Regel werden als Lösungsmittel die bei der Hydroformylierung (z. B. durch Aldolkondensation) gebildeten, höher als das Hydroformylierungsprodukt siedenden Nebenprodukte eingesetzt.

Vorzugsweise wird der flüssige Hydroformylierungsaustrag aus der zweiten Reaktionszone zur Aufarbeitung einer zweistufigen Entgasung unterzogen. Dabei kann es sich bei der ersten Entgasungsstufe um eine Ruhe- und/oder Entspannungsstufe handeln. In der einfachsten Ausführung der ersten Entgasungsstufe als Ruhezone wird der flüssige Hydroformylierungsaustrag aus der zweiten Reaktionszone in einen Behälter überführt, der unter dem Druck der Reaktionszone steht. Dabei erfolgt eine Auftrennung in eine erste Flüssigphase und eine erste Gasphase. Zur Abtrennung der ersten Gasphase möglichst ohne Flüssiganteile kann eine entsprechende Vorrichtung zur Entfernung mitgerissener Tröpfchen (Demister) vorgesehen sein.

Besonders bevorzugt wird der flüssige Hydroformylierungsaustrag aus der zweiten Reaktionszone zur Aufarbeitung einer zweistufigen Entspannung unterzogen. Die Hydroformylierung erfolgt bevorzugt bei einem Druck im Bereich von 5 bis 50 bar. Bevorzugt wird der flüssige Hydroformylierungsaustrag aus der zweiten Reaktionszone in einer ersten Entspannungsstufe auf einen Druck entspannt, der 0,1 bis 20 bar unterhalb des Reaktordrucks liegt. Dabei erfolgt eine Auftrennung in eine erste Flüssigphase und eine erste Gasphase. Bevorzugt wird die erste Flüssigphase in einer zweiten Entspannungsstufe auf einen Druck entspannt, der niedriger als der Druck in der ersten Entspannungsstufe ist. Dabei erfolgt eine Auftrennung in eine zweite Flüssigphase und eine zweite Gasphase.

Die Teilentspannung in der ersten Entspannungsstufe kann beispielsweise in einem üblichen Druckabscheider erfolgen. Die erhaltene erste Gasphase besteht im Wesentlichen aus Synthesegas sowie gegebenenfalls geringen Anteilen an nicht umgesetztem Olefin und/oder leichtsiedenden Komponenten (gesättigten Kohlenwasserstoffen). Die erste Gasphase kann einer Weiterverwertung in dem erfindungsgemässen Verfahren oder unabhängig davon in anderen Verfahren zugeführt werden. So kann sie z.B., üblicherweise nach Komprimierung auf den Reaktordruck, wieder in den Reaktor zurückgeführt oder, je nach Menge, teilweise oder vollständig einer thermischen Verwertung zugeführt werden.

10

Die in der ersten Entspannungsstufe abgeschiedene erste flüssige Phase wird dann in der Regel als flüssiger Strom aus dem Entspannungsgefäß ausgetragen und in einer zweiten Entspannungsstufe auf einen Druck entspannt, der niedriger als der Druck der ersten Entspannungsstufe ist. Vorzugsweise wird in der zweiten Entspannungsstufe auf einen Druck entspannt, der im Bereich von 0,01 bis 10 bar, vorzugsweise 0,1 bis 5 bar, liegt. Der Druck in der zweiten Entspannungsstufe liegt im Allgemeinen um 2 bis 20 bar, insbesondere um 3 bis 15 bar, niedriger als der Druck in der ersten Entspannungsstufe.

Die aus der ersten Ruhe-/Entspannungsstufe erhaltene erste Flüssigphase wird in der zweiten Entspannungsstufe (Entgasungsstufe) in eine zweite Flüssigphase und eine zweite Gasphase aufgetrennt. Die zweite Flüssigphase enthält die höher als das Hydroformylierungsprodukt siedenden Nebenprodukte, den homogen gelösten Hydroformylierungskatalysator und einen Teil des Hydroformylierungsprodukts. Die zweite Gasphase enthält die nicht umgesetzten Olefine, gesättigte Kohlenwasserstoffe und ebenfalls einen Teil des Hydroformylierungsprodukts.

Die zweite Entspannungsstufe ist in einer bevorzugten Ausführungsform als Kombination des Entspannungsschritts (Flash) mit einem thermischen Abtrennungsschritt ausgeführt. Bei diesem thermischen Abtrennungsschritt kann es sich beispielsweise um eine Destillation handeln. Bevorzugt werden zur Destillation die zweite Flüssigphase und die zweite Gasphase aus dem zweiten Entspannungsschritt im Gegenstrom geführt und so in besonders innigen Kontakt gebracht (Strippen). Der zweite Entspannungsschritt und der thermische Abtrennungsschritt können in getrennten Vorrichtungen oder vorteilhaft in einer einzigen Vorrichtung, z. B. einer so genannten „Flash/Strip-Kolonne“ erfolgen.

Bei Ausgestaltung der zweiten Entspannungsstufe mit separater thermischer Abtrennung kann die aus der ersten Entspannungsstufe ausgetragene erste Flüssigphase zunächst in einem Flashbehälter entspannt werden. Die dabei resultierende zweite

Gasphase wird in den Sumpf oder den unteren Teil einer nachgeschalteten Destillationskolonne geleitet. Die (zweite) Flüssigphase aus dem Flashbehälter wird dieser Destillationskolonne oberhalb der Einspeisung der Gasphase zugeführt. Dazu kann die (zweite) Flüssigphase aus dem Flashbehälter dieser Destillationskolonne z. B. am oder kurz unterhalb des Kopfes zugeführt werden. Dazu kann die zweite Flüssigphase zuvor noch, beispielsweise in einem Wärmetauscher, erwärmt werden. Vorzugsweise wird die zweite Flüssigphase auf eine Temperatur erwärmt, die etwa 10 °C bis 120 °C über der Temperatur der Flüssigphase im Flashbehälter (in der zweiten Entspannungsstufe) liegt. Als Kolonne eignen sich die üblichen, dem Fachmann bekannten Destillationskolonnen, die z. B. mit Füllkörpern, Packungen oder Einbauten für einen intensiven Gas-/Flüssigkeitsaustausch bestückt sind.

Bei der Ausgestaltung der zweiten Entspannungsstufe als „Flash/Strip-Kolonne“ wird die aus der ersten Entspannungsstufe ausgetragene erste Flüssigphase in einen Bereich oberhalb des Sumpfs und unterhalb des Kopfs der Flash/Strip-Kolonne eingespeist und dabei entspannt. Dabei erfolgt die Auftrennung in die zweite Gasphase und die zweite Flüssigphase. Vorzugsweise erfolgt die Einspeisung innerhalb der unteren Hälfte, insbesondere innerhalb des unteren Drittels der Flash/Strip-Kolonne. Am Sumpf der Flash/Strip-Kolonne wird ein flüssiger Strom entnommen und der Kolonne am oder unterhalb des Kopfes wieder zugeführt. Somit wird die herablaufende Flüssigphase der zweiten Gasphase zum Strippen entgegengeführt. Dazu kann die Flüssigphase zuvor noch erwärmt werden. Vorzugsweise wird die aus dem Sumpf abgezogene Flüssigphase auf eine Temperatur erwärmt, die etwa 10 °C bis 120 °C über der Temperatur des Sumpfs liegt. Die eingesetzten Kolonnen weisen im oberen Bereich, insbesondere innerhalb des oberen Drittels, vorzugsweise Einbauten für einen intensiven Gas-/Flüssigkeitsaustausch auf.

Sowohl bei Ausgestaltung der zweiten Entspannungsstufe mit separater thermischer Abtrennung als auch beim Einsatz einer Flash/Strip-Kolonne wird eine den gelösten Hydroformylierungskatalysator und die höher als das Hydroformylierungsprodukt siedenden Nebenprodukte der Hydroformylierung enthaltende dritte flüssige Phase und eine das Hydroformylierungsprodukt, das nicht umgesetzte Olefin und gesättigte Kohlenwasserstoffe enthaltende dritte Gasphase erhalten.

Die dritte flüssige Phase kann, gegebenenfalls nach einer Abtrennung der Hochsieder, um deren Anreicherung zu vermeiden, in die erste Reaktionszone zurückgeführt werden.

Die in der zweiten Entspannungs(strip)stufe erhaltene dritte Gasphase wird einer Auftrennung in eine im Wesentlichen das Hydroformylierungsprodukt enthaltende Fraktion

- und eine im Wesentlichen nicht umgesetzte Olefine und leichtsiedende Komponenten enthaltende Fraktion unterzogen. Dazu kann die dritte Gasphase einer fraktionierten Kondensation unterzogen werden. Die dritte Gasphase kann weiterhin vollständig kondensiert und anschließend einer thermischen Auftrennung unterzogen werden. Das
- 5 Hydroformylierungsprodukt wird einer weiteren Verwertung, wie unten beschrieben, zugeführt. Die nicht umgesetzte Olefine und leichtsiedende Komponenten enthaltende Fraktion kann nach Kondensation als flüssiger Strom teilweise in die zweite Entspannungsstufe eingespeist werden und teilweise aus dem Verfahren ausgeschleust oder vollständig ausgeschleust werden. In einer speziellen Ausführungsform wird diese
- 10 Fraktion einer zusätzlichen Aufarbeitung zur Abtrennung wenigstens eines Teils der enthaltenen inerten Komponenten (gesättigte Kohlenwasserstoffe) unterzogen. Dazu kann die Fraktion beispielsweise einer erneuten fraktionierten Kondensation oder einer vollständigen Kondensation mit anschließender Destillation unterzogen werden.
- 15 Zusammenfassend erfolgt die Aufarbeitung des Austrags aus Schritt Id) vorzugsweise in einem zusätzlichen Schritt le), bei dem man
- le1) den in der Regel flüssigen Austrag aus der zweiten Reaktionszone, der als wesentliche Bestandteile das Hydroformylierungsprodukt, höher als das Hydroformylierungsprodukt siedende Nebenprodukte, den homogen gelösten Hydroformylierungskatalysator, nicht umgesetzte Olefine, gesättigte Kohlenwasserstoffe und nicht umgesetztes Synthesegas enthält, einer Entgasung unterzieht, wobei gegebenenfalls der Druck und/oder die Temperatur gegenüber der Reaktionszone erniedrigt werden, und wobei eine erste im Wesentlichen das nicht umgesetzte Synthesegas enthaltende Gasphase und eine erste im Wesentlichen das
- 20 Hydroformylierungsprodukt, höher als das Hydroformylierungsprodukt siedende Nebenprodukte, den homogen gelösten Hydroformylierungskatalysator, nicht umgesetzte Olefine und gesättigte Kohlenwasserstoffe enthaltende flüssige Phase resultieren,
- 25
- 30 le2) die erste Gasphase einer Verwertung zuführt,
- le3) die erste flüssige Phase einer Entspannung unterzieht, wobei der Druck gegenüber der ersten Entgasung so weit erniedrigt wird, dass eine zweite nicht umgesetzte Olefine, gesättigte Kohlenwasserstoffe und einen Teil des Hydroformylierungsprodukts enthaltende Gasphase und eine zweite die höher als das Hydroformylierungsprodukt siedenden Nebenprodukte, den homogen gelösten Hydroformylierungskatalysator und einen Teil des Hydroformylierungsprodukts enthaltende flüssige Phase resultieren,
- 35
- 40

le4) die zweite Gasphase in den Sumpf oder den unteren Teil einer Kolonne einspeist und die zweite flüssige Phase, gegebenenfalls nach Erwärmung, in flüssiger Form oberhalb der Einspeisung der Gasphase in diese Kolonne einspeist und der Gasphase entgegenführt,

5

le5) am Sumpf der Kolonne eine im Wesentlichen den gelösten Hydroformylierungskatalysator und die höher als das Hydroformylierungsprodukt siedenden Nebenprodukte der Hydroformylierung enthaltende dritte flüssige Phase abzieht und am Kopf der Kolonne eine das Hydroformylierungsprodukt, nicht umgesetzte Olefine und gesättigte Kohlenwasserstoffe enthaltende dritte Gasphase abzieht,

10

le6) die dritte flüssige Phase, gegebenenfalls nach Abtrennung wenigstens eines Teils der höher als das Hydroformylierungsprodukt siedenden Nebenprodukte, in die zweite Reaktionszone zurückführt, und

15

le7) die dritte Gasphase einer Aufarbeitung zum Erhalt einer im Wesentlichen das Hydroformylierungsprodukt enthaltenden Fraktion und einer im Wesentlichen nicht umgesetzte Olefine und gesättigte Kohlenwasserstoffe enthaltenden Fraktion unterzieht.

20

Einen schematischen Überblick über eine wie vorbeschrieben bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Einebeziehung des Schrittes (I) ist in Figur 1 wiedergegeben. Es wird auf die unten stehende Beschreibung der Figuren Bezug genommen.

25

Nachfolgend wird die Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Einbeziehung des Verfahrensschrittes (II) genauer erläutert.

Zur Durchführung des Verfahrens mit dem Verfahrensschritt (II) unterzieht man den olefinhaltigen Zulauf erfindungsgemäß zunächst der Hydroformylierungsstufe, bevor man einen Teil des Austrags daraus, enthaltend lineares C₁-Olefin mit innenständiger Doppelbindungen, dem Isomerisierungsschritt zuführt. Sowohl die Umsetzung in der Hydroformylierungsstufe als auch jene in der Isomerisierungsstufe kann in gleicher Weise, wie zuvor für die Hydroformylierungsstufe bzw. die Isomerisierungsstufe bei Durchführung des Verfahrensschrittes (I) beschrieben, durchgeführt werden, so dass bei der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungsformen mit dem Verfahrensschritt (II) dementsprechend darauf Bezug genommen werden kann.

35

Ein gemeinsamer Aspekt der verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung mit dem Verfahrensschritt (II) besteht darin, dass der Gehalt an Edukten, Produkten und

40

Nebenprodukten in den einzelnen Strömen so aufeinander abgestimmt sein sollte, dass einerseits eine unnötige Anreicherung von Nebenprodukten und/oder nicht umgesetzten Edukten im Reaktionssystem vermieden wird, andererseits aber eine wirtschaftliche Durchführung des Verfahrens gewährleistet ist. In einer bevorzugten Ausführungsform führt man das erfindungsgemäße Verfahren unter Einbeziehung des Verfahrensschrittes (II) daher aus, indem man

10 IIa) den olefinhaltigen Zulauf sowie Kohlenmonoxid und Wasserstoff einer ersten Reaktionszone zuführt und in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators umsetzt;

15 IIb) vom Austrag aus der ersten Reaktionszone den nicht umgesetztes lineares C_i-Olefin mit innenständiger Doppelbindung enthaltenden Strom abtrennt und diesen in zwei Fraktionen auftrennt, von denen mindestens eine nicht umgesetztes lineares C_i-Olefin mit innenständiger Doppelbindung enthält;

20 IIc) die aus Schritt IIb) erhaltene, nicht umgesetztes lineares C_i-Olefin mit innenständiger Doppelbindung enthaltende Fraktion einer zweiten Reaktionszone zuführt und in Gegenwart eines Doppelbindungsisomerisierungskatalysators umsetzt; und

IIId) den Austrag aus der zweiten Reaktionszone in den Schritt IIa) zurückführt.

25 Hinsichtlich der Ausgestaltung der ersten Reaktionszone (Hydroformylierungsstufe) in Schritt IIa) gemäß Verfahrensschritt (II) der Erfindung wird auf die vorstehenden Erläuterungen zu der zweiten Reaktionszone (Hydroformylierungsstufe) gemäß Verfahrensschritt (I) der Erfindung Bezug genommen. Es können insbesondere die dort beschriebenen ein- oder mehrstufigen Ausgestaltungen, Reaktortypen und -anordnungen, Betriebsparameter wie Temperatur, Druck, Durchsatzmengen und Verweilzeiten, sowie

30 Hydroformylierungskatalysatoren und -cokatalysatoren, etc. in gleicher Weise eingesetzt werden.

In Schritt IIb) kann die Abtrennung des nicht umgesetztes lineares C_i-Olefin mit innenständiger Doppelbindung enthaltenden Stroms vom Austrag aus Schritt IIa) in analoger

35 Weise erfolgen, wie zuvor bei der Aufarbeitung des Austrags aus der zweiten Reaktionszone (Hydroformylierungsstufe) gemäß Verfahrensschritt (I) beschrieben. Insbesondere können die dort beschriebenen Schritte der ein- oder mehrstufigen Entgasung bzw. Entspannung sowie der Auftrennung in verschiedene Stoffströme in gleicher Weise durchgeführt werden. Hierbei wird man dementsprechend im Allgemeinen so vorgehen, dass man vom Austrag aus der ersten Reaktionszone nicht umgesetztes Synthe-

40

segas abtrennt, z. B. mittels einer Entgasungsstufe, den Hydroformylierungskatalysator abtrennt, z. B. mittels einer Flash/Strip-Kolonne, sowie die C_{i+1} -Hydroformylierungsprodukte abtrennt, z. B. mittels fraktionierter Kondensation oder vollständiger Kondensation mit anschließender Destillation. Auf diese Weise erhält
5 man den in Schritt IIb) abzutrennenden, nicht umgesetztes lineares C_i -Olefin mit innenständiger Doppelbindung enthaltenden Strom, der seinerseits, ebenfalls in Schritt IIb), in zwei Fraktionen aufgetrennt wird.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform trennt man dementsprechend in Schritt IIb) den nicht umgesetztes lineares C_i -Olefin mit innenständiger Doppelbindung enthaltenden Strom vom Austrag aus Schritt IIa) zusammengefasst ab, indem man

IIb1) den in der Regel flüssigen Austrag aus der ersten Reaktionszone, der als wesentliche Bestandteile das Hydroformylierungsprodukt, höher als das Hydroformylierungsprodukt siedende Nebenprodukte, den homogen gelösten Hydroformylierungskatalysator, nicht umgesetzte Olefine, gesättigte Kohlenwasserstoffe und nicht umgesetztes Synthesegas enthält, einer Entgasung unterzieht, wobei gegebenenfalls der Druck und/oder die Temperatur gegenüber der Reaktionszone erniedrigt werden, und wobei eine erste im Wesentlichen das nicht umgesetzte
15 Synthesegas enthaltende Gasphase und eine erste im Wesentlichen das Hydroformylierungsprodukt, höher als das Hydroformylierungsprodukt siedende Nebenprodukte, den homogen gelösten Hydroformylierungskatalysator, nicht umgesetzte Olefine und gesättigte Kohlenwasserstoffe enthaltende flüssige Phase resultieren,
20

25 IIb2) die erste Gasphase einer Verwertung zuführt,

IIb3) die erste flüssige Phase einer Entspannung unterzieht, wobei der Druck gegenüber der ersten Entgasung so weit erniedrigt wird, dass eine zweite nicht umgesetzte Olefine, gesättigte Kohlenwasserstoffe und einen Teil des Hydroformylierungsprodukts enthaltende Gasphase und eine zweite die höher als das Hydroformylierungsprodukt siedenden Nebenprodukte, den homogen gelösten Hydroformylierungskatalysator und einen Teil des Hydroformylierungsprodukts enthaltende flüssige Phase resultieren,
30

35 IIb4) die zweite Gasphase in den Sumpf oder den unteren Teil einer Kolonne einspeist und die zweite flüssige Phase, gegebenenfalls nach Erwärmung, in flüssiger Form oberhalb der Einspeisung der Gasphase in diese Kolonne einspeist und der Gasphase entgegenführt,
40

- 5 Ilb5) am Sumpf der Kolonne eine im Wesentlichen den gelösten Hydroformylierungskatalysator und die höher als das Hydroformylierungsprodukt siedenden Nebenprodukte der Hydroformylierung enthaltende dritte flüssige Phase abzieht und am Kopf der Kolonne eine das Hydroformylierungsprodukt, nicht umgesetzte Olefine und gesättigte Kohlenwasserstoffe enthaltende dritte Gasphase abzieht,
- 10 Ilb6) die dritte flüssige Phase, gegebenenfalls nach Abtrennung wenigstens eines Teils der höher als das Hydroformylierungsprodukt siedenden Nebenprodukte, in die erste Reaktionszone zurückführt, und
- 15 Ilb7) die dritte Gasphase einer Aufarbeitung unterzieht, bei der man eine im Wesentlichen das Hydroformylierungsprodukt enthaltende Produkt-Phase und den nicht umgesetztes lineares C_i -Olefin mit innenständiger Doppelbindung enthaltenden Strom, der des Weiteren im Wesentlichen nicht umgesetzte lineare C_i -Olefine mit endständiger Doppelbindung und gesättigte Kohlenwasserstoffe enthält, gewinnt.

20 Der bei der in Schritt Ilb) erfolgten Aufarbeitung des Austrags aus Schritt Ila) resultierende nicht umgesetztes lineares C_i -Olefin mit innenständiger Doppelbindung enthaltende Strom enthält im Wesentlichen nicht umgesetzte Olefine und gesättigte Kohlenwasserstoffe. Diesen Strom führt man einer Trennstufe zur Auftrennung in zwei Fraktionen zu, von denen mindestens eine nicht umgesetztes lineares C_i -Olefin mit innenständiger Doppelbindung enthält.

25 In einer Ausführungsform kann die Trennstufe zur Auftrennung in zwei Fraktionen als einfacher Stromteiler ausgestaltet sein, so dass die Zusammensetzung der zwei gewonnenen Fraktionen dieselbe ist. Erfindungsgemäß wird dann eine der beiden in Schritt Ilb) erhaltenen Fraktionen dem Schritt Ilc) zugeführt. Die andere, nicht dem Schritt Ilc) zugeführte Fraktion kann aus dem Verfahren ausgeschleust und z. B. einer thermischen Verwertung zugeführt werden. Üblicherweise liegt die Menge der ausgeschleusten Fraktion im Bereich von 1 bis 75 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 2 bis 50 Gew.-%, und besonders bevorzugt im Bereich von 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des in Schritt Ilb) abgetrennten, nicht umgesetztes lineares C_i -Olefin mit innenständiger Doppelbindung enthaltenden Stroms.

30

35 Somit umfasst eine besonders bevorzugte Ausführungsform zusätzlich den folgenden Schritt Ilb8a), bei dem man

40 Ilb8a) den nicht umgesetztes lineares C_i -Olefin mit innenständiger Doppelbindung enthaltenden Strom, der des Weiteren im Wesentlichen nicht umgesetzte lineare C_i -Olefine mit endständiger Doppelbindung und gesättigte Kohlenwasserstoffe ent-

hält, mittels einer Trennstufe in zwei Fraktionen derselben Zusammensetzung auftrennt, von denen man die eine aus dem Verfahren ausschleust und die andere dem Schritt IIc) zuführt.

- 5 In einer weiteren Ausführungsform kann die Trennstufe in Schritt IIb) zur Auftrennung in zwei Fraktionen so ausgestaltet sein, dass der nicht umgesetztes lineares C₁-Olefin mit innenständiger Doppelbindung enthaltende Strom in eine an Olefinen angereicherte Fraktion und in eine an Olefinen abgereicherte Fraktion aufgetrennt wird. Von den so erhaltenen Fraktionen kann die an Olefinen abgereicherte Fraktion aus dem Verfahren
10 ausgeschleust und z. B. einer thermischen Verwertung zugeführt werden. Die andere, an Olefinen angereicherte Fraktion wird dem Schritt IIc) zugeführt. Eine solche Auftrennung des der Trennstufe zugeführten Stroms in die an Olefin angereicherte und die an Olefin abgereicherte Fraktion kann erfolgen, indem man den der Trennstufe zugeführten Strom in der Trennstufe einer Extraktivdestillation, einem Membrantrennverfahren, einer Trennung durch selektive Absorption oder einer Kombination aus wenigstens
15 zwei dieser Maßnahmen unterzieht.

- Die vorgenannte Auftrennung des nicht umgesetztes lineares C₁-Olefin mit innenständiger Doppelbindung enthaltenden Stroms in eine an Olefinen angereicherte Fraktion und in eine an Olefinen abgereicherte Fraktion in Schritt IIb) kann in einer speziellen
20 Ausführungsform durch eine Extraktivdestillation erfolgen. Solche Extraktivdestillationen sind dem Fachmann bekannt. Im Allgemeinen wird die Extraktivdestillation in einem polaren Lösungsmittel, insbesondere einem organischen polaren Lösungsmittel oder einem Gemisch aus einem derartigen polaren organischen Lösungsmittel mit
25 Wasser durchgeführt. Geeignete polare Lösungsmittel sind beispielsweise die organischen Lösungsmittel Monomethylformamid, Dimethylformamid, Diethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidinon sowie Gemische eines oder mehrerer davon mit Wasser. In bestimmten Fällen, wenn das verwendete Lösungsmittel einen relativ hohen Siedepunkt aufweist, so dass aufgrund der erhöhten Temperaturen im Verlauf
30 der Extraktivdestillation, z. B. bei einer Temperatur von mindestens 130°C, mindestens 140°C oder mindestens 150°C, eine Zersetzung der zu extrahierenden Komponenten auftreten kann, z. B. im Falle von N-Methylpyrrolidinon, wird dem organischen Lösungsmittel vorteilhafterweise Wasser zugesetzt, um den Siedepunkt des Lösungsmittels abzusenken. Weiterhin kann eine Zugabe von Wasser in einigen Fällen bei der
35 Extraktivdestillation eine Verbesserung der Selektivität bewirken. Neben N-Methylpyrrolidinon/Wasser-Gemischen sind weitere Extraktionsmittel vorteilhaft einsetzbar. So beschreibt beispielsweise die CN 1 280 976 den Einsatz von Dimethylformamid in Kombination mit einem weiteren, niedrigsiedenden Lösemittel zur Auftrennung von Butan/Butene-Gemischen. In den vorgenannten Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen lösen sich ethylenisch ungesättigte Verbindungen wie Olefine,
40

z. B. Butene, in der Regel deutlich besser als gesättigte Kohlenwasserstoffe, z. B. Butane. Daher ist es möglich, aus dem lineare C_i-Olefine mit innenständiger Doppelbindung enthaltenden Strom, der in Schritt IIb) abgetrennt wird und der des Weiteren im Wesentlichen lineare C_i-Olefine mit endständiger Doppelbindung sowie gesättigte Kohlenwasserstoffe enthält, selektiv die Olefine weitgehend auszuwaschen. Beispielsweise können so aus einem Butane/Butene-Gemisch selektiv die Butene weitgehend ausgewaschen werden.

Vorzugsweise führt man die Extraktivdestillation durch, indem man in einer ersten Kolonne (Wäscher) selektiv die Olefine, z. B. Butene, auswäscht. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe, z. B. Butane, werden hierbei über den Kopf der Kolonne abgezogen. Der mit Olefinen beladene Lösungsmittelstrom kann anschließend in einer zweiten Kolonne (Stripper) entgast werden. Am Kopf des Strippers wird die Butene-Fraktion entnommen. Derartige Verfahren, z. B. zur Auftrennung von Butan/Butene-Gemischen, werden beispielsweise in der US 5,242,550 und US 5,288,370 beschrieben.

Die vorgenannte Auftrennung des nicht umgesetztes lineares C_i-Olefin mit innenständiger Doppelbindung enthaltenden Stroms in eine an Olefinen angereicherte Fraktion und in eine an Olefinen abgereicherte Fraktion in Schritt IIb) kann in einer weiteren speziellen Ausführungsform durch ein Membrantrennverfahren erfolgen. Solche Membrantrennverfahren unter Verwendung von Membranen, die Olefine von gesättigten Kohlenwasserstoffen (Paraffinen) trennen, sind dem Fachmann bekannt. Solche Membranen trennen das Olefin/Paraffin-Gemisch in eine an Olefinen angereicherte Fraktion, die durch die Membran permeiert, d. h. die Membran durchdringt, und eine an Olefinen abgereicherte Fraktion, die nicht durch die Membran permeieren kann. Die erstere, durch die Membran permeierende Fraktion wird als Permeat bezeichnet, die letztere, von der Membran zurückgehaltene Fraktion als Retentat. Es können verschiedene Arten von Membranen verwendet werden.

Hierzu gehören z. B. sogenannte "facilitated transport"-Membranen, deren Selektivität mittels einer selektiven n-Komplexierung des Olefins durch ein geeignetes, in die Membran eingebautes Metallion wie beispielsweise Ag⁺ oder Cu⁺ bewirkt wird. Aufgrund eines Konzentrationsgradienten findet hierbei eine Diffusion des Olefins durch die Membran statt (siehe z. B. Chem. Ing. Tech. 2001, 73, 297), wobei das Olefin sich entweder, sofern die genannten Metallionen innerhalb der Membran frei beweglich sind, in π -Komplex-gebundener Form oder, wenn die genannten Metallionen innerhalb der Membran nicht frei beweglich sind, in einem "hopping"-Mechanismus von einem Metallion zu einem benachbarten Metallion bewegen kann. Die genannten Metallionen können z. B. als Gegenionen zu an ein Polymer gebundenen anionischen Zentren (z.

- B. Sulfonat- oder Carboxylatgruppen) vorliegen, z. B. in einer Ag^+ -beladenen Nafion[®]-Membran, oder auch als Kationen eines in einem geeigneten Lösungsmittel, z. B. Wasser, gelösten Salzes (z. B. Nitrat). Im letzteren Fall befindet sich die genannte Salzlösung in den Poren einer geeigneten, vorzugsweise hydrophilen Membran
- 5 und/oder im Zwischenraum zwischen zwei Membranen (oder Membransystemen), von denen sich bei der einen auf der der genannten Lösung abgewandten Seite das Retentat und bei der anderen das Permeat befindet. Bei der letztgenannten Variante kann vorteilhaft ein kontinuierlicher oder zeitweiser Austausch der Lösung erfolgen.
- 10 Eine weitere Art geeigneter Membranen sind solche, bei denen die Trennung auf einer bevorzugten Adsorption und Oberflächendiffusion des Olefins in Mikroporen beruht. Diese Membranen können aus organischen oder vorteilhaft aus anorganischen Materialien bestehen. Insbesondere geeignete Materialien sind z. B. mikroporöser Kohlenstoff, der durch thermische Behandlung von polymeren Materialien wie z. B. Polypropylen oder Polyimiden hergestellt werden kann, und keramische Materialien mit Mikroporen wie z. B. Zeolithe.
- 15 Eine weitere Art geeigneter Membranen sind solche, die aus einem oder mehreren polaren Polymeren bestehen, wobei die Trennung dadurch bewirkt wird, dass die zu trennenden Olefine und Paraffine Unterschiede in der Löslichkeit und/oder im Diffusionskoeffizienten im Polymer aufweisen. Geeignete Polymere sind z. B. Polyimide, Polyetherimide, Polyamide, Polyamidoimide, Polysulfone, Polyethersulfone, Polyetherketone, Polydialkylsiloxane sowie Mischungen, Copolymere oder Block-Copolymere davon. Als vorteilhaft haben sich Polymere erwiesen, bei denen eine ionische oder kovalente Quervernetzung der Polymerketten durchgeführt wurde.
- 20 Die Membranen können als integralasymmetrische oder als Komposit-Membranen ausgeführt sein, bei denen die eigentliche die Trennung bewirkende Trennschicht, auf einem oder mehreren meso- und/oder makroporösen Träger(n) aufgebracht ist. Die vorgenannte Trennschicht weist im Allgemeinen eine Dicke von 0,01 bis 100 μm und bevorzugt 0,1 bis 20 μm auf. Der/Die meso- und/oder makroporösen Träger besteht/bestehen aus einem oder mehreren organischen, insbesondere polymeren Material(ien), z. B. Kohlenstoff, und/oder anorganischen Material(ien), insbesondere Keramik oder Metall.
- 30 Die Membranen können z. B. in Form von Flach-, Kissen-, Kapillar-, Monokanalrohr- oder Mehrkanalrohrelementen zum Einsatz kommen, die dem Fachmann an sich auch aus anderen Membrantrennverfahren wie der Ultrafiltration oder Umkehrosmose bekannt sind (siehe z. B. R. Rautenbach, Membranverfahren, Grundlagen der Modul- und
- 35

Anlagenauslegung, Springer-Verlag, 1997). Bei Membranelementen mit Rohrgeometrie befindet sich die Trennschicht vorzugsweise auf der Innen- oder Außenseite des Rohres.

- 5 Die Membranen sind im Allgemeinen umgeben von einem oder mehreren Gehäusen aus polymerem, metallischem oder keramischem Material, wobei die Verbindung zwischen Gehäuse und Membran durch ein abdichtendes Polymer (z. B. Elastomer) oder anorganisches Material gebildet wird.
- 10 Das Membrantrennverfahren kann in einem oder mehreren Membranapparaten durchgeführt werden. Im Fall mehrerer Membranapparate kann der zugeführte Strom die einzelnen Membranapparate hintereinander und/oder parallel durchströmen. Der Aufbau des zur Durchführung der vorbeschriebenen Membrantrennverfahren erforderlichen Drucks kann z. B. durch Verdichten eines gasförmig zugeführten Stroms mittels dem Fachmann an sich bekannter Verdichter oder durch Fördern eines flüssig zugeführten Stroms mittels dem Fachmann an sich bekannter Pumpen. Vorzugsweise stellt man den zugeführten Strom auf einen Druck im Bereich von 1 bis 200 bar, besonders bevorzugt im Bereich von 2 bis 50 bar, und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 4 bis 35 bar ein. Bevorzugte Permeatdrücke liegen im Bereich von 0,01 bis 100 bar, besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 50 bar, und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 1 bis 20 bar, wobei der Permeatdruck immer niedriger als der Druck des zugeführten Stroms sein muss. Die Einstellung der gewünschten Temperatur kann mittels dem Fachmann an sich bekannter Apparate vor Zuführung zu dem eingesetzten Membranapparat erfolgen, wobei der den temperierenden Apparat verlassende und in den Membranapparat eintretende Strom flüssig, gasförmig oder zweiphasig gasförmig/flüssig sein kann. Ist der in den Membranapparat eintretende Strom flüssig, so ist der Sonderfall einer sogenannten Pervaporation gegeben. Vorzugsweise stellt man für das Membrantrennverfahren eine Temperatur im Bereich von -50 bis 200 °C, besonders bevorzugt im Bereich von 0 bis 120 °C, und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 20 bis 80 °C ein.

- Das Membrantrennverfahren kann zum einen einstufig ausgeführt sein, d. h. das Permeat aus einem Membranapparat oder die vereinigten Permeate aus mehreren vom zugeführten Strom hintereinander und/oder parallel durchströmten Membranapparaten bildet ohne weitere Behandlung die an Olefin, z. B. Butenen, angereicherte Fraktion und der nicht permeierte Anteil (Retentat) bildet ohne weitere Behandlung die an Olefinen abgereicherte Fraktion. Letztere besteht im Wesentlichen aus gesättigten Kohlenwasserstoffen. Es versteht sich für den Fachmann, dass Permeat und Retentat hierbei hinsichtlich ihrer Zusammensetzung auch vertauscht sein können. Das Membranverfahren kann des Weiteren auch zwei- oder mehrstufig ausgeführt sein, wobei jeweils

das Permeat aus einer vorhergehenden Stufe als Zulauf für die jeweils folgende Stufe verwendet wird und das Retentat aus dieser (folgenden) Stufe dem Zulauf in die erstgenannte (vorhergehende) Stufe zugemischt wird. Derartige Anordnungen sind an sich bekannt und z. B. in Sep. Sci. Technol. 1996, 31, 729 beschrieben.

5

Die Trennung der Olefine von den Paraffinen kann in noch einer weiteren speziellen Ausführungsform auch durch selektive Absorption der Olefine in einer π -Komplexe bildenden, Metallionen, z. B. Ag^+ , Cu^+ , enthaltenden Lösung mit nachfolgender Desorption der Olefine erfolgen, wie z. B. in Eldridge, Ind. Eng. Chem. Res. 1993, 32, 2208

10

beschrieben.

Bei der vorbeschriebenen Auftrennung des nicht umgesetztes lineares C_i -Olefin mit innenständiger Doppelbindung enthaltenden Stroms resultiert vorzugsweise eine an Olefinen angereicherte Fraktion und eine an Olefinen abgereicherte Fraktion. Letztere besteht im Wesentlichen aus gesättigten Kohlenwasserstoffen. Beispielsweise lässt sich auf diese Weise ein Butane/Butene-Gemisch in eine Fraktion, die im Wesentlichen aus 2-Butenen besteht, und in eine Fraktion, die im Wesentlichen aus n-Butan und Isobutan besteht, auftrennen.

15

20 Somit umfasst eine weitere besonders bevorzugte Ausführungsform zusätzlich den folgenden Schritt IIb8b), bei dem man

IIb8b) den nicht umgesetztes lineares C_i -Olefin mit innenständiger Doppelbindung enthaltenden Strom, der des Weiteren im Wesentlichen nicht umgesetzte lineare C_i -Olefine mit endständiger Doppelbindung und gesättigte Kohlenwasserstoffe enthält, in eine an Olefinen angereicherte Fraktion und in eine an Olefinen abgereicherte Fraktion auftrennt, von denen die an Olefinen angereicherte Fraktion dem Schritt IIc) zugeführt wird, indem man diesen Strom einer Extraktivdestillation, einem Membrantrennverfahren, einer Trennung durch selektive Absorption oder

25

30

Der zusätzliche Schritt IIb8b) wird bevorzugt anstelle des oben stehenden Schritts IIb8a) durchgeführt. Es versteht sich jedoch für den Fachmann, dass es auch möglich ist, die aus dem Schritt IIb8a) entnommene Fraktion, die dem Schritt IIc) zugeführt werden soll, vor Zuführung in den Schritt IIc) einer Auftrennung gemäß Schritt IIb8b) zu unterziehen. Die nicht dem Schritt IIc) zugeführte Fraktion kann aus dem Verfahren ausgeschleust und z. B. einer thermischen Verwertung zugeführt werden. Die dem Schritt IIc) zugeführte, an Olefinen angereicherte Fraktion weist üblicherweise einen Gehalt an linearem C_i -Olefin mit innenständiger Doppelbindung von wenigstens 25

35

Gew.-%, insbesondere wenigstens 50 Gew.-%, und speziell wenigstens 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der an Olefinen angereicherten Fraktion, auf. Im Übrigen besteht sie im Wesentlichen aus geringen Anteilen, z. B. im Bereich von jeweils 0,1 bis 25 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 0,2 bis 15 Gew.-% gesättigter Kohlenwasserstoffe und/oder linearem C_i-Olefin mit endständiger Doppelbindung, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der an Olefinen angereicherten Fraktion. Weitere Bestandteile, z. B. mehrfach ungesättigte Verbindungen wie Butadiene und Alkine, können gegebenenfalls zu insgesamt höchstens 5 Gew.-% und insbesondere höchstens 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der an Olefinen angereicherten Fraktion, enthalten sein.

Die aus dem Schritt IIb) erhaltene und dem Schritt IIc) zugeführte, nicht umgesetztes lineares C_i-Olefin mit innenständiger Doppelbindung enthaltende Fraktion ist entsprechend der vorbeschriebenen Ausführungsformen entweder an Olefin angereichert (insbesondere gemäß den Schritten IIb1) bis IIb7) und Schritt IIb8b)) oder weist einen Gehalt an Olefinen auf, welcher dem Gehalt an Olefinen in dem in Schritt IIb) abgetrennten, nicht umgesetztes lineares C_i-Olefin mit innenständiger Doppelbindung enthaltenden Strom entspricht (insbesondere gemäß den Schritten IIb1) bis IIb7) und Schritt IIb8a)). Die dem Schritt IIc) zugeführte Fraktion wird erfindungsgemäß einer zweiten Reaktionszone (Doppelbindungsisomerisierung) zugeführt. In der zweiten Reaktionszone setzt man die zugeführte Fraktion in Gegenwart eines Doppelbindungsisomerisierungskatalysators um. Hinsichtlich der Ausgestaltung der zweiten Reaktionszone (Doppelbindungsisomerisierungsstufe) in Schritt IIc) gemäß Verfahrensschritt (II) der Erfindung wird auf die vorstehenden Erläuterungen zu der ersten Reaktionszone (Doppelbindungsisomerisierungsstufe) gemäß Verfahrensschritt (I) der Erfindung Bezug genommen. Es können insbesondere die dort beschriebenen Reaktortypen und -systeme, Betriebsparameter wie Temperatur, Druck, Durchsatzmengen und Verweilzeiten, sowie Isomerisierungskatalysatoren, etc. in gleicher Weise eingesetzt werden.

Den Austrag aus der zweiten Reaktionszone führt man gemäß Schritt IId) in den Schritt IIa) zurück. Hierfür kann es vorteilhaft sein, den Austrag aus der zweiten Reaktionszone vor Einsatz im Schritt IIa) einer selektiven Hydrierung, wie zuvor beschrieben, zur Verringerung des Gehalts an mehrfach ungesättigten Verbindungen zu unterziehen. Falls auch der olefinhaltige Zulauf vor Zuführung in den Schritt IIa) bzw. vor Einspeisung in die erste Reaktionszone einer solchen selektiven Hydrierung unterzogen wird, kann der Austrag aus der zweiten Reaktionszone vor Zuführung zu der selektiven Hydrierung zweckmäßigerweise mit dem olefinhaltigen Zulauf vereinigt werden.

Durch die vorstehend beschriebenen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens (Verfahrensschritte (I) und (II)) erhält man einen Strom, der im Wesentlichen

- das Hydroformylierungsprodukt enthält. Das Hydroformylierungsprodukt umfasst insbesondere die C_{i+1} -Hydroformylierungsprodukte, d. h. vorzugsweise lineare Aldehyde mit $i+1$ Kohlenstoffatomen. Dieses Hydroformylierungsprodukt kann einer weiteren Auf- bzw. Verarbeitung zugeführt werden. Insbesondere können die erhaltenen Produktströme sofort für die weitere Umsetzung, z. B. zur Herstellung von Propylheptanol, eingesetzt werden. Sie können gewünschtenfalls auch einer weiteren Aufarbeitung nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren, wie z. B. durch Destillation, unterzogen und dann weiterverarbeitet werden.
- 10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von 2-Propylheptanol, bei dem man
- 15 i) Buten oder ein Buten enthaltendes C_4 -Kohlenwasserstoffgemisch einer Hydroformylierung nach dem zuvor beschriebenen Verfahren unterzieht, wobei man ein n-Valeraldehyd enthaltendes Hydroformylierungsprodukt erhält;
 - ii) gegebenenfalls das Hydroformylierungsprodukt einer Auftrennung unter Erhalt einer an n-Valeraldehyd angereicherten Fraktion unterzieht;
 - 20 iii) das in Schritt i) erhaltene Hydroformylierungsprodukt oder die in Schritt ii) erhaltene an n-Valeraldehyd angereicherte Fraktion einer Aldolkondensation unterzieht;
 - iv) die Produkte der Aldolkondensation mit Wasserstoff katalytisch zu Alkoholen hydriert; und
 - 25 v) gegebenenfalls die Hydrierprodukte einer Auftrennung unter Erhalt einer an 2-Propylheptanol angereicherten Fraktion unterzieht.
- 30 Im Folgenden werden die Schritte i) bis v) näher erläutert.
- i) Hydroformylierung
- Als Einsatzmaterial für die Hydroformylierung eignet sich insbesondere Gemische von
- 35 1-Buten mit 2-Buten und technisch erhältliche C_4 -Kohlenwasserstoffströme, die 1-Buten und/oder 2-Buten enthalten. Vorzugsweise eignen sich die zuvor beschriebenen C_4 -Schnitte, auf die hier Bezug genommen wird.
- Vorzugsweise wird in Schritt i) als Hydroformylierungskatalysator ein Rhodium/Triphenylphosphin-Katalysator oder ein Hydroformylierungskatalysator eingesetzt,
- 40

der wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe mit wenigstens einem Liganden der allgemeinen Formel II umfasst. Bezüglich geeigneter und bevorzugter Liganden der Formel II wird auf die vorherigen Ausführungen Bezug genommen.

- 5 Bezüglich geeigneter und bevorzugter Hydroformylierungskatalysatoren, Aktivierungsmittel, Lösungsmittel, Reaktionsbedingungen und Reaktoren für die Hydroformylierung in Schritt i) wird auf die vorherigen allgemeinen Ausführungen zur Hydroformylierung in vollem Umfang Bezug genommen.

10 ii) Auftrennung

- Nach einer geeigneten Verfahrensvariante werden die in Schritt i) erhaltenen produktangereicherten Ströme einer weiteren Auftrennung zum Erhalt einer an n-Valeraldehyd angereicherten Fraktion unterzogen. Die Auftrennung des Hydroformylierungsprodukts
- 15 in eine n-Valeraldehyd angereicherte Fraktion und eine n-Valeraldehyd abgereicherte Fraktion erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren. Bevorzugt ist die Destillation unter Einsatz bekannter Trennapparaturen, wie Destillationskolonnen, z. B. Bodenkolonnen, die gewünschtenfalls mit Glocken, Siebplatten, Siebböden, Ventilen etc. ausgerüstet sein können, Verdampfer, wie Dünnschichtverdampfer, Fallfilmverdampfer, Wischblattverdampfer etc..
- 20

iii) Aldolkondensation

- Zwei Moleküle C₅-Aldehyd können zu α,β -ungesättigten C₁₀-Aldehyden kondensiert
- 25 werden. Die Aldolkondensation erfolgt auf an sich bekannte Weise z. B. durch Einwirkung einer wässrigen Base, wie Natronlauge oder Kalilauge. Alternativ kann auch ein heterogener basischer Katalysator, wie Magnesium- und/oder Aluminiumoxid, verwendet werden (vgl. z. B. die EP-A 792 862). Dabei resultiert bei der Kondensation von zwei Molekülen n-Valeraldehyd 2-Propyl-2-heptenal. Sofern das in Schritt i) bzw. nach
- 30 der Auftrennung in Schritt ii) erhaltene Hydroformylierungsprodukt noch weitere C₅-Aldehyde, wie 2-Methylbutanal und gegebenenfalls 2,2-Dimethylpropanal bzw. 3-Methylbutanal oder Spuren anderer Aldehyde aufweist, so reagieren diese ebenfalls in einer Aldolkondensation, wobei dann die Kondensationsprodukte aller möglichen Aldehydkombinationen resultieren, beispielsweise 2-Propyl-4-methyl-2-hexenal. Ein Anteil
- 35 dieser Kondensationsprodukte, z. B. von bis zu 30 Gew.-%, steht einer vorteilhaften Weiterverarbeitung zu als Weichmacheralkoholen geeigneten 2-Propylheptanolhaltigen C₁₀-Alkoholgemischen nicht entgegen.

iv) Hydrierung

Die Produkte der Aldolkondensation können mit Wasserstoff katalytisch zu C₁₀-Alkoholen, wie insbesondere 2-Propylheptanol, hydriert werden.

5

Für die Hydrierung der C₁₀-Aldehyde zu den C₁₀-Alkoholen sind prinzipiell auch die Katalysatoren der Hydroformylierung zumeist bei höherer Temperatur geeignet; im Allgemeinen werden jedoch selektivere Hydrierkatalysatoren vorgezogen, die in einer separaten Hydrierstufe eingesetzt werden. Geeignete Hydrierkatalysatoren sind im Allgemeinen Übergangsmetalle, wie z. B. Cr, Mo, W, Fe, Rh, Co, Ni, Pd, Pt, Ru usw. oder deren Mischungen, die zur Erhöhung der Aktivität und Stabilität auf Trägern, wie z. B. Aktivkohle, Aluminiumoxid, Kieselgur usw. aufgebracht werden können. Zur Erhöhung der katalytischen Aktivität können Fe, Co und bevorzugt Ni, auch in Form der Raney-Katalysatoren, als Metallschwamm mit einer sehr großen Oberfläche verwendet werden. Die Hydrierung der C₁₀-Aldehyde erfolgt in Abhängigkeit von der Aktivität des Katalysators, vorzugsweise bei erhöhten Temperaturen und erhöhtem Druck. Vorzugsweise liegt die Hydriertemperatur bei etwa 80 bis 250 °C, bevorzugt liegt der Druck bei etwa 50 bis 350 bar.

Das rohe Hydrierungsprodukt kann nach üblichen Verfahren, z. B. durch Destillation, zu den C₁₀-Alkoholen aufgearbeitet werden.

v) Auftrennung

Gewünschtenfalls können die Hydrierprodukte einer weiteren Auftrennung unter Erhalt einer an 2-Propylheptanol angereicherten Fraktion und einer an 2-Propylheptanol abgereicherten Fraktion unterzogen werden. Diese Auftrennung kann nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren, wie z. B. durch Destillation, erfolgen. Das erhaltene 2-Propylheptanol kann nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren zu Weichmachern weiterverarbeitet werden.

30

Beschreibung der Figuren

Figur 1 stellt eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens mit dem Verfahrensschritt (I) schematisch dar. Der olefinhaltige Zulauf 1 wird einer Destillationskolonne 2 zugeführt. Im unteren Teil der Destillationskolonne 2 entnimmt man einen an linearem C_i-Olefin mit innenständiger Doppelbindung angereicherten Strom 3, den man einer ersten Reaktionszone 4 (Doppelbindungsisomerisierung) zuführt. In der ersten Reaktionszone 4 setzt man den Strom 3 in Gegenwart eines Doppelbindungsisomerisierungskatalysators um, wobei mindestens ein Teil der linearen C_i-Olefine mit

35

40

innenständiger Doppelbindung zu linearen C_i -Olefinen mit endständiger Doppelbindung umgesetzt wird. Den Austrag 5 aus der ersten Reaktionszone 4 führt man an einer Stelle der Destillationskolonne 2, die sich oberhalb der Entnahmestelle des Stroms 3 befindet, in die Destillationskolonne 2 zurück. Am Sumpf der Destillationskolonne 2 entnimmt man einen an linearem C_i -Olefin mit innenständiger Doppelbindung angereicherten Strom 7, den man aus dem Verfahren ausschleust. Im oberen Teil der Destillationskolonne 2 entnimmt man einen an linearem C_i -Olefin mit endständiger Doppelbindung angereicherten Strom 6, den man der selektiven Hydrierungsstufe 8 zuführt. In der Hydrierungsstufe 8 werden im Strom 6 enthaltene mehrfach ungesättigte Verbindungen selektiv zu einfach ethylenisch ungesättigten Olefinen hydriert. Den Austrag 9 aus der Hydrierungsstufe 8 führt man zusammen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff, beides über Strom 10 eingespeist, sowie mit dem Austrag 12 aus der Trennstufe 17, welcher rückgewonnenen Hydroformylierungskatalysator enthält, einer zweiten Reaktionszone 11 (Hydroformylierung) zu. In der zweiten Reaktionszone 11 setzt man die vereinigten Ströme 9, 10 und 12 in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators um. Der die Hydroformylierungsprodukte enthaltende Austrag 13 aus der zweiten Reaktionszone 11 wird in der Trennstufe 14 entgast. Das Abgas aus der Trennstufe 14 wird als Strom 15 abgeführt. Den entgasten Austrag 16 aus der Trennstufe 14 führt man zusammen mit dem Strom 23 aus der Trennstufe 19, welcher im Wesentlichen aus C_i -Kohlenwasserstoffen besteht, der Trennstufe 17 zu. In der Trennstufe 17 erfolgt eine Rückgewinnung des Hydroformylierungskatalysators. Der so zurückgewonnene Hydroformylierungskatalysator wird über den Strom 12 zurück in die zweite Reaktionszone 11 geführt. Der Austrag 18 aus der Trennstufe 17 enthält im Wesentlichen C_i -Kohlenwasserstoffe, C_{i+1} -Hydroformylierungsprodukte und gegebenenfalls höher siedende Verbindungen. Den Austrag 18 führt man der Trennstufe 19 zu, in der die C_{i+1} -Hydroformylierungsprodukte und gegebenenfalls die höher siedenden Verbindungen abgetrennt und als Strom 20 abgeführt werden. Die C_i -Kohlenwasserstoffe werden als Strom 21 aus der Trennstufe 19 ausgetragen und teilweise über Strom 22 abgeführt sowie teilweise über Strom 23 in die Trennstufe 17 zurückgeführt.

Figur 2 stellt eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens mit dem Verfahrensschritt (II) schematisch dar. Der olefinhaltige Zulauf 2 wird zusammen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff, beides eingespeist über Strom 3, sowie mit dem Austrag 6 aus der Trennstufe 5, welcher rückgewonnenen Hydroformylierungskatalysator enthält, einer ersten Reaktionszone 1 (Hydroformylierungsstufe) zugeführt. Darüber hinaus wird der ersten Reaktionszone 1 der Austrag 15 aus der zweiten Reaktionszone 14 (Doppelbindungsisomerisierung), welcher an linearem C_i -Olefin mit endständiger Doppelbindung angereichert ist, zugeführt. In der ersten Reaktionszone 1 setzt man die Ströme 2, 3, 6 und 15 in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators um. Der Austrag 4 aus der ersten Reaktionszone enthält im Wesentlichen C_{i+1} -

Hydroformylierungsprodukte, gegebenenfalls höher als das Hydroformylierungsprodukt siedende Verbindungen, den homogen gelösten Hydroformylierungskatalysator, nicht umgesetzte C_1 -Olefine, gesättigte C_1 -Kohlenwasserstoffe und nicht umgesetztes Synthesegas. Den Austrag 4 führt man der Trennstufe 5 zu, wobei man zweckmäßigerweise zuvor eine Entgasungsstufe zur Abtrennung des im Austrag 4 enthaltenen Synthesegases vorsieht (hier nicht dargestellt). In der Trennstufe 5 erfolgt eine Rückgewinnung des Hydroformylierungskatalysators, vorteilhafterweise z. B. mittels einer Flash/Strip-Kolonne. Der so zurückgewonnene Hydroformylierungskatalysator wird über den Strom 6 zurück in die erste Reaktionszone 1 geführt, wobei man gegebenenfalls zusätzlich eine teilweise Abtrennung von Nebenprodukten aus dem Strom 6 vorsehen kann (hier nicht dargestellt). Der Austrag 7 aus der Trennstufe 5 enthält im Wesentlichen C_{i+1} -Hydroformylierungsprodukte, gesättigte C_1 -Kohlenwasserstoffe, nicht umgesetzte C_1 -Olefine, und gegebenenfalls höher als das Hydroformylierungsprodukt siedende Verbindungen. Den Austrag 7 führt man der Trennstufe 8 zu, in der die C_{i+1} -Hydroformylierungsprodukte und gegebenenfalls die höher siedenden Verbindungen abgetrennt und als Strom 9 abgeführt werden. Den im Wesentlichen aus nicht umgesetzten Olefinen und gesättigten Kohlenwasserstoffen bestehenden Austrag 10 aus der Trennstufe 8 führt man der Trennstufe 11 zu, in welcher der Strom 10 in zwei Fraktionen 12 und 13 aufgetrennt wird. Die Trennstufe 11 kann hier als einfacher Stromteiler ausgestaltet sein, so dass die Zusammensetzung der Fraktionen 12 und 13 dieselbe ist und lediglich ein Teil des zugeführten Stroms 10 als Strom 12 aus dem Verfahren ausgeschleust wird. Alternativ kann die Trennstufe 11 hier so ausgestaltet sein, dass der zugeführte Strom 10 aufgetrennt wird in eine an Olefinen angereicherte Fraktion 13, die der zweiten Reaktionszone 14 (Doppelbindungsisomerisierung) zugeführt wird, und in eine an Olefinen abgereicherte Fraktion 12, die ausgeschleust wird. Eine solche Auftrennung des zugeführten Stroms 10 in die an Olefin angereicherte Fraktion 13 und die an Olefin abgereicherte Fraktion 12 kann erfolgen, indem man den Strom 10 in der Trennstufe 11 einer Extraktivdestillation, einem Membrantrennverfahren, einer Trennung durch selektive Absorption oder einer Kombination aus wenigstens zwei dieser Maßnahmen unterzieht. Die der Trennstufe 11 entnommene Fraktion 13 führt man der zweiten Reaktionszone 14 zu. In der zweiten Reaktionszone 14 setzt man die Fraktion 13 in Gegenwart eines Doppelbindungsisomerisierungskatalysators um. Den Austrag 15 aus der zweiten Reaktionszone 14, der an linearem C_1 -Olefin mit endständiger Doppelbindung angereichert ist, führt man in die erste Reaktionszone 1 zurück.

35

Figur 3 stellt eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens mit dem Verfahrensschritt (I) schematisch dar, die in Beispiel 1 ausführlich erläutert wird. Bezüglich der in Fig. 3 dargestellten Einzelheiten wird daher auf Beispiel 1 verwiesen.

Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

5

Sofern nicht anders angegeben, handelt es sich bei Prozentangaben um Gewichtsprozent (Gew.-%).

Beispiel 1: Ausführung mit dem Verfahrensschritt (I)

10

Bezüglich der Verfahrensführung wird Bezug genommen auf die Fig. 3. Es wurde eine Simulation mit der Software CHEMASIM (siehe <http://chemasim.itt.uni-stuttgart.de>) durchgeführt, wobei folgende Annahmen verwendet wurden:

15

- Geschwindigkeitskonstante der Hydroformylierung: $k_{HF} = 4,1 \text{ h}^{-1}$

- Geschwindigkeitskonstante der Hydrierung: $k_H = 0,23 \text{ h}^{-1}$

20

- Die Gleichgewichtsreaktion 2-Buten $\leftrightarrow$ 1-Buten wurde über den Gleichgewichtsumsatz beschrieben.

Eine vollständige Quantifizierung der angegebenen einzelnen Stoffströme findet sich in der unten stehenden Tabelle 1.

25

14 t/h eines Raffinat-II-Stroms 1 (41,5 % 1-Buten; 41,5 % 2-Buten; außerdem enthaltend Isobuten, Isobutan und n-Butan) werden der Destillationskolonne A zugeführt. Im Abtriebsteil der Destillationskolonne A entnimmt man einen Strom 2 (enthaltend 4 % 1-Buten; 60 % 2-Buten), den man dem Reaktor B zuführt. Im Reaktor B stellt man bei einer Temperatur von 250°C in Gegenwart eines Doppelbindungsisomerisierungskatalysators das Gleichgewicht zwischen 1-Buten und 2-Buten ein. Den Austrag 3 aus dem Reaktor B (enthaltend 10 % 1-Buten) führt man oberhalb der Entnahmestelle des Stroms 3 in die Destillationskolonne A zurück. Am Kopf der Destillationskolonne A entnimmt man einen Strom 4 (enthaltend 78 % 1-Buten und 4 % 2-Buten; Umsatz an 2-Buten 90 %, bezogen auf den eingesetzten Raffinat-II-Strom). Am Sumpf der Destillationskolonne A entnimmt man einen Strom 5 (7 kg/h), den man mit dem Strom 4 zu dem Strom 6 vereinigt.

30

35

Den Strom 6 führt man der Hydrierungsstufe C zu. In der Hydrierungsstufe C werden 5 % des im Strom 6 enthaltenen 1-Butens zu 2-Buten isomerisiert.

- Den Austrag 7 aus der Hydrierungsstufe C (enthaltend 73 % 1-Buten) führt man zusammen mit dem Synthesegasstrom 8 sowie mit dem Katalysatorrücklaufstrom 17 aus der Trennstufe G dem ersten Hydroformylierungsreaktor D (Volumen $V = 140 \text{ m}^3$) zu.
- 5 Den Austrag 9 aus dem ersten Hydroformylierungsreaktor D (teils flüssig 9a, teils gasförmig 9b) führt man zusammen mit zusätzlichem Synthesegas 10 in den zweiten Hydroformylierungsreaktor E. Der Reaktor E ist intern dreifach kaskadiert ($V = 3 \times \text{je } 20 \text{ m}^3$).
- 10 Der Austrag 11 aus dem zweiten Hydroformylierungsreaktor E (teils flüssig 11a, teils gasförmig 11b) wird im Druckabscheider F aufgetrennt. Den Abgasstrom 12 aus dem Druckabscheider F führt man einem Kühler zu, um im Abgasstrom 12 enthaltene C_4 -Kohlenwasserstoffe auszukondensieren. Der hierbei verbleibende Abgasstrom 13 wird einer Verbrennung zugeführt. Der auskondensierte Strom 14 führt man in den Druck-
- 15 abscheider F zurück.
- Den entgasten Austrag 15 aus dem Druckabscheider F führt man in den unteren Teil des Flashers/Strippers G. Um eine ausreichende Strippwirkung zu erzielen, gibt man dem Austrag 15 vor Zufuhr in den Flasher/Stripper G über den Strom 20, der aus der
- 20 Kohlenwasserstoffrückgewinnungsstufe H stammt und auf eine Temperatur von 90°C aufgeheizt wird, 8 t/h C_4 -Kohlenwasserstoffe bei. Im Stripperteil des Flashers/Strippers G werden C_4 -Kohlenwasserstoffe und C_5 -Hydroformylierungsprodukte vom Katalysatorhaltigen Sumpf getrennt. Den am Sumpf des Flashers/Strippers G entnommenen Strom 12 führt man zurück in den ersten Hydroformylierungsreaktor D.
- 25 Den C_4 -Kohlenwasserstoffe und C_5 -Hydroformylierungsprodukte enthaltenden Austrag 16 führt man der Kohlenwasserstoffrückgewinnungsstufe H zu, wo der Austrag 16 destillativ aufgetrennt wird. Am Sumpf der Destillationskolonne H werden die C_5 -Hydroformylierungsprodukte entnommen und als Strom 18 (15 t/h) abgeführt. Ein Teil
- 30 der am Kopf der Destillationskolonne H anfallenden C_4 -Kohlenwasserstoffe wird über Strom 19 (4 t/h) ausgeschleust. Der verbleibende Teil der am Kopf der Destillationskolonne H anfallenden C_4 -Kohlenwasserstoffe wird auf 90°C aufgeheizt und über Strom 20 (8 t/h), zusammen mit dem Strom 15, in den Flasher/Stripper G zurückgeführt.

Tabelle 1

Strom	1	2	3	4	5	6	7	8	9a	9b
Menge kg/h	14055	85480	85479	14048	7	14055	14058	5431	41466	1023
iso-Butan	0,025000	0,000027	0,000027	0,025013	0,000020	0,025000	0,024995	-	0,008600	0,029272
n-Butan	0,125000	0,360219	0,360718	0,127923	0,346289	0,128034	0,130939	-	0,057524	0,216287
1-Buten	0,415000	0,039719	0,100167	0,783017	0,032191	0,782636	0,732523	-	0,020040	0,060522
c-Buten-2	0,207500	0,243382	0,209611	0,001981	0,259889	0,002111	0,002111	-	0,000745	0,002319
t-Buten-2	0,207500	0,355911	0,328269	0,039231	0,351731	0,039389	0,089325	-	0,032278	0,081451
iso-Buten	0,020000	0,000164	0,000164	0,020010	0,000132	0,020000	0,019996	-	0,006982	0,021804
1,3-Butadien	-	0,000413	0,000878	0,002826	0,000349	0,002825	0,000094	-	0,000033	0,000098
H2	-	-	-	-	-	-	0,000012	0,068444	0,000088	0,029430
CO	-	-	-	-	-	-	-	0,931556	0,002598	0,491586
Pentanal	-	-	-	-	-	-	-	-	0,451108	0,067164
C10-Verbind.	-	-	-	-	-	-	-	-	0,369814	0,000001
C15+ Verbind.	-	-	-	-	-	-	-	-	0,050186	0,000066
Temperatur °C	25,0	71,0	57,9	62,8	71,3	50	90	90	90	90
Druck bar	8,5	8,2	6,0	8,0	8,2	20	19,5	20	20	20
Enthalpie kW	218	4066	10786	563	0,3	443	837	268	2093	94

c-Buten-2 = cis 2-Buten

t-Buten-2 = trans 2-Buten

C10-Verbind. = Verbindungen mit 10 Kohlenwasserstoffatomen

C15+ Verbind. = Verbindungen mit 15 oder mehr Kohlenwasserstoffatomen

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Strom	10	11a	11b	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Menge kg/h	468	41918	1039	2110	838	1272	42119	27182	22936	14946	4236	8000
iso-Butan	-	0,008477	0,030068	0,045756	0,022386	0,062821	0,008732	0,035310	0,001534	0,000034	0,078399	0,078399
n-Butan	-	0,057530	0,231944	0,366079	0,142236	0,513637	0,060147	0,242817	0,010811	0,000035	0,539372	0,539372
1-Buten	-	0,001265	0,003986	0,006193	0,002488	0,008636	0,001308	0,005234	0,000251	0,000009	0,011616	0,011616
c-Buten-2	-	0,000733	0,002427	0,003802	0,001228	0,005498	0,000765	0,003042	0,000156	0,000001	0,006757	0,006757
t-Buten-2	-	0,031841	0,083793	0,129741	0,041662	0,187803	0,032927	0,129212	0,007239	0,000500	0,286431	0,286431
iso-Buten	-	0,006883	0,022431	0,034855	0,014966	0,047966	0,007105	0,028496	0,001339	0,000041	0,063254	0,063254
1,3-Butadien	-	0,000033	0,000101	0,000156	0,000064	0,000217	0,000034	0,000135	0,000007	-	0,000299	0,000299
H2	0,0706368	0,000091	0,031708	0,018906	0,042431	0,000080	0,000028	0,000127	-	-	0,000282	0,000282
CO	0,9293632	0,002630	0,519523	0,292308	0,732042	0,002435	0,000866	0,003867	0,000003	-	0,008590	0,008590
Pentanal	-	0,475037	0,073950	0,103124	0,000497	0,170776	0,474586	0,549402	0,222134	0,995089	0,005000	0,005000
C10-Verbind.	-	0,365832	0,000001	0,000001	-	0,000001	0,364087	0,000047	0,688529	0,000086	-	-
C15+ Verbind.	-	0,049646	0,000068	0,000078	-	0,000130	0,049410	0,002310	0,087997	0,004201	-	-
Temperatur °C	90	90	90	83,77	-10	-10	83,77	102,32	89,5	146,9	35,22	90
Druck bar	20	20	20	8,5	8,5	8,5	8,5	1,2	1,2	3,2	3,2	1,2
Enthalpie kW	23	2117	93	232	14	-8	1973	4375	1015	1426	476	1112

c-Buten-2 = cis 2-Buten

t-Buten-2 = trans 2-Buten

C10-Verbind. = Verbindungen mit 10 Kohlenwasserstoffatomen

C15+ Verbind. = Verbindungen mit 15 oder mehr Kohlenwasserstoffatomen

Beispiel 2: Ausführung mit dem Verfahrensschritt (II)

Ein Roh-C₄-Strom aus einem Naphtha-Cracker wird vollständig einer selektiven Hydrie-
 5 rungsstufe zugeführt, in der mehrfach ungesättigte Verbindungen wie 1,3-Butadien, Al-
 kine und Allene zu Alkenen hydriert werden. Anschließend trennt man von dem Aus-
 trag aus der Hydrierungsstufe das darin enthaltene Isobuten weitgehend ab.

Den so erhaltenen Raffinatstrom vereinigt man mit dem aus der Doppelbindungsisome-
 10 risierungsstufe erhaltenen Strom E zu dem Strom A. Den Strom A setzt man in der
 Hydroformylierungsstufe in Gegenwart eines Rh/Triphenylphosphankatalysators mit
 Synthesegas um. Hierbei werden in der Hydroformylierungsstufe 90 % des 1-Butens
 umgesetzt. Je 3,3 % des umgesetzten 1-Butens werden zu 2-Butenen isomerisiert
 bzw. zu Butan hydriert. Vom Austrag aus der Hydroformylierungsstufe trennt man
 15 165.000 t/a an C₅-Aldehyden ab und führt diese über den Strom B ab.

Von dem nach Abtrennung der C₅-Aldehyde verbleibenden C₄-Strom C werden 16,5 %
 aus dem Verfahren ausgeschleust. Der nicht ausgeschleuste Teil des Stroms C wird
 der Doppelbindungsisomerisierungsstufe zugeführt. Die Doppelbindungsisomerisierung
 20 wird bei einer Temperatur von 350°C an einem Kaliumoxid/Aluminiumoxid-Kontakt
 durchgeführt. Den Austrag aus der Doppelbindungsisomerisierungsstufe führt man ü-
 ber den Strom E, der mit dem Raffinatstrom zu Strom A vereinigt wird, in die Hydrofor-
 mylierungsstufe zurück.

25 In der nachfolgenden Tabelle 2 sind die einzelnen angegebenen Stoffströme in Jahres-
 tonnen [t/a] dargestellt.

Tabelle 2*

	Raffinatstrom	Strom A	Strom C	Strom E
Isobuten	3.000	18.000	18.000	15.000
1-Buten	90.000	128.000	13.000	38.000
2-Butene	60.000	218.000	222.000	158.000
Butane	7.000	63.000	67.000	56.000

30 *) Stoffströme in Jahrestonnen [t/a]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Hydroformulierung von Olefinen mit wenigstens vier Kohlenstoff-
5 atomen, bei dem man einen olefinhaltigen Zulauf einsetzt, der ein lineares C_i -
Olefin mit endständiger Doppelbindung und wenigstens ein lineares C_i -Olefin mit
innenständiger Doppelbindung enthält, wobei i für eine ganze Zahl von wenig-
stens 4 steht, und den olefinhaltigen Zulauf einer Hydroformylierung unterzieht,
wobei man den Gehalt an linearem C_i -Olefin mit endständiger Doppelbindung in
10 dem der Hydroformulierungsstufe zugeführten Strom mittels einer Doppelbin-
dungsisomerisierung erhöht, indem man den olefinhaltigen Zulauf
- (I) vor der Hydroformylierung teilweise zunächst der Doppelbindungsisomeri-
sierung unterzieht, wobei man der Doppelbindungsisomerisierungsstufe
15 einen an linearem C_i -Olefin mit innenständiger Doppelbindung angerei-
cherten Strom zuführt; oder
- (II) zunächst der Hydroformylierung unterzieht, vom Austrag aus der Hydro-
formylierungsstufe einen nicht umgesetztes lineares C_i -Olefin mit innen-
20 ständiger Doppelbindung enthaltenden Strom abtrennt und den abgetrenn-
ten Strom mindestens teilweise der Doppelbindungsisomerisierung unter-
zieht;
- und wobei man den Austrag oder einen Teil des Austrags aus der Doppelbin-
25 dungsisomerisierung zur Bereitstellung des der Hydroformylierungsstufe zugeführ-
ten Stroms verwendet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem man einen olefinhaltigen Zulauf einsetzt, der
30 1-Buten und 2-Buten enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei es sich bei dem olefinhaltigen Zulauf um ein
Raffinat II handelt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem man den olefin-
35 haltigen Zulauf dem Verfahrensschritt (I) unterzieht, wobei man
- la) den olefinhaltigen Zulauf einer Destillationskolonne zuführt;
- lb) im unteren Teil der Destillationskolonne den an linearem C_i -Olefin mit in-
40 nenständiger Doppelbindung angereicherten Strom entnimmt, den ent-

nommenen Strom mindestens teilweise einer ersten Reaktionszone zuführt und in Gegenwart eines Doppelbindungsisomerisierungskatalysators umsetzt;

- 5 lc) den Austrag aus der ersten Reaktionszone oberhalb des in Schritt lb) entnommenen Stroms in die Destillationskolonne zurückführt;
- 10 ld) im oberen Teil der Destillationskolonne einen an linearem C_i-Olefin mit endständiger Doppelbindung angereicherten Strom entnimmt, den entnommenen Strom sowie Kohlenmonoxid und Wasserstoff einer zweiten Reaktionszone zuführt und in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators umsetzt.
- 15 5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei man den in Schritt ld) entnommenen Strom vor Zuführung zu der zweiten Reaktionszone einer selektiven Hydrierung zur Verringerung des Gehalts an mehrfach ungesättigten Verbindungen unterzieht und den Austrag aus der selektiven Hydrierung der zweiten Reaktionszone zuführt.
- 20 6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei man entweder einen Teil des in Schritt lb) entnommenen Stroms oder einen im Sumpf der Destillationskolonne separat entnommenen Strom der selektiven Hydrierung zuführt.
- 25 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, wobei man entweder einen Teil des in Schritt lb) entnommenen Stroms oder einen im Sumpf der Destillationskolonne separat entnommenen Strom aus dem Verfahren ausschleust.
- 30 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, wobei der Gesamtumsatz an linearem C_i-Olefin mit innenständiger Doppelbindung, das mittels der Doppelbindungsisomerisierung zu linearem C_i-Olefin mit endständiger Doppelbindung umgesetzt wird, im Bereich von 50 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht an linearen C_i-Olefinen mit innenständiger Doppelbindung in dem olefinhaltigen Zulauf, liegt.
- 35 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem man den olefinhaltigen Zulauf dem Verfahrensschritt (II) unterzieht, wobei man
- 40 IIa) den olefinhaltigen Zulauf sowie Kohlenmonoxid und Wasserstoff einer ersten Reaktionszone zuführt und in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators umsetzt;

- 5 IIb) vom Austrag aus der ersten Reaktionszone den nicht umgesetztes lineares C_i-Olefin mit innenständiger Doppelbindung enthaltenden Strom abtrennt und diesen in zwei Fraktionen auftrennt, von denen mindestens eine nicht umgesetztes lineares C_i-Olefin mit innenständiger Doppelbindung enthält;
- 10 IIc) die aus Schritt IIb) erhaltene, nicht umgesetztes lineares C_i-Olefin mit innenständiger Doppelbindung enthaltende Fraktion einer zweiten Reaktionszone zuführt und in Gegenwart eines Doppelbindungsisomerisierungskatalysators umsetzt; und
- 15 IIId) den Austrag aus der zweiten Reaktionszone in den Schritt IIa) zurückführt.
- 20 10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei man den olefinhaltigen Zulauf und/oder den Austrag aus der zweiten Reaktionszone vor Einsatz im Schritt IIa) einer selektiven Hydrierung zur Verringerung des Gehalts an mehrfach ungesättigten Verbindungen unterzieht.
- 25 11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, wobei man die in Schritt IIb) erhaltene, nicht dem Schritt IIc) zugeführte Fraktion aus dem Verfahren ausschleust.
- 30 12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die Menge der ausgeschleusten Fraktion im Bereich von 1 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des in Schritt IIb) abgetrennten Stroms, liegt.
- 35 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, wobei der in Schritt IIb) abgetrennte Strom im Wesentlichen aus nicht umgesetzten Olefinen und gesättigten Kohlenwasserstoffen besteht und in eine an Olefinen angereicherte Fraktion und in eine an Olefinen abgereicherte Fraktion aufgetrennt wird, von denen die an Olefinen angereicherte Fraktion dem Schritt IIc) zugeführt wird.
- 40 14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei man den im Wesentlichen aus nicht umgesetzten Olefinen und gesättigten Kohlenwasserstoff bestehenden Strom zur Auftrennung in eine an Olefin angereicherte Fraktion und eine an Olefin abgereicherte Fraktion einer Extraktivdestillation, einem Membrantrennverfahren, einer Trennung durch selektive Absorption oder einer Kombination aus wenigstens zwei dieser Maßnahmen unterzieht.
- 45 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 oder 14, wobei die an Olefinen angereicherte Fraktion, die dem Schritt IIc) zugeführt wird, einen Gehalt an linearem C_i-

Olefin mit innenständiger Doppelbindung von wenigstens 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der an Olefinen angereicherten Fraktion, aufweist.

- 5 16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der in Schritt Id) oder IIa) eingesetzte Hydroformylierungskatalysator wenigstens einen Komplex eines Metalls der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente mit wenigstens einer organischen Phosphor(III)-Verbindung als Liganden umfasst.
- 10 17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei die organische Phosphor(III)-Verbindung ausgewählt ist unter Verbindungen der Formel $PR^1R^2R^3$, worin R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, wobei die Alkylreste 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten, ausgewählt unter Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl, Hetaryl, Alkoxy, Cycloalkoxy, Heterocycloalkoxy, Aryloxy, Hetaryloxy, $COOH$, Carboxylat, SO_3H , Sulfonat, NE^1E^2 , $NE^1E^2E^3X^-$,
15 Halogen, Nitro, Acyl oder Cyano aufweisen können, worin E^1 , E^2 und E^3 jeweils gleiche oder verschiedene Reste, ausgewählt unter Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, oder Aryl bedeuten und X^- für ein Anionäquivalent steht, und wobei die Cycloalkyl-, Heterocycloalkyl-, Aryl- und Hetarylreste 1, 2, 3, 4 oder 5 Substituenten aufweisen können, die ausgewählt sind unter Alkyl und den zuvor für die Alkylreste R^1 , R^2 und R^3 genannten Substituenten, wobei R^1 und R^2 zusammen mit dem Phosphoratom, an das sie gebunden sind, auch für einen 5- bis 8-gliedrigen Heterocyclus stehen können, der gegebenenfalls zusätzlich ein-, zwei- oder dreifach mit Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl anelliert ist, wobei der Heterocyclus und, falls vorhanden, die anellierten Gruppen unabhängig voneinander je
20 einen, zwei, drei oder vier Substituenten tragen können, die ausgewählt sind unter Alkyl und den zuvor für die Alkylreste R^1 , R^2 und R^3 genannten Substituenten.
- 25 18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei der Hydroformylierungskatalysator ein Rhodiumkomplex ist, der Triphenylphosphin als Liganden umfasst.
- 30 19. Verfahren nach Anspruch 16, wobei die organische Phosphor(III)-Verbindung ausgewählt ist unter Chelatverbindungen der Formel $R^1R^2P-Y^1-PR^1R^2$, worin R^1 und R^2 die in Anspruch 17 angegebenen Bedeutungen besitzen und Y^1 für eine zweiwertige verbrückende Gruppe steht.
- 35 20. Verfahren zur Herstellung von 2-Propylheptanol, bei dem man
- i) ein Gemisch aus 1-Buten und 2-Buten oder 1-Buten und 2-Buten enthaltendes C_4 -Kohlenwasserstoffgemisch einer Hydroformylierung, wie in ei-

nem der Ansprüche 1 bis 19 definiert, unter Erhalt eines n-Valeraldehyd enthaltenden Hydroformylierungsprodukts unterzieht;

- 5 ii) gegebenenfalls das Hydroformylierungsprodukt einer Auftrennung unter Erhalt einer an n-Valeraldehyd angereicherten Fraktion unterzieht;
- iii) das in Schritt i) erhaltene Hydroformylierungsprodukt oder die in Schritt ii) erhaltene n-Valeraldehyd angereicherte Fraktion einer Aldolkondensation unterzieht;
- 10 iv) die Produkte der Aldolkondensation mit Wasserstoff katalytisch zu Alkoholen hydriert;
- v) gegebenenfalls die Hydrierprodukte einer Auftrennung unter Erhalt einer an 2-Propylheptanol angereicherten Fraktion unterzieht.
- 15

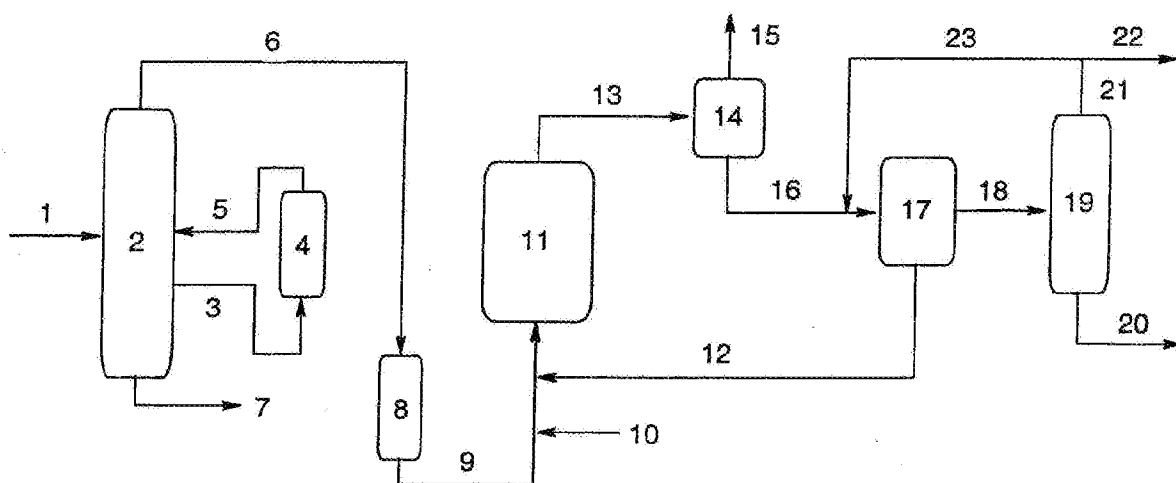


Fig. 1

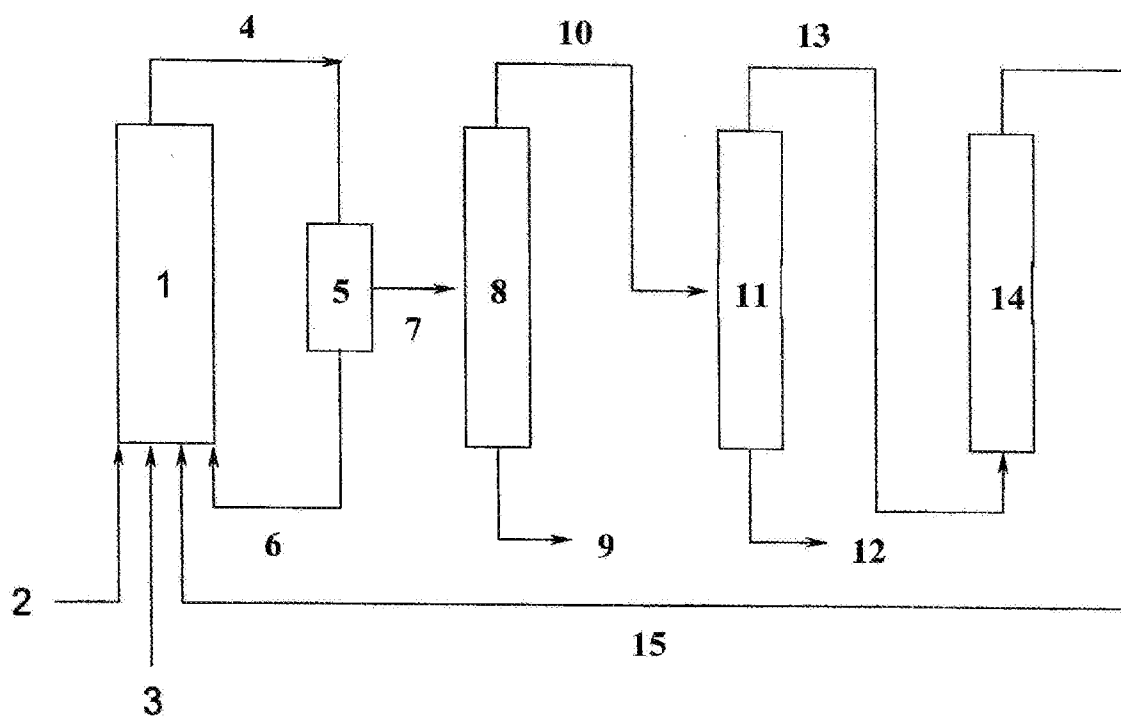


Fig. 2

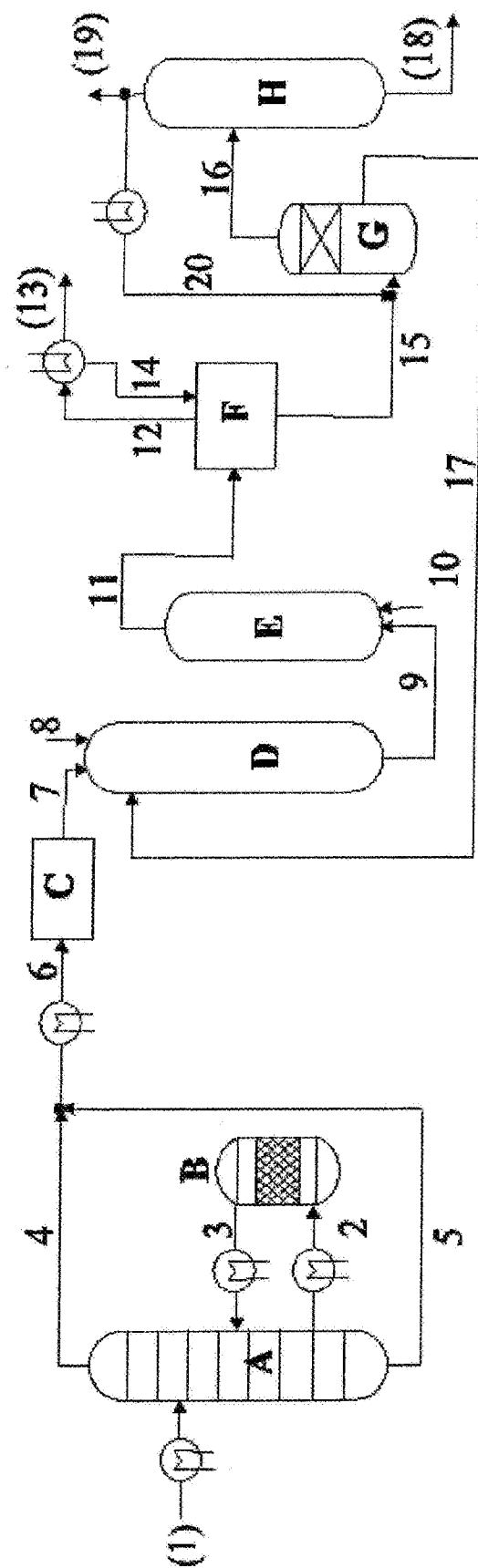


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/063010

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C5/25 C07C45/50 C07C11/08 C07C47/02

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)
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, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 289 919 A (MYERS JOHN W) 15 September 1981 (1981-09-15) Ansprüche 1-7; Spalte 3, Zeilen 44-45; Spalte 1, Zeilen 44-59	1,2
Y	Ansprüche 1-7	3-20
X	WO 84/03697 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO [US]) 27 September 1984 (1984-09-27) Anspruch 13; Seite 37, Zeilen 17-26; Seite 39, Zeilen 3-9	1,2
Y	Beispiel 65	3-20
Y	US 3 193 596 A (BOWN DELOS E ET AL) 6 July 1965 (1965-07-06) Anspruch 1,2; Tab. I, IV	3-20
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family 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.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 April 2008

Date of mailing of the international search report

16/04/2008

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

Grammenoudi, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/063010

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 409 418 A (JOHNSON MARVIN M [US] ET AL) 11 October 1983 (1983-10-11) Ansprüche 1-6 -----	3-20
Y	EP 0 751 106 A (ENICHEM SPA [IT]; SNAM PROGETTI [IT]) 2 January 1997 (1997-01-02) Anspruch 1, Schritt d) -----	3-20
Y	WO 02/096843 A (ABB LUMMUS GLOBAL INC [US]) 5 December 2002 (2002-12-05) Ansprüche 1-23 -----	3-20
Y	WO 03/018192 A (BASF AG [DE]; AHLERS WOLFGANG [DE]; PACIELLO ROCCO [DE]; MACKEWITZ THO) 6 March 2003 (2003-03-06) Ansprüche 1-14 -----	3-20
A	EP 0 080 449 A (MONSANTO CO [US]) 1 June 1983 (1983-06-01) Beispiel 2 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/063010

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4289919	A	15-09-1981	NONE	
WO 8403697	A	27-09-1984	EP 0139702 A1	08-05-1985
US 3193596	A	06-07-1965	NONE	
US 4409418	A	11-10-1983	NONE	
EP 0751106	A	02-01-1997	AR 002651 A1	25-03-1998
			AT 172447 T	15-11-1998
			CA 2180284 A1	31-12-1996
			CN 1144793 A	12-03-1997
			DE 69600826 D1	26-11-1998
			DE 69600826 T2	11-03-1999
			ES 2124053 T3	16-01-1999
			HU 9601794 A2	28-04-1997
			IT MI951400 A1	30-12-1996
			NO 962750 A	02-01-1997
			RU 2119475 C1	27-09-1998
			US 5955640 A	21-09-1999
WO 02096843	A	05-12-2002	CA 2448532 A1	05-12-2002
			CN 1511126 A	07-07-2004
			EP 1401794 A1	31-03-2004
			JP 2004529971 T	30-09-2004
			RU 2291143 C2	10-01-2007
			US 2003009072 A1	09-01-2003
WO 03018192	A	06-03-2003	AU 2002324067 A1	10-03-2003
EP 0080449	A	01-06-1983	BR 8206265 A	20-09-1983
			CA 1184209 A1	19-03-1985
			DE 3264581 D1	08-08-1985
			JP 58083636 A	19-05-1983

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07C5/25 C07C45/50 C07C11/08 C07C47/02

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

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, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 289 919 A (MYERS JOHN W) 15. September 1981 (1981-09-15) Ansprüche 1-7; Spalte 3, Zeilen 44-45; Spalte 1, Zeilen 44-59	1, 2
Y	Ansprüche 1-7	3-20
X	WO 84/03697 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO [US]) 27. September 1984 (1984-09-27) Anspruch 13; Seite 37, Zeilen 17-26; Seite 39, Zeilen 3-9	1, 2
Y	Beispiel 65	3-20
Y	US 3 193 596 A (BOWN DELOS E ET AL) 6. Juli 1965 (1965-07-06) Anspruch 1,2; Tab. I, IV	3-20
	----- -/-	

☒ 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

2. April 2008

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16/04/2008

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

Grammenoudi, S

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 409 418 A (JOHNSON MARVIN M [US] ET AL) 11. Oktober 1983 (1983-10-11) Ansprüche 1-6	3-20
Y	EP 0 751 106 A (ENICHEM SPA [IT]; SNAM PROGETTI [IT]) 2. Januar 1997 (1997-01-02) Anspruch 1, Schritt d)	3-20
Y	WO 02/096843 A (ABB LUMMUS GLOBAL INC [US]) 5. Dezember 2002 (2002-12-05) Ansprüche 1-23	3-20
Y	WO 03/018192 A (BASF AG [DE]; AHLERS WOLFGANG [DE]; PACIELLO ROCCO [DE]; MACKEWITZ THO) 6. März 2003 (2003-03-06) Ansprüche 1-14	3-20
A	EP 0 080 449 A (MONSANTO CO [US]) 1. Juni 1983 (1983-06-01) Beispiel 2	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/063010

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4289919	A	15-09-1981	KEINE		
WO 8403697	A	27-09-1984	EP	0139702 A1	08-05-1985
US 3193596	A	06-07-1965	KEINE		
US 4409418	A	11-10-1983	KEINE		
EP 0751106	A	02-01-1997	AR	002651 A1	25-03-1998
			AT	172447 T	15-11-1998
			CA	2180284 A1	31-12-1996
			CN	1144793 A	12-03-1997
			DE	69600826 D1	26-11-1998
			DE	69600826 T2	11-03-1999
			ES	2124053 T3	16-01-1999
			HU	9601794 A2	28-04-1997
			IT	MI951400 A1	30-12-1996
			NO	962750 A	02-01-1997
			RU	2119475 C1	27-09-1998
			US	5955640 A	21-09-1999
WO 02096843	A	05-12-2002	CA	2448532 A1	05-12-2002
			CN	1511126 A	07-07-2004
			EP	1401794 A1	31-03-2004
			JP	2004529971 T	30-09-2004
			RU	2291143 C2	10-01-2007
			US	2003009072 A1	09-01-2003
WO 03018192	A	06-03-2003	AU	2002324067 A1	10-03-2003
EP 0080449	A	01-06-1983	BR	8206265 A	20-09-1983
			CA	1184209 A1	19-03-1985
			DE	3264581 D1	08-08-1985
			JP	58083636 A	19-05-1983