

(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
15. Oktober 2009 (15.10.2009)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/124979 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C07C 29/16 (2006.01) C07C 31/02 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2009/054252
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
8. April 2009 (08.04.2009)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
08154334.0 10. April 2008 (10.04.2008) 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):** RUDOLPH, Jens [DE/DE]; Wilhelm-Leuschner-Str. 2, 67547 Worms (DE). ULONSKA, Armin [DE/DE]; An den Marlachauen 19, 67150 Niederkirchen (DE). PAPP, Rainer [DE/DE]; Schwerdstr. 39, 67346 Speyer (DE). PACIELLO, Rocco [US/DE]; Seebacherstr. 70, 67098 Bad Dürkheim (DE). BREITSCHIEDL, Boris [DE/DE]; Trifelsring 61a, 67117 Limburgerhof (DE). FALLER, Klaus [DE/DE]; Hundertmorgenstr. 17 A, 67134 Birkenheide (DE).
- (74) **Anwalt:** WORTMANN, J.; Reitstötter, Kinzebach & Partner, Ludwigplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, 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, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, 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 (Artikel 21 Absatz 3)
 - vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)



WO 2009/124979 A1

(54) **Title:** C₁₇ ALCOHOL MIXTURE

(54) **Bezeichnung:** C₁₇-ALKOHOLGEMISCH

(57) **Abstract:** The invention relates to a C₁₇ alcohol mixture, a method for the production thereof, and the use thereof.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein C₁₇-Alkoholgemisch, ein Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung.

C₁₇-Alkoholgemisch

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein C₁₇-Alkoholgemisch, ein Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung.

10 Die möglichst optimale Nutzung des Rohstoffes Erdöl ist aufgrund schwindender Ressourcen und hoher Rohölpreise wünschenswert. Dabei wird es zunehmend wichtiger, innerhalb der bestehenden Wertschöpfungsketten das Anfallen von Nebenprodukten weiter zu vermeiden oder unvermeidbare Nebenprodukte ebenfalls wirtschaftlich nutzbar zu machen. Dabei soll insbesondere vermieden werden, diese Nebenprodukte wieder am Anfang der Veredlungskette einzuschleusen.

- 15 Kohlenwasserstoffgemische, die kurzkettingen Olefine, z. B. mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen enthalten, sind im großtechnischen Maßstab erhältlich. So fällt z. B. bei der Aufarbeitung von Erdöl durch Steamcracken oder Fluidized Catalyst Cracking (FCC) ein als C₄-Schnitt bezeichnetes Kohlenwasserstoffgemisch mit einem hohen Gesamtolefingehalt an, wobei es sich im Wesentlichen um Olefine mit vier Kohlenstoffatomen handelt.
- 20 Solche C₄-Schnitte, d. h. Gemische aus isomeren Butenen und Butanen, eignen sich, gegebenenfalls nach einer vorherigen Abtrennung des Isobutens und Hydrierung des enthaltenen Butadiens, sehr gut zur Herstellung von Oligomeren, insbesondere von Octenen und Dodecenen. Dabei fallen jedoch immer auch höhere Oligomere mit einer Kohlenstoffatomanzahl von 16 und mehr an, die derzeit noch nicht optimal wirtschaftlich genutzt werden können und die zur weiteren Verwendung daher beispielsweise in den Steamcracker zurückgeführt werden. Es besteht somit Bedarf an einem Verfahren, das neue Nutzungsmöglichkeiten für bisher ungenutzte höhere Olefingemische eröffnet.

- 30 Eine große Bedeutung haben die aus Olefingemischen mit überwiegend linearen Ausgangsolefinen erhältlichen im Wesentlichen linearen Oligomeregemische erlangt. Sie eignen sich z. B. als Dieselkraftstoffkomponente sowie als Zwischenprodukte zur Herstellung funktionalisierter, überwiegend linearer Kohlenwasserstoffe. So erhält man durch Hydroformylierung und anschließende Hydrierung der Olefinoligomere die entsprechenden Alkohole, die unter anderem als Ausgangsstoffe für Detergenzien und als Weichmacher verwendet werden. Für einen Einsatz als Weichmacheralkohole wurden dabei bislang vor allem Olefine mit einem nicht zu hohen Verzweigungsgrad eingesetzt. Der Verzweigungsgrad wird dabei beispielsweise durch den ISO-Index beschrieben, der die mittlere Zahl der Verzweigungen der jeweiligen Olefinfraktion angibt. So
- 35 tragen z. B. bei einer C₈-Fraktion die n-Octene mit 0, Methylheptene mit 1 und Dimethylhexene mit 2 zum Iso-Index der Fraktion bei. Je niedriger der Iso-Index ist, umso größer ist die Linearität der Moleküle in der jeweiligen Fraktion.
- 40

Die US 5,306,848 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Oxoalkoholen. Als geeignetes Olefinausgangsgemisch sind C₂-C₁₇-Monoolefine erwähnt.

- 5 Die DE 197 40 672 beschreibt die Herstellung von Aldehyden durch Hydroformylierung von Olefinen, wobei im Rahmen einer umfangreichen Liste auch 1-Hexadecen erwähnt ist.

- 10 Die EP 0 987 241 A1 beschreibt ein Verfahren zur selektiven Hydrierung von Reaktionsgemischen aus der Hydroformylierung von C₅-C₂₄-Olefinen mittels Wasserstoff an festen Katalysatoren, die als aktive Komponenten Kupfer, Nickel und Chrom enthalten.

- 15 Die EP 0 987 242 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung höherer Oxoalkohole aus Gemischen isomerer Olefine mit 5 bis 24 Kohlenstoffatomen durch Hydroformylierung in Gegenwart eines Katalysators bei erhöhter Temperatur und unter erhöhtem Druck, wobei man die Hydroformylierung in einer Stufe durchführt, den Umsatz der Olefine für einen Durchgang auf 40 bis 90 % begrenzt, das Reaktionsgemisch selektiv hydriert, das Hydrierungsgemisch durch Destillation auftrennt und die Olefinfraktion in die Hydroformylierung zurückführt.

- 20 Die EP 0 407 687 beschreibt ein Hydroformylierungsverfahren, in dem unter anderem die Dimere, Trimere oder Tetramere von Propen, n-Buten oder Isobuten als Olefinfeed eingesetzt werden können. Bevorzugt als Olefinfeed sind jedoch einfach ungesättigte Fettsäuren und Derivate davon. Die Umsetzung eines destillativ an C₁₆-Olefinen angereicherten Oligomerisierungsprodukts ist nicht beschrieben.

- 30 Die US 4,584,411 beschreibt ein Verfahren zur Hydroformylierung eines Olefin-Oligomerisierungsprodukts. Das Oligomerisierungsprodukt wird durch Flüssigphasen-oligomerisierung von Propen und/oder Buten an einem Nickel-Alkylaluminium-halogenid-Katalysator erhalten. Konkret werden nur C₆-C₁₂-Olefine zur Hydroformylierung eingesetzt. Der Hydroformylierungskatalysator ist dafür ausgelegt, ein Oligomerisierungsprodukt mit Olefinoligomeren unterschiedlicher Kohlenstoffatomanzahl schnell in Alkohole überführen zu können.

- 35 Die DE 102 27 995 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Alkoholen mit 7 bis 17 Kohlenstoffatomen durch eine oder mehrere Reaktionsstufen, jeweils umfassend die Schritte

- 40 a) Cobalt-katalysierte Hydroformylierung von Olefinen mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen,

3

- b) Behandlung des Hydroformylierungsgemisches mit sauerstoffhaltigen Gasen in Gegenwart von sauren, wässrigen Cobalt(II)-salzlösungen,
- 5 c) Trennung des Gemisches aus b) in eine Cobaltsalze enthaltende wässrige und eine die aliphatischen Aldehyde enthaltenden organische Phase,
- d) Hydrierung der aldehydhaltigen organischen Phase, wobei
- 10 e) die organische Phase aus c) mit einer Wasser enthaltenden Flüssigkeit extrahiert wird.

Die Olefineinsatzgemische sind äußerst breit definiert, Angaben zu Verzweigungsgraden finden sich nicht.

- 15 Die DE 102 41 266 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Alkoholen mit 7 bis 17 Kohlenstoffatomen durch eine oder mehrere Reaktionsstufen, jeweils umfassend die Schritte
- 20 a) Cobalt-katalysierte Hydroformylierung von Olefinen mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen,
- b) Oxidative Zersetzung des aktiven Cobalt-Katalysators im Hydroformylierungsaustag durch Umsetzung mit sauerstoffhaltigen Gasen,
- 25 c) Trennung des Gemisches aus b) in eine Cobaltsalz enthaltende wässrige und eine die aliphatischen Aldehyde enthaltende organische Phase,
- d) Destillative Auftrennung der organischen Phase in eine Leichtsiederfraktion, enthaltend nicht umgesetzte Olefine und eine aldehydhaltige Sumpffraktion,
- 30 e) Hydrierung der aldehydhaltigen Sumpffraktion,

wobei alle Verfahrensschritte in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

- 35 Die Definition der Olefineinsatzgemische entspricht der der DE 102 27 995 A1.

Die WO 95/14647 beschreibt ein Verfahren zum Oligomerisieren von unverzweigten C₂-C₆-Olefinen über einem Festbettkatalysator bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur, bei dem man einen Katalysator verwendet, der als wesentliche aktive Bestandteile 10 bis 70 Gew.-% Nickeloxid, 5 bis 30 Gew.-% Titandioxid und/oder Zirkondioxid, 40 0 bis 20 Gew.-% Aluminiumoxid und als Rest Siliciumoxid enthält.

Die DE 199 15 357 A1 beschreibt ein Verfahren zur Oligomerisierung von C₂-C₈-Olefinen an einem Nickel enthaltenden heterogenen Katalysator, umfassend:

- 5 a) eine Katalysatorvorbehandlungsphase, bei der der Katalysator mit einem ersten Kohlenwasserstoffgemisch, das einen Olefingehalt von weniger als 50 Gew.-% und einen Gehalt an Diolefinen und Alkinen von weniger als 0,1 Gew.-% aufweist, in Kontakt gebracht wird, und
- 10 b) eine Betriebsphase, bei der ein Strom eines zweiten Kohlenwasserstoffgemisches, das einen Gehalt an C₂-C₈-Olefinen von 50 bis 100 Gew.-% und einen Gehalt an Diolefinen und Alkinen von weniger als 10 Gew.-ppm aufweist, mit dem Katalysator in Kontakt gebracht wird.

15 Die WO 01/37989 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines Oligomerisierungskatalysators für Olefine mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, bei dem man Aluminiumoxid mit einer Nickelverbindung und einer Schwefelverbindung beaufschlagt.

Bei den drei zuletzt genannten Dokumenten wird im einleitenden Teil der Beschreibung ganz allgemein darauf hingewiesen, dass Octene und Dodecene nach einer Hydroformylierung und Hydrierung zu Alkoholen zur Herstellung von Weichmachern oder Tensiden verwendet werden können.

20

Die US 2003/0225307 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Olefin-Dimeren und -Oligomeren sowie deren weitere Umsetzung, unter anderem durch Hydroformylierung. Dabei sollen die erhaltenen Olefinprodukte möglichst gering verzweigt sein.

25

Die WO 2005/037752 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung aliphatischer Alkohole, bei dem man einen Olefine und Paraffine enthaltenden ersten Kohlenwasserstoffstrom, z. B. aus der Fischer-Tropsch-Synthese, einer Dehydrierung und Isomerisierung unter Erhalt eines zweiten Kohlenwasserstoffstroms unterzieht, der verzweigte Olefine enthält, und den zweiten Kohlenwasserstoffstrom einer Hydroformylierung und Hydrierung unter Erhalt eines Gemischs aliphatischer Alkohole unterzieht, die zumindest teilweise verzweigt sind. Die durch Dehydrierung und Isomerisierung erhaltenen Olefine weisen einen mittleren Verzweigungsgrad von 0,7 bis 2,5 auf.

30

35 Die WO 98/23566 beschreibt eine Zusammensetzung verzweigter primärer Alkohole mit 8 bis 36 Kohlenstoffatomen und einem mittleren Verzweigungsgrad pro Molekül von 0,7 bis 3,0, wobei es sich um Methyl- und Ethylverzweigungen handelt. Die Herstellung erfolgt über Gerüstisomerisierung eines Olefin-Ausgangsgemisches und anschließende Hydroformylierung. Beispiel 1 dieses Dokuments beschreibt die Herstellung eines Gemischs primärer C₁₇-Alkohole durch Isomerisierung eines linearen C₁₆-Olefinfeeds an einem Pd-haltigen H-Ferrierit als Katalysator, Hydroformylierung an

40

einem Cobalt-Phosphin-Katalysator und anschließende destillative Auftrennung. Der mittlere Verzweigungsgrad des erhaltenen C₁₇-Alkohols wird mit 1,6 angegeben.

5 Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass sich aus dem Produkt der Übergangsmetall-katalysierten Oligomerisierung von Olefinen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ein C₁₇-Alkoholgemisch mit besonders vorteilhaften anwendungstechnischen Eigenschaften herstellen lässt. Dabei ist es entscheidend, dass zunächst aus dem Produkt der Olefinoligomerisierung ein C₁₆-Olefinngemisch destillativ isoliert wird und erst anschließend dieses C₁₆-Olefinngemisch einer Hydroformylierung unterzogen wird. Somit
10 gelingt es, ein höher verzweigtes C₁₇-Alkoholgemisch mit besonders vorteilhaften anwendungstechnischen Eigenschaften bereitzustellen. Dieses eignet sich insbesondere als Waschmitteltensid oder zur Herstellung von Waschmitteltensiden, zur Herstellung von Schmierstoffen, zur Herstellung von Weichmacherestern, zur Herstellung von Estern ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren, als Bestandteil von Trägerölen für Kraftstoffadditive, als Reaktivverdünner für Epoxidharze und als Lösungsmittel
15 für Kosmetika.

Ein erster Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines C₁₇-Alkoholgemischs, bei dem man

20

- a) ein Kohlenwasserstoffeinsatzmaterial bereitstellt, das wenigstens ein Olefin mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen enthält,
- b) das Kohlenwasserstoffeinsatzmaterial einer Oligomerisierung an einem Übergangsmetallhaltigen Katalysator unterwirft,
- 25 c) das in Schritt b) erhaltene Oligomerisierungsprodukt einer destillativen Auftrennung unter Erhalt eines an C₁₆-Olefinen angereicherten Olefinstroms unterzieht,
- 30 d) den in Schritt c) erhaltenen an C₁₆-Olefinen angereicherten Olefinstrom einer Hydroformylierung durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Cobalt-Hydroformylierungskatalysators und anschließend einer Hydrierung unterzieht.

35 Schritt a)

Geeignete Olefin-Einsatzmaterialien für Schritt a) sind prinzipiell alle Verbindungen, welche 2 bis 6 Kohlenstoffatome und wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten.

40

Vorzugsweise wird in Schritt a) ein technisch zur Verfügung stehendes, olefinhaltiges Kohlenwasserstoffgemisch eingesetzt.

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 bevorzugtes technisches Olefingemisch ist der 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 technisches Olefingemisch ist der bei der Naphtha-Spaltung erhältliche C₅-Schnitt. Für den Einsatz in Schritt a) geeignete olefinhaltige Kohlenwasserstoffgemische mit 4 bis 6 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 Erdgaskondensaten (natural gas liquids, NGL). 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 4 bis 6 Kohlenstoffatomen enthalten, aus LPG- oder NGL-Strömen gelingt nach üblichen, dem Fachmann 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 Cracking und/oder Dehydrierung eingesetzt werden. Die in Schritt a) eingesetzten Olefine können jedoch auch einen Anteil gesättigter Kohlenwasserstoffe enthalten, die sich gegenüber den Oligomerisierungsbedingungen 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.

Vorzugsweise wird in Schritt a) ein Kohlenwasserstoffgemisch bereitgestellt, das 20 bis 100 Gew.-% C₄-Olefine, 0 bis 80 Gew.-% C₅-Olefine, 0 bis 60 Gew.-% C₆-Olefine und 0 bis 10 Gew.-% von den zuvor genannten Olefinen verschiedene Olefine, jeweils bezogen auf den Gesamtolefingehalt, enthält.

Vorzugsweise wird in Schritt a) ein Kohlenwasserstoffgemisch bereitgestellt, das einen Gehalt an linearen Monoolefinen von mindestens 80 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% und insbesondere mindestens 95 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtolefingehalt, aufweist. Dabei sind die linearen Monoolefine ausgewählt unter

1-Buten, 2-Buten, 1-Penten, 2-Penten, 1-Hexen, 2-Hexen, 3-Hexen und Mischungen davon. Zur Einstellung des gewünschten Verzweigungsgrades des Isoalkangemischs kann es von Vorteil sein, wenn das in Schritt a) eingesetzte Kohlenwasserstoffgemisch bis zu 20 Gew.-%, bevorzugt bis zu 5 Gew.-%, insbesondere bis zu 3 Gew.-% verzweigte Olefine, bezogen auf den Gesamtolefingehalt, enthält.

Besonders bevorzugt wird in Schritt a) ein C₄-Kohlenwasserstoffgemisch bereitgestellt.

Der Butengehalt, bezogen auf 1-Buten, 2-Buten und Isobuten, des in Schritt a) bereitgestellten C₄-Kohlenwasserstoffgemischs beträgt vorzugsweise 10 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 99 Gew.-%, und insbesondere 70 bis 95 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtolefingehalt. Vorzugsweise liegt das Verhältnis von 1-Buten zu 2-Buten in einem Bereich von 20 : 1 bis 1 : 2, insbesondere bei etwa 10 : 1 bis 1 : 1. Vorzugsweise enthält das in Schritt a) eingesetzte C₄-Kohlenwasserstoffgemisch weniger als 5 Gew.-%, insbesondere weniger als 3 Gew.-% Isobuten.

Die Bereitstellung der olefinhaltigen Kohlenwasserstoffe in Schritt a) kann eine Abtrennung von verzweigten Olefinen umfassen. Geeignet sind übliche, aus dem Stand der Technik bekannte Abtrennverfahren, die auf unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften von linearen und verzweigten Olefinen bzw. auf unterschiedlichen Reaktivitäten, die selektive Umsetzungen ermöglichen, beruhen. So kann beispielsweise Isobuten von C₄-Olefinmischungen, wie Raffinat I, durch eine der folgenden Methoden abgetrennt werden:

- 25 - Molsiebtrennung,
- fraktionierte Destillation,
- reversible Hydratisierung zu tert.-Butanol,
- 30 - sauer katalysierte Alkohol-Addition zu einem tertiären Ether, z. B. Methanol-Addition zu Methyl-tert.-butylether (MTBE),
- irreversible katalysierte Oligomerisierung zu Di- und Tri-Isobuten,
- 35 - irreversible Polymerisation zu Polyisobuten,

Derartige Verfahren sind in K. Weissermel, H.-J. Arpe, Industrielle organische Chemie, 4. Auflage, S. 76 - 81, VCH-Verlagsgesellschaft Weinheim, 1994 beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.

Vorzugsweise wird in Schritt a) ein Raffinat II bereitgestellt.

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

- 5 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,
10 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.-%.

15

Ein geeignetes Raffinat II weist folgende typische Zusammensetzung auf:

- | | |
|----------------|-----------|
| i-Butan: | 3 Gew.-% |
| n-Butan: | 15 Gew.-% |
| 20 i-Buten: | 2 Gew.-% |
| Buten-1: | 30 Gew.-% |
| Buten-2-trans: | 32 Gew.-% |
| Buten-2-cis: | 18 Gew.-% |

- 25 Sind Diolefine oder Alkine in dem olefinreichen Kohlenwasserstoffgemisch vorhanden, so können diese vor der Oligomerisierung auf vorzugsweise weniger als 100 ppm 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 unter 50 ppm.

30

Aus dem olefinreichen Kohlenwasserstoffgemisch werden zweckmäßigerweise außerdem sauerstoffhaltige Verbindungen, wie Alkohole, Aldehyde, Ketone oder Ether, weitgehend entfernt. Hierzu kann das olefinreiche Kohlenwasserstoffgemisch mit Vorteil über ein Adsorptionsmittel, wie z. B. ein Molekularsieb, insbesondere eines mit einem Porendurchmesser von $> 4 \text{ \AA}$ bis 5 \AA , geleitet werden. Die Konzentration an sauerstoffhaltigen, schwefelhaltigen, stickstoffhaltigen und halogenhaltigen Verbindungen im olefinreichen Kohlenwasserstoffgemisch beträgt vorzugsweise weniger als 1 Gew.-% ppm, insbesondere weniger als 0,5 Gew.-% ppm.

- 40 Schritt b)

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Begriff "Oligomere" Dimere, Trimere, Tetramere, Pentamere und höhere Produkte aus der Aufbaureaktion der eingesetzten Olefine. Die Oligomere sind ihrerseits olefinisch ungesättigt. Durch geeignete Wahl des zur Oligomerisierung eingesetzten Kohlenwasserstoffeinsatzmaterials und des Oligomerisierungskatalysators, wie im Folgenden beschrieben, kann ein Oligomerisierungsprodukt erhalten werden, das C₁₆-Olefine enthält, die sich vorteilhaft zu dem erfindungsgemäßen C₁₇-Alkoholgemisch weiterverarbeiten lassen.

Zur Oligomerisierung in Schritt b) kann ein Reaktionssystem eingesetzt werden, das einen oder mehrere, gleiche oder verschiedene Reaktoren umfasst. Im einfachsten Fall wird zur Oligomerisierung in Schritt b) ein einzelner Reaktor eingesetzt. Es können jedoch auch mehrere Reaktoren eingesetzt werden, die jeweils gleiche oder verschiedene Vermischungscharakteristiken aufweisen. Die einzelnen Reaktoren können gewünschtenfalls durch Einbauten ein- oder mehrfach unterteilt sein. Bilden zwei oder mehrere Reaktoren das Reaktionssystem, so können diese untereinander beliebig verschaltet sein, z. B. parallel oder in Reihe. In einer geeigneten Ausführung wird z. B. ein Reaktionssystem eingesetzt, das aus zwei in Reihe geschalteten Reaktoren besteht.

Geeignete druckfeste Reaktionsapparaturen für die Oligomerisierung sind dem Fachmann bekannt. Dazu zählen die allgemein üblichen Reaktoren für Gas-fest- und Gas-flüssig-Reaktionen, wie z. B. Rohrreaktoren, Rührkessel, Gasumlaufreaktoren, Blasensäulen etc., die gegebenenfalls durch Einbauten unterteilt sein können. Vorzugsweise werden Rohrbündelreaktoren oder Schachtöfen eingesetzt. Wird zur Oligomerisierung ein heterogener Katalysator eingesetzt, so kann dieser in einem einzigen oder in mehreren Katalysator-Festbetten angeordnet sein. Dabei ist es möglich, in verschiedenen Reaktionszonen unterschiedliche Katalysatoren einzusetzen. Bevorzugt ist jedoch der Einsatz des gleichen Katalysators in allen Reaktionszonen.

Die Temperatur bei der Oligomerisierungsreaktion liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 20 bis 280 °C, bevorzugt von 25 bis 200 °C, insbesondere von 30 bis 140 °C. Der Druck bei der Oligomerisierung liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 1 bis 300 bar, vorzugsweise von 5 bis 100 bar und insbesondere von 20 bis 70 bar. Umfasst das Reaktionssystem mehr als einen Reaktor, so können diese gleiche oder verschiedene Temperaturen und gleiche oder verschiedene Drücke aufweisen. So kann beispielsweise im zweiten Reaktor einer Reaktorkaskade eine höhere Temperatur und/oder ein höherer Druck als im ersten Reaktor eingestellt werden, z. B. um einen möglichst vollständigen Umsatz zu erzielen.

In einer speziellen Ausführung werden die zur Oligomerisierung eingesetzten Temperatur und Druckwerte so gewählt, dass das olefinhaltige Einsatzmaterial flüssig oder im überkritischen Zustand vorliegt.

Die Umsetzung in Schritt b) wird vorzugsweise adiabatisch durchgeführt. Dieser Begriff wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung im technischen und nicht im physikochemischen Sinne verstanden. So verläuft die Oligomerisierungsreaktion in der Regel exotherm, so dass das Reaktionsgemisch beim Strömen durch das Reaktionssystem, beispielsweise ein Katalysatorbett, eine Temperaturerhöhung erfährt. Unter adiabatischer Reaktionsführung wird eine Vorgehensweise verstanden, bei der die in einer exothermen Reaktion freiwerdende Wärmemenge von der Reaktionsmischung im Reaktor aufgenommen und keine Kühlung durch Kühlvorrichtungen angewandt wird. Somit wird die Reaktionswärme mit dem Reaktionsgemisch aus dem Reaktor abgeführt, abgesehen von einem Restanteil, der durch natürliche Wärmeleitung und Wärmeabstrahlung vom Reaktor an die Umgebung abgegeben wird.

Zur Oligomerisierung in Schritt b) wird ein Übergangsmetallhaltiger Katalysator eingesetzt. Bevorzugt handelt es sich dabei um heterogene Katalysatoren. Bevorzugte Katalysatoren, für die Umsetzung in Schritt a), die bekanntermaßen eine geringe Oligomeren-Verzweigung bewirken, sind dem Fachmann allgemein bekannt. Dazu zählen die in *Catalysis Today*, 6, 329 (1990), insbesondere Seiten 336 - 338, sowie die in der DE-A-43 39 713 (= WO-A 95/14647) und der DE-A-199 57 173 beschriebenen Katalysatoren, auf die hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird. Ein geeignetes Oligomerisierungsverfahren, bei dem der zur Oligomerisierung eingesetzten Feed-Strom aufgeteilt und mindestens zwei bei unterschiedlichen Temperaturen betriebenen Reaktionszonen zugeführt wird ist in der EP-A-1 457 475 beschrieben, auf die ebenfalls Bezug genommen wird.

Bevorzugt wird ein Oligomerisierungskatalysator eingesetzt, der Nickel enthält. Dabei sind heterogene Katalysatoren bevorzugt, die Nickeloxid enthalten. Die eingesetzten heterogenen Nickel enthaltenden Katalysatoren können unterschiedliche Strukturen aufweisen. Geeignet sind prinzipiell Vollkatalysatoren sowie geträgerte Katalysatoren. Letztere werden bevorzugt eingesetzt. Die Trägermaterialien können z. B. Kieselsäure, Tonerde, Aluminosilicate, Aluminosilicate mit Schichtstrukturen und Zeolithe, wie Mordeinit, Faujasit, Zeolith X, Zeolith-Y und ZSM-5, Zirkoniumoxid, das mit Säuren behandelt ist, oder sulfatiertes Titandioxid sein. Besonders geeignet sind Fällungskatalysatoren, die durch Mischen wässriger Lösungen von Nickelsalzen und Silicaten, z. B. Natriumsilicat mit Nickelnitrat, und gegebenenfalls Aluminiumsalzen, wie Aluminiumnitrat, und Calcinieren erhältlich sind. Weiterhin sind Katalysatoren verwendbar, die durch Einlagerung von Ni^{2+} -Ionen durch Ionenaustausch in natürliche oder synthetische Schichtsilicate, wie Montmorillonite, erhalten werden. Geeignete Katalysatoren können auch durch Imprägnieren von Kieselsäure, Tonerde oder Aluminosilicaten mit wässrigen Lösungen löslicher Nickelsalze, wie Nickelnitrat, Nickelsulfat oder Nickelchlorid, und anschließende Calcinierung erhalten werden.

Nickeloxid enthaltende Katalysatoren sind bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Katalysatoren, die im Wesentlichen aus NiO, SiO₂, TiO₂ und/oder ZrO₂ sowie gegebenenfalls Al₂O₃ bestehen. Am meisten bevorzugt ist ein Katalysator, der als wesentliche aktive Bestandteile 10 bis 70 Gew.-% Nickeloxid, 5 bis 30 Gew.-% Titandioxid und/oder Zirkondioxid, 0 bis 20 Gew.-% Aluminiumoxid und als Rest Siliciumdioxid enthält. Ein solcher Katalysator ist durch Fällung der Katalysatormasse bei pH 5 bis 9 durch Zugabe einer Nickelnitrat enthaltenden wässrigen Lösung zu einer Alkaliwasserglaslösung, die Titandioxid und/oder Zirkondioxid enthält, Filtrieren, Trocknen und Tempern bei 350 bis 650 °C erhältlich. Zur Herstellung dieser Katalysatoren wird im Einzelnen auf die DE-43 39 713 verwiesen. Auf die Offenbarung dieser Druckschrift und den darin zitierten Stand der Technik wird vollinhaltlich Bezug genommen.

In einer weiteren Ausführungsform wird als Katalysator in Schritt b) ein Nickelkatalysator gemäß der DE-A-199 57 173 eingesetzt. Dabei handelt es sich im Wesentlichen um Aluminiumoxid, das mit einer Nickelverbindung und einer Schwefelverbindung beaufschlagt wurde. Vorzugsweise liegt im fertigen Katalysator ein molares Verhältnis von Schwefel zu Nickel im Bereich von 0,25 : 1 bis 0,38 : 1 vor.

Der Katalysator liegt vorzugsweise in stückiger Form, z. B. in Form von Tabletten, z. B. mit einem Durchmesser von 2 bis 6 mm und einer Höhe von 3 bis 5 mm, Ringen mit z. B. 5 bis 7 mm Außendurchmesser, 2 bis 5 mm Höhe und 2 bis 3 mm Lochdurchmesser, oder Strängen unterschiedlicher Länge eines Durchmessers von z. B. 1,5 bis 5 mm, vor. Derartige Formen werden auf an sich bekannte Weise durch Tablettierung oder Extrusion, meist unter Verwendung eines Tablettierhilfsmittels, wie Graphit oder Stearinsäure, erhalten.

Vorzugsweise wird in Schritt b) ein C₄-Kohlenwasserstoffgemisch zur Oligomerisierung eingesetzt und ein Oligomerisierungsprodukt erhalten, das 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-%, speziell 3 bis 15 Gew.-% C₁₆-Olefine, bezogen auf das Gesamtgewicht des Oligomerisierungsprodukts enthält.

Schritt c) Destillation

Aus dem Reaktionsauszug der Oligomerisierungsreaktion wird in einem oder mehreren Trennschritten eine C₁₆-Olefinfraktion isoliert.

Die destillative Auftrennung des in Schritt b) erhaltenen Oligomerisierungsproduktes unter Erhalt eines an C₁₆-Olefinen angereicherten Olefinstroms kann dabei kontinuierlich oder satzweise (diskontinuierlich) erfolgen.

40

Geeignete Destillationsvorrichtungen sind die üblichen, dem Fachmann bekannten Apparaturen. Dazu zählen z. B. Destillationskolonnen, wie Bodenkolonnen, die ge-

wünschtenfalls mit Einbauten, Ventilen, Seitenabzügen usw. ausgerüstet sein können, Verdampfer, wie Dünnschichtverdampfer, Fallfilmverdampfer, Wischblattverdampfer, Sambah-Verdampfer usw. und Kombinationen davon. Bevorzugt erfolgt die Isolierung der C₁₆-Olefinfraktion durch fraktionierte Destillation.

5

Die Destillation selbst kann in einer oder in mehreren miteinander gekoppelten Destillationskolonnen erfolgen.

10

Die eingesetzte Destillationskolonne bzw. die Destillationskolonnen können in einer an sich bekannten Ausführung realisiert werden (siehe z. B. Sattler, Thermische Trennverfahren, 2. Auflage 1995, Weinheim, S. 135ff; Perry's Chemical Engineers Handbook, 7. Auflage 1997, New York, Section 13). Die eingesetzten Destillationskolonnen können trennwirksame Einbauten enthalten, wie Trennböden, z. B. Lochböden, Glockenböden oder Ventilböden, geordnete Packungen, z. B. Blech- oder Gewebepackungen, oder regellose Schüttungen von Füllkörpern. Im Fall der Verwendung von Bodenkolonnen mit Ablaufschächten beträgt die Schachtverweilzeit vorzugsweise wenigstens 5 Sekunden, besonders bevorzugt wenigstens 7 Sekunden. Die konkreten Auslegungs- und Betriebsdaten, wie die in der/den eingesetzten Kolonne(n) notwendige Stufenzahl und das Rücklaufverhältnis kann der Fachmann nach bekannten Methoden ermitteln.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform verwendet man zur Destillation eine Kombination aus zwei Kolonnen. In diesem Falle werden die Olefinoligomere mit weniger als 16 Kohlenstoffatomen (d. h. beim Einsatz eines C₄-Kohlenwasserstoffgemischs die C₈- und C₁₂-Oligomere) als Kopfprodukt der ersten Kolonne entnommen. Der an C₁₆-Olefinen angereicherte Olefinstrom fällt als Kopfprodukt der zweiten Kolonne an. Olefinoligomere mit mehr als 16 Kohlenstoffatomen (d. h. beim Einsatz eines C₄-Kohlenwasserstoffgemischs die C₂₀-, C₂₄- und höhere Oligomere) fallen als Sumpfprodukt der zweiten Kolonne an.

25

30

Als Verdampfer und Kondensatoren eignen sich ebenfalls an sich bekannte Apparatetypen. Als Verdampfer kann ein dafür übliches beheizbares Gefäß oder ein Verdampfer mit Zwangsumlauf, beispielsweise ein Fallfilmverdampfer, eingesetzt werden. Werden zur Destillation zwei Destillationskolonnen eingesetzt, so können diese mit gleichen oder unterschiedlichen Verdampfer und Kondensatoren versehen sein.

35

Vorzugsweise betragen die bei der Destillation auftretenden Sumpftemperaturen höchstens 300 °C, besonders bevorzugt höchstens 250 °C. Zur Einhaltung dieser Maximaltemperaturen kann die Destillation gewünschtenfalls unter einem geeigneten Vakuum durchgeführt werden.

40

Vorzugsweise wird in Schritt c) ein an C₁₆-Olefinen angereicherter Olefinstrom isoliert, der einen Gehalt an Olefinen mit 16 Kohlenstoffatomen von mindestens 95 Gew.-%,

5 besonders bevorzugt mindestens 98 Gew.-%, insbesondere wenigstens 99 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des an C₁₆-Olefinen angereicherten Olefinstroms, aufweist. Speziell wird in Schritt c) ein an C₁₆-Olefinen angereicherter Olefinstrom isoliert, der im Wesentlichen (d. h. zu mehr als 99,5 Gew.-%) aus Olefinen mit 16 Kohlenstoffatomen besteht.

Schritt d) Hydroformylierung

10 Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Alkoholgemischs wird der an C₁₆-Olefinen angereicherte Olefinstrom hydroformyliert und anschließend zu C₁₇-Alkoholen hydriert. Dabei kann die Herstellung des Alkoholgemischs einstufig oder in zwei separaten Reaktionsschritten erfolgen.

15 Eine Übersicht über Hydroformylierungsverfahren und geeignete Katalysatoren findet sich in Beller et al., Journal of Molecular Catalysis A 104 (1995), S. 17 - 85.

Es ist für die vorliegende Erfindung kritisch, dass die Hydroformylierung in Gegenwart eines Cobalt-Hydroformylierungskatalysators erfolgt.

20 Die Menge des Hydroformylierungskatalysators beträgt im Allgemeinen 0,001 bis 0,5 Gew.-%, gerechnet als Cobaltmetall, bezogen auf die Menge der zu hydroformylierenden Olefine.

25 Die Reaktionstemperatur liegt im Allgemeinen im Bereich von etwa 100 bis 250 °C, bevorzugt 150 bis 210 °C.

Die Reaktion kann bei einem erhöhten Druck von etwa 10 bis 650 bar, vorzugsweise 25 bis 350 bar, durchgeführt werden.

30 In einer geeigneten Ausführung erfolgt die Hydroformylierung in Gegenwart von Wasser; sie kann allerdings auch in Abwesenheit von Wasser durchgeführt werden.

35 Kohlenmonoxid und Wasserstoff werden üblicherweise in Form eines Gemisches, dem so genannten Synthesegas, eingesetzt. Die Zusammensetzung des eingesetzten Synthesegases kann in weiten Bereich variieren. Das molare Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff beträgt in der Regel etwa 2,5 : 1 bis 1 : 2,5. Ein bevorzugtes Verhältnis liegt bei etwa 1 : 1.

40 Der hydroformylierungsaktive Cobaltkatalysator ist HCo(CO)₄. Der Katalysator kann außerhalb des Hydroformylierungsreaktors, z. B. aus einem Cobalt(II)-salz in Gegenwart von Synthesegas, präformiert und zusammen mit den C₁₆-Olefinen und dem Synthesegas in den Hydroformylierungsreaktor eingeführt werden. Alternativ kann die Bil-

5 dung der katalytisch aktiven Spezies aus Katalysatorvorstufen erst unter den Hydroformylierungsbedingungen, d. h. in der Reaktionszone, erfolgen. Geeignete Katalysatorvorstufen sind Cobalt(II)-salze, wie Cobalt(II)-carboxylate, z. B. Cobalt(II)-formiat, Cobalt(II)-acetat und Cobalt(II)-ethylhexanoat; sowie Cobalt(II)-acetylacetonat oder $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

10 Der homogen im Reaktionsmedium gelöste Cobaltkatalysator kann vom Hydroformylierungsprodukt geeigneterweise abgetrennt werden, indem der Reaktionsaustrag der Hydroformylierung zunächst in Gegenwart einer sauren wässrigen Lösung mit Sauerstoff oder Luft behandelt wird. Dabei wird der Cobaltkatalysator unter Bildung von Cobalt(II)-salzen oxidativ zerstört. Die Cobalt(II)-salze sind wasserlöslich und können durch Extraktion mit Wasser vom Reaktionsaustrag abgetrennt werden. Sie können in der Regel erneut zur Herstellung eines Hydroformylierungskatalysators genutzt und in das Hydroformylierungsverfahren zurückgeführt werden.

15 Zur kontinuierlichen Durchführung der Hydroformylierung kann man z. B. so vorgehen, dass (i) eine wässrige Cobalt(II)-salzlösung mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid unter Bildung eines hydroformylierungsaktiven Cobaltkatalysators innig in Kontakt gebracht wird; (ii) die den Cobaltkatalysator enthaltende wässrige Phase in einer Reaktionszone mit den Olefinen sowie Wasserstoff und Kohlenmonoxid innig in Kontakt gebracht wird, wobei der Cobaltkatalysator in die organische Phase extrahiert wird und die Olefine hydroformyliert werden; und (iii) der Austrag aus der Reaktionszone mit Sauerstoff behandelt wird, wobei der Cobaltkatalysator unter Bildung von Cobalt(II)-salzen zersetzt wird, die Cobalt(II)-salze in die wässrige Phase zurückextrahiert werden und die Phasen getrennt werden. Die wässrige Cobalt(II)-salzlösung wird dann in das Verfahren zurückgeführt. Als geeignete Cobalt(II)-salze kommen vor allem Cobalt(II)-acetat, Cobalt(II)-formiat und Cobalt(II)-ethylhexanoat in Betracht. Mit Vorteil kann die Bildung des Cobaltkatalysators, die Extraktion des Cobaltkatalysators in die organische Phase und die Hydroformylierung der Olefine in einem Schritt erfolgen, indem die wässrige Cobalt(II)-salzlösung, die Olefine und gegebenenfalls das organische Lösungsmittel sowie Wasserstoff und Kohlenmonoxid in der Reaktionszone unter Hydroformylierungsbedingungen, z. B. mittels einer Mischdüse, innig in Kontakt gebracht werden.

35 Die bei der Hydroformylierung erhaltenen rohen Aldehyde bzw. Aldehyd/Alkohol-Gemische können vor der Hydrierung gewünschtenfalls nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren isoliert und gegebenenfalls gereinigt werden. In der Regel kann das nach Entfernen des Hydroformylierungskatalysators erhaltene Produktgemisch ohne weitere Aufarbeitung in der Hydrierung eingesetzt werden.

40 Hydrierung

Zur Hydrierung werden die bei der Hydroformylierung erhaltenen Reaktionsgemische mit Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierkatalysators umgesetzt.

5 Geeignete Hydrierkatalysatoren sind im Allgemeinen Übergangsmetalle, wie z. B. Cr, Mo, W, Fe, Rh, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, 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. Bevorzugt wird für die Herstellung
10 der erfindungsgemäßen Tensidalkohole ein Co/Mo-Katalysator eingesetzt. Die Hydrierung der Oxo-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.

15

Aus dem nach der Hydrierung erhaltenen Reaktionsgemisch kann nach üblichen, dem Fachmann bekannten Reinigungsverfahren, insbesondere durch fraktionierte Destillation, das erfindungsgemäße C₁₇-Alkoholgemisch rein gewonnen werden.

20 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein C₁₇-Alkoholgemisch, das dadurch erhältlich, dass man

- a) ein Kohlenwasserstoffeinsatzmaterial bereitstellt, das wenigstens ein Olefin mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen enthält,
25
- b) das Kohlenwasserstoffeinsatzmaterial einer Oligomerisierung an einem Übergangsmetallhaltigen Katalysator unterwirft,
- c) das in Schritt b) erhaltene Oligomerisierungsprodukt einer destillativen Auftrennung unter Erhalt eines an C₁₆-Olefinen angereicherten Olefinstroms unterzieht,
30
- d) den in Schritt c) erhaltenen an C₁₆-Olefinen angereicherten Olefinstrom einer Hydroformylierung durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Cobalt-Hydroformylierungskatalysators und anschließend einer Hydrierung unterzieht.
35

Bezüglich geeigneter und bevorzugter Ausführungen der Verfahrensschritte a) bis d) wird auf die vorherigen Angaben zu diesen Schritten in vollem Umfang Bezug genommen.

40

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein C₁₇-Alkoholgemisch, das einen mittleren Verzweigungsgrad (Iso-Index) von 2,8 bis 3,7, besonders bevorzugt von 2,9 bis 3,6,

insbesondere von 3,01 bis 3,5 speziell von 3,05 bis 3,4 aufweist. Ein besonders bevorzugter mittlerer Verzweigungsgrad liegt im Bereich von etwa 3,1. Als Verzweigungsgrad ist die Zahl der Methylgruppen in einem Molekül des Alkohols abzüglich 1 definiert. Der mittlere Verzweigungsgrad ist der statistische Mittelwert der Verzweigungsgrade der Moleküle einer Probe. Der mittlere Verzweigungsgrad kann wie folgt
5 ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt werden: Dazu wird eine Probe des Alkohols zunächst einer Derivatisierung mit Trichloracetylisocyanat (TAI) unterzogen. Dabei werden die Alkohole in die Carbaminsäureester überführt. Die Signale der veresterten primären Alkohole liegen bei $\delta = 4,7$ bis 4,0 ppm, die der (soweit vorhanden) veresterten
10 sekundären Alkohole bei etwa 5 ppm und in der Probe vorhandenes Wasser reagiert mit TAI zur Carbaminsäure ab. Alle Methyl-, Methylen- und Methinprotonen liegen im Bereich von 2,4 bis 0,4 ppm. Die Signale < 1 ppm sind dabei den Methylgruppen zugeordnet. Aus dem so erhaltenen Spektrum lässt sich der mittlere Verzweigungsgrad (Iso-Index) wie folgt berechnen:

15

$$\text{Iso-Index} = ((F(\text{CH}_3) / 3) / (F(\text{CH}_2\text{-OH}) / 2)) - 1$$

wobei $F(\text{CH}_3)$ für die den Methylprotonen entsprechende Signalfläche und $F(\text{CH}_2\text{-OH})$ für die Signalfläche der Methylenprotonen in der $\text{CH}_2\text{-OH}$ -Gruppe steht.

20

Das C_{17} -Alkoholgemisch weist vorzugsweise einen Gehalt an Alkoholen mit 17 Kohlenstoffatomen von mindestens 95 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 98 Gew.-%, insbesondere wenigstens 99 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des C_{17} -Alkoholgemischs, auf. Speziell handelt es sich um ein C_{17} -Alkoholgemisch, das im
25 Wesentlichen (d. h. zu mehr als 99,5 Gew.-%, speziell zu mehr als 99,9 Gew.-%) aus Alkoholen mit 17 Kohlenstoffatomen besteht.

Erfindungsgemäße C_{17} -Alkoholgemische sind vorzugsweise nach dem eingangs definierten Verfahren erhältlich.

30

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines C_{17} -Alkoholgemischs, wie zuvor definiert, als Waschmitteltensid oder zur Herstellung von Waschmitteltensiden, zur Herstellung von Schmierstoffen, zur Herstellung von Weichmacher-Estern, zur Herstellung von Estern ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren, als Bestandteil von Trägerölen für Kraftstoffadditive, als Reaktivverdünner für Epoxidharze
35 und als Lösungsmittel für Kosmetika.

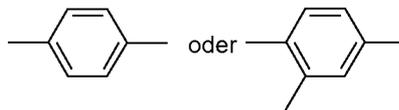
Für die Verwendung als Waschmitteltenside eignen sich prinzipiell Tenside der allgemeinen Formel $\text{R}^1\text{-X}$, wobei es sich bei R^1 um einen von einem erfindungsgemäßen C_{17} -Alkoholgemisch abgeleiteten aliphatischen Alkylrest $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ handelt und bei X um eine hydrophile Gruppe handelt, die vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe von Sulfonatgruppen, Polyoxyalkylengruppen, anionisch modifizierten Polyoxyalkylengrup-

40

pen, Glucosidgruppen, Aminoxidgruppen, etc. Solche Tenside per se sind nicht Gegenstand dieser Anmeldung.

Schmierstoffe auf Basis der erfindungsgemäßen C₁₇-Alkoholgemische eignen sich beispielsweise als Motorenöle und Getriebeöle. Als Schmierstoffe werden dabei vorzugsweise Ester der allgemeinen Formel (RO-C(=O))_y-X-(C(=O)OR) eingesetzt, worin X für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylenrest oder Arylenrest steht und die Reste R für aliphatische Alkylreste der Formel C₁₇H₃₅- stehen, die sich von dem erfindungsgemäßen C₁₇-Alkoholgemisch durch formale Abspaltung der OH-Gruppen ableiten.

Bevorzugt steht der Rest X für einen Arylenrest der Formeln



Des Weiteren bevorzugt steht der Rest X für einen Rest der Formel (CR¹R²)_n worin R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₅-Alkylreste stehen und n die Bedeutungen 2 bis 12 besitzt, z. B. für einen -(CH₂)_n-Rest.

Derartige Schmierstoffe und ihre Formulierung sind in der EP 0 264 842 beschrieben, auf die Bezug genommen wird.

Geeignete Weichmacherester sind durch Umsetzung einer Dicarbonsäure mit einem erfindungsgemäßen C₁₇-Alkoholgemisch nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren erhältlich. Als Dicarbonsäuren kommen aromatische und aliphatische organische Dicarbonsäuren mit vorzugsweise 3 bis 12 Kohlenstoffatomen in Betracht. Besonders bevorzugt sind derartige Dicarbonsäuren mit 6 bis 8 Kohlenstoffatomen wie Adipinsäure und Phthalsäure. An Stelle der Dicarbonsäuren können auch deren bei Veresterungsreaktionen in der Regel reaktiveren Derivate wie Anhydride, im Falle der Phthalsäure etwa das Phthalsäureanhydrid, oder die Säuredichloride zum Einsatz kommen. Die Herstellung solcher Weichmacherester ist z. B. in der DE-A-102 36 279 beschrieben, auf die hier Bezug genommen wird. Die erfindungsgemäßen C₁₇-Alkoholgemische eignen sich zur Herstellung von Weichmachern für diverse Kunststoffe, insbesondere PVC und Polyolefine.

Die erfindungsgemäßen C₁₇-Alkoholgemische eignen sich weiter zur Herstellung von Estern ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren, die z. B. bei der Herstellung von Polymerisaten durch radikalische Polymerisation zum Einsatz kommen. Geeignete ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren sind z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäu-

re, Aconitsäure und Fumarsäure. Insbesondere handelt es sich um Ester der Acrylsäure, Methacrylsäure sowie die Ester und die Halbestere der Maleinsäure.

- 5 Kraftstoffadditive, speziell für Diesel- und Ottomotoren, werden üblicherweise in Form so genannter Additivpakete eingesetzt. Diese enthalten in der Regel ein Trägeröl. Das Trägeröl fungiert dabei als Träger für weitere, in der Regel detergentzaktive, Additive. Die erfindungsgemäßen C₁₇-Alkoholgemische eignen sich vorteilhaft als Trägeröl oder als Komponente eines Trägerölgemischs.
- 10 Zur Kombination mit dem erfindungsgemäßen C₁₇-Alkoholgemisch geeignete mineralische Trägeröle sind bei der Erdölverarbeitung anfallende Fraktionen, wie Brightstock oder Grundöle mit Viskositäten wie beispielsweise aus der Klasse SN 500 bis 2000; aber auch aromatische Kohlenwasserstoffe, paraffinische Kohlenwasserstoffe und Alkoxyalkanole. Brauchbar ist ebenfalls eine als "hydrocrack oil" bekannte und bei der
- 15 Raffination von Mineralöl anfallende Fraktion (Vakuumdestillatschnitt mit einem Siedebereich von etwa 360 bis 500 °C, erhältlich aus unter Hochdruck katalytisch hydriertem und isomerisiertem sowie entparaffiniertem natürlichen Mineralöl). Ebenfalls geeignet sind Mischungen oben genannter mineralischer Trägeröle.
- 20 Beispiele für mit dem erfindungsgemäßen C₁₇-Alkoholgemisch verwendbare synthetische Trägeröle sind ausgewählt unter: Polyolefinen (Polyalphaolefine oder Polyinternalolefine), (Poly)estern, (Poly)alkoxyaten, Polyethern, aliphatischen Polyetheraminen, alkylphenolgestarteten Polyethern, alkylphenolgestarteten Polyetheraminen und Carbonsäureester langkettiger Alkanole.
- 25 Beispiele für geeignete Polyolefine sind Olefinpolymerisate mit M_n = 400 bis 1800, vor allem auf Polybuten- oder Polyisobuten-Basis (hydriert oder nicht hydriert).
- Beispiele für geeignete Polyether oder Polyetheramine sind vorzugsweise
- 30 Polyoxy-C₂-C₄-alkylengruppierungen enthaltende Verbindungen, welche durch Umsetzung von C₂-C₆₀-Alkanolen, C₆-C₃₀-Alkandiolen, Mono- oder Di-C₂-C₃₀-alkylaminen, C₁-C₃₀-Alkylcyclohexanolen oder C₁-C₃₀-Alkylphenolen mit 1 bis 30 mol Ethylenoxid und/ oder Propylenoxid und/oder Butylenoxid pro Hydroxylgruppe oder Aminogruppe und, im Falle der Polyetheramine, durch anschließende reduktive Aminierung mit Ammoniak, Monoaminen oder Polyaminen erhältlich sind. Derartige Produkte werden insbesondere in EP-A-310 875, EP-A-356 725, EP-A-700 985 und US-A-4,877,416 beschrieben.
- 35
- 40 Beispiele für Carbonsäureester langkettiger Alkanole sind insbesondere Ester aus Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren mit langkettigen Alkanolen oder Polyolen, wie sie insbesondere in der DE-A-38 38 918 beschrieben sind. Als Mono-, Di- oder Tricarbonsäuren können aliphatische oder aromatische Säuren eingesetzt werden, als Esteralkohole

bzw. -polyole eignen sich vor allem langkettige Vertreter mit beispielsweise 6 bis 24 C-Atomen. Typische Vertreter der Ester sind Adipate, Phthalate, iso-Phthalate, Terephthalate und Trimellitate des Isooctanols, Isononanols, Isodecanols und des Isotridecanols, wie z. B. Di-(n- oder Iso-tridecyl)phthalat.

5

Weitere geeignete Trägerölsysteme sind beispielsweise beschrieben in DE-A-38 26 608, DE-A-41 42 241, DE-A-43 09 074, EP-A-0 452 328 und EP-A-0 548 617, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird. Weitere geeignete synthetische Trägeröle sind auch alkoxylierte Alkylphenole, wie sie in der

10

DE-A-10 102 913.6 beschrieben sind.

Die erfindungsgemäßen C₁₇-Alkoholgemische eignen sich in der Kosmetik speziell als Lösungsmittel für Riechstoffe. Sie zeichnen sich dabei durch ihren geringen Eigengeruch und die gute Löslichkeit einer Vielzahl verschiedener Riechstoffe in ihnen aus.

15

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

Olefinoligomerisierung:

20

In einem isotherm betriebenen Reaktor einer Länge von etwa 1,5 m und eines Durchmessers von 30 mm wurde bei 20 bar und 80 °C Raffinat II der nachstehenden Zusammensetzungen an einem heterogenen Katalysator umgesetzt.

25

i-Butan:	3 Gew.-%
n-Butan:	15 Gew.-%
i-Buten:	2 Gew.-%
Buten-1:	30 Gew.-%
Buten-2-trans:	32 Gew.-%
Buten-2-cis:	18 Gew.-%

30

Als Katalysator diente ein Material, das gemäß der DE-A-43 39 713 in Form von Tabletten (5 mm x 5 mm) hergestellt worden war. Die Zusammensetzung in Gew.-% der Aktivkomponenten war: 50 Gew.-% NiO, 12,5 Gew.-% TiO₂, 33,5 Gew.-% SiO₂, 4 Gew.-% Al₂O₃. Der Durchsatz betrug 0,75 kg Raffinat II/(l (Kat) x h). Man arbeitete ohne Rückführung von C₄-Kohlenwasserstoffen. Der C₄-Umsatz, bezogen auf die im Raffinat II enthaltenen Butene, betrug 52,0 Gew.-%.

35

Die Selektivität in Gew.-% war wie folgt: C₈: 76,9; C₁₂: 18,4 und C₁₆₊: 4,7.

40

Destillation des C₁₆₊-Gemischs:

Das rohe C₁₆₊-Gemisch wurde in einer technischen Destillationsanlage bestehend aus zwei Kolonnen mit je ca. 15 m Packungshöhe (250 m²/m³) destilliert. Dabei wurden in der ersten Kolonne (Vorlaufkolonne) noch enthaltene Leichtsieder (vor allem C₁₂-Olefine) über Kopf genommen. In der zweiten Kolonne (Hauptlaufkolonne) wurde über Kopf das C₁₆-Olefin mit einer Reinheit von > 99 % abgenommen, während die C₂₀₊-Olefine im Sumpf abgetrennt wurden. Die beiden Kolonnen wurden mit folgenden Parametern betrieben:

	Vorlaufkolonne	Hauptlaufkolonne
Kopftemperatur	135 °C	165 °C
Sumpftemperatur	180 – 182 °C	225 – 230 °C
Druck (Kopf)	85 mbar	60 mbar
Druckverlust über Packung	ca. 5 mbar	ca. 50 mbar
Zulauf	2700 kg/h	2500 kg/h
Kopfabzug	200 kg/h	1700 kg/h
Rücklauf	850 kg/h	3000 kg/h
Sumpfabzug	2500 kg/h	800 kg/h

10 Hydroformylierung:

Die in EP 1 204 624 beschriebene Hydroformylierungsanlage wurde kontinuierlich mit 2,2 t/h C₁₆-Olefin und 0,2 t/h einer wässrigen Cobaltsalzlösung beschickt. Dabei wurden im Reaktor folgende Bedingungen eingestellt:

15 Cobaltkonzentration	0,10 Gew.-%
Temperatur	185 °C
Druck (CO/H ₂ ca. 1:1)	280 bar

20 Der Austrag der Hydroformylierung wurde, wie in EP 1 204 624 beschrieben, oxidativ entcobaltet und anschließend in der in DE 10 036 172 beschriebenen Hydrieranlage am dort beschriebenen Co/Cu/Mo-Katalysator zum Alkohol hydriert. Dabei wurden folgende Parameter eingestellt:

25 Temperatur	160 °C
Druck (H ₂)	280 bar

Der so erhaltene Rohalkohol wurde in der oben beschriebenen Destillationsanlage unter folgenden Bedingungen zum Reinalkohol aufgereinigt.

	Vorlaufkolonne	Hauptlaufkolonne
30 Kopftemperatur	155 °C	214 °C
Sumpftemperatur	222 °C	235 °C

Druck (Kopf)	60 mbar	60 mbar
Druckverlust über Packung	20 mbar	20 mbar
Zulauf	2450 kg/h	2000 kg/h
Kopfabzug	450 kg/h	1800 kg/h
Rücklauf	850 kg/h	900 kg/h
Sumpfabzug	2000 kg/h	200 kg/h

Vorschrift zur Bestimmung des Iso-Index des C₁₇-Alkoholgemischs über ¹H-NMR:

- 5 Ca. 20 mg C₁₇-Alkoholgemisch werden in 0,4 ml CDCl₃ gelöst und eine kleine Menge TMS zur Frequenzreferierung zugegeben. Danach wird die Lösung mit 0,2 ml TAI versetzt, in ein 5 mm NMR-Röhrchen gefüllt und im NMR-Spektrometer vermessen.

Messbedingungen:

- 10 Spektrometerfrequenz: 400 MHz
Relaxationsdelay: 10 s
Pulswinkel: 30°
Aufgenommene Datenpunkte: 64 K
Scanzahl: 64
- 15 Transformierte Datenpunkte 64 K
Exponentialmultiplikation: 0,2 Hz

- 20 Nach Fouriertransformation, automatischer Phasen- und Basislinienkorrektur erfolgt eine manuelle Integration der Bereiche 4,7 bis 3,7 ppm (alle mit TAI veresterten primären Alkohole) und 2,4 bis – 0,4 ppm (alle Methyl-, Methylen- und Methinprotonen). Dabei werden die Integralphasen nullter Ordnung so gewählt, dass Anfang und Ende der Integralkurven im Wesentlichen horizontal verlaufen. Die Signale < 1 ppm werden den Methylgruppen zugeordnet.

- 25 Iso-Index: 3,1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines C₁₇-Alkoholgemischs, bei dem man
 - 5 a) ein Kohlenwasserstoffeinsatzmaterial bereitstellt, das wenigstens ein Olefin mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen enthält,
 - b) das Kohlenwasserstoffeinsatzmaterial einer Oligomerisierung an einem
10 übergangsmetallhaltigen Katalysator unterwirft,
 - c) das in Schritt b) erhaltene Oligomerisierungsprodukt einer destillativen Auftrennung unter Erhalt eines an C₁₆-Olefinen angereicherten Olefinstroms unterzieht,
 - 15 d) den in Schritt c) erhaltenen an C₁₆-Olefinen angereicherten Olefinstrom einer Hydroformylierung durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Cobalt-Hydroformylierungskatalysators und anschließend einer Hydrierung unterzieht.
- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei in Schritt a) ein C₄-Kohlenwasserstoffgemisch bereitgestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei in Schritt a) als C₄-Kohlenwasserstoffgemisch ein Raffinat II bereitgestellt wird.
- 25 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der in Schritt b) eingesetzte Oligomerisierungskatalysator Nickeloxid enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei der Katalysator im Wesentlichen aus NiO,
30 SiO₂, TiO₂ und/oder ZrO₂ sowie gegebenenfalls Al₂O₃ besteht.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in Schritt b) ein C₄-Kohlenwasserstoffgemisch zur Oligomerisierung eingesetzt und ein Oligomerisierungsprodukt erhalten wird, das 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis
35 20 Gew.-%, speziell 3 bis 15 Gew.-% C₁₆-Olefine, bezogen auf das Gesamtgewicht des Oligomerisierungsprodukts, enthält.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem man in Schritt c)
40 einen an C₁₆-Olefinen angereicherten Olefinstrom abtrennt, der einen Gehalt an Olefinen mit 16 Kohlenstoffatomen von mindestens 95 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 98 Gew.-%, insbesondere wenigstens 99 Gew.-%, bezogen

auf das Gesamtgewicht des an C₁₆-Olefinen angereicherten Olefinstroms, aufweist.

- 5
8. C₁₇-Alkoholgemisch, dadurch erhältlich, dass man
- 10
- a) ein Kohlenwasserstoffeinsatzmaterial bereitstellt, das wenigstens ein Olefin mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen enthält,
- b) das Kohlenwasserstoffeinsatzmaterial einer Oligomerisierung an einem Übergangsmetallhaltigen Katalysator unterwirft,
- 15
- c) das in Schritt b) erhaltene Oligomerisierungsprodukt einer destillativen Auftrennung unter Erhalt eines an C₁₆-Olefinen angereicherten Olefinstroms unterzieht,
- d) den in Schritt c) erhaltenen an C₁₆-Olefinen angereicherten Olefinstrom einer Hydroformylierung durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Cobalt-Hydroformylierungskatalysators und anschließend einer Hydrierung unterzieht.
- 20
9. C₁₇-Alkoholgemisch nach Anspruch 8, das einen mittleren Verzweigungsgrad (Iso-Index) von 2,8 bis 3,7, bevorzugt von 2,9 bis 3,6, insbesondere von 3,01 bis 3,5, speziell von 3,05 bis 3,4, aufweist.
- 25
10. C₁₇-Alkoholgemisch nach einem der Ansprüche 8 oder 9, das einen Gehalt an Alkoholen mit 17 Kohlenstoffatomen von mindestens 95 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 98 Gew.-%, insbesondere wenigstens 99 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des C₁₇-Alkoholgemischs, aufweist.
- 30
11. C₁₇-Alkoholgemisch nach einem der Ansprüche 8 bis 10, das durch ein Verfahren, wie in einem der Ansprüche 1 bis 7 definiert, erhältlich ist.
- 35
12. Verwendung eines C₁₇-Alkoholgemischs, wie in einem der Ansprüche 8 bis 11 definiert, als Waschmitteltensid oder zur Herstellung von Waschmitteltensiden, zur Herstellung von Schmierstoffen, zur Herstellung von Weichmacher-Estern, zur Herstellung von Estern ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren, als Bestandteil von Trägerölen für Kraftstoffadditive, als Reaktivverdünner für Epoxidharze und als Lösungsmittel für Kosmetika.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/054252

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C29/16 C07C31/02		
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	DE 102 27 995 A1 (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH [DE]) 25 September 2003 (2003-09-25) cited in the application Anspruch 1; Absätze 2, 24-78,100	1,2,8-12
Y	Anspruch 1; Absätze 2, 24-78,100	3-7
Y	DE 199 15 357 A1 (BASF AG [DE]) 12 October 2000 (2000-10-12) cited in the application Ansprüche 1-5; Spalte 6, Zeilen 23-47	3-7
X	EP 0 987 242 A (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH [DE]) 22 March 2000 (2000-03-22) cited in the application Absätze 2,9-26	8-12
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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		*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
E earlier document but published on or after the international filing date		*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
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)		*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.
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		*&* document member of the same patent family
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
14 September 2009	28/09/2009	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Grammenoudi, S	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/054252

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 987 241 A (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH [DE]) 22 March 2000 (2000-03-22) cited in the application Absätze 2,13; Beispiele 1-3 -----	8-12
X	DE 102 41 266 A1 (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH [DE]) 18 March 2004 (2004-03-18) cited in the application Absätze 39; Beispiele 1-4 -----	8-12
X	EP 0 987 243 A (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH [DE]) 22 March 2000 (2000-03-22) Absätze 2,13; Beispiele 1-3 -----	8-12
X	EP 0 987 240 A (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH [DE]) 22 March 2000 (2000-03-22) Absätze 2,11; Beispiele 1,2 -----	8-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/054252

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10227995	A1	25-09-2003	NONE
DE 19915357	A1	12-10-2000	WO 0059849 A2 EP 1165469 A2
EP 0987242	A	22-03-2000	AT 228988 T BR 9904171 A CA 2282215 A1 CN 1255476 A DE 19842371 A1 ES 2185282 T3 ID 23133 A JP 2000086555 A KR 20000023180 A PL 335434 A1 RO 120903 B1 SG 89297 A1 TW 546280 B US 6407295 B1 ZA 9905925 A
EP 0987241	A	22-03-2000	AT 228987 T BR 9904167 A CA 2282162 A1 CN 1255477 A CZ 9903265 A3 DE 19842370 A1 ES 2185281 T3 ID 23135 A JP 2000086554 A KR 20000023224 A PL 335433 A1 RO 120482 B1 SG 89294 A1 TW 527341 B US 6239318 B1 ZA 9905924 A
DE 10241266	A1	18-03-2004	NONE
EP 0987243	A	22-03-2000	AT 228989 T BR 9904166 A CA 2282148 A1 CN 1255479 A DE 19842368 A1 ES 2185283 T3 ID 23134 A JP 2000095717 A KR 20000023121 A PL 335432 A1 RO 120904 B1 SG 88756 A1 TW 252225 B US 6331657 B1 ZA 9905926 A
EP 0987240	A	22-03-2000	AT 220655 T BR 9904202 A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/054252

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0987240	A	CA 2282949 A1	16-03-2000
		CN 1249293 A	05-04-2000
		DE 19842369 A1	23-03-2000
		ES 2179577 T3	16-01-2003
		ID 23136 A	15-03-2000
		JP 2000086552 A	28-03-2000
		KR 20000023120 A	25-04-2000
		PL 335204 A1	27-03-2000
		SG 79278 A1	20-03-2001
		TW 486460 B	11-05-2002
		US 6184424 B1	06-02-2001
		ZA 9905923 A	04-04-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/054252

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07C29/16 C07C31/02		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes 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	DE 102 27 995 A1 (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH [DE]) 25. September 2003 (2003-09-25) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Absätze 2, 24-78,100	1,2,8-12
Y	Anspruch 1; Absätze 2, 24-78,100	3-7
Y	DE 199 15 357 A1 (BASF AG [DE]) 12. Oktober 2000 (2000-10-12) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-5; Spalte 6, Zeilen 23-47	3-7
X	EP 0 987 242 A (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH [DE]) 22. März 2000 (2000-03-22) in der Anmeldung erwähnt Absätze 2,9-26	8-12
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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 *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 14. September 2009		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 28/09/2009
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Grammenoudi, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/054252

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 987 241 A (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH [DE]) 22. März 2000 (2000-03-22) in der Anmeldung erwähnt Absätze 2,13; Beispiele 1-3 -----	8-12
X	DE 102 41 266 A1 (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH [DE]) 18. März 2004 (2004-03-18) in der Anmeldung erwähnt Absätze 39; Beispiele 1-4 -----	8-12
X	EP 0 987 243 A (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH [DE]) 22. März 2000 (2000-03-22) Absätze 2,13; Beispiele 1-3 -----	8-12
X	EP 0 987 240 A (OXENO OLEFINCHEMIE GMBH [DE]) 22. März 2000 (2000-03-22) Absätze 2,11; Beispiele 1,2 -----	8-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/054252

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
DE 10227995	A1	25-09-2003	KEINE		
DE 19915357	A1	12-10-2000	WO EP	0059849 A2 1165469 A2	12-10-2000 02-01-2002
EP 0987242	A	22-03-2000	AT BR CA CN DE ES ID JP KR PL RO SG TW US ZA	228988 T 9904171 A 2282215 A1 1255476 A 19842371 A1 2185282 T3 23133 A 2000086555 A 20000023180 A 335434 A1 120903 B1 89297 A1 546280 B 6407295 B1 9905925 A	15-12-2002 19-09-2000 16-03-2000 07-06-2000 23-03-2000 16-04-2003 15-03-2000 28-03-2000 25-04-2000 27-03-2000 29-09-2006 18-06-2002 11-08-2003 18-06-2002 04-04-2000
EP 0987241	A	22-03-2000	AT BR CA CN CZ DE ES ID JP KR PL RO SG TW US ZA	228987 T 9904167 A 2282162 A1 1255477 A 9903265 A3 19842370 A1 2185281 T3 23135 A 2000086554 A 20000023224 A 335433 A1 120482 B1 89294 A1 527341 B 6239318 B1 9905924 A	15-12-2002 19-09-2000 16-03-2000 07-06-2000 12-04-2000 23-03-2000 16-04-2003 15-03-2000 28-03-2000 25-04-2000 27-03-2000 28-02-2006 18-06-2002 11-04-2003 29-05-2001 04-04-2000
DE 10241266	A1	18-03-2004	KEINE		
EP 0987243	A	22-03-2000	AT BR CA CN DE ES ID JP KR PL RO SG TW US ZA	228989 T 9904166 A 2282148 A1 1255479 A 19842368 A1 2185283 T3 23134 A 2000095717 A 20000023121 A 335432 A1 120904 B1 88756 A1 252225 B 6331657 B1 9905926 A	15-12-2002 19-09-2000 16-03-2000 07-06-2000 23-03-2000 16-04-2003 15-03-2000 04-04-2000 25-04-2000 27-03-2000 29-09-2006 21-05-2002 01-04-2006 18-12-2001 04-04-2000
EP 0987240	A	22-03-2000	AT BR	220655 T 9904202 A	15-08-2002 05-09-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/054252

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0987240	A	CA 2282949 A1	16-03-2000
		CN 1249293 A	05-04-2000
		DE 19842369 A1	23-03-2000
		ES 2179577 T3	16-01-2003
		ID 23136 A	15-03-2000
		JP 2000086552 A	28-03-2000
		KR 20000023120 A	25-04-2000
		PL 335204 A1	27-03-2000
		SG 79278 A1	20-03-2001
		TW 486460 B	11-05-2002
		US 6184424 B1	06-02-2001
		ZA 9905923 A	04-04-2000
