



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 029 423 A1** 2006.12.28

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 029 423.5**

(22) Anmeldetag: **24.06.2005**

(43) Offenlegungstag: **28.12.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08F 8/30** (2006.01)  
**C10M 149/02** (2006.01)

(71) Anmelder:

**BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE**

(74) Vertreter:

**Reitstötter, Kinzebach & Partner GbR, 67059  
Ludwigshafen**

(72) Erfinder:

**Diehl, Klaus, Dr., 67454 Haßloch, DE; Bode,  
Andreas, Dr., 68163 Mannheim, DE; Frauenkron,  
Matthias, Dr., 67251 Freinsheim, DE; Walter, Marc,  
Dr., 67227 Frankenthal, DE; Bitterlich, Stefan, Dr.,  
67246 Dirmstein, DE; Wettling, Thomas, Dr., 67117  
Limburgerhof, DE; Spang, Peter, Dr., 66386 St.  
Ingbert, DE; Schmidtke, Helmut, Dr., 64625  
Bensheim, DE; Fehr, Erich K., Dr., 34246 Vellmar,  
DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines Polyalkenylamins**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Polyalkenylamins, bei dem man das zur Herstellung eingesetzte Lösungsmittel gegen ein davon verschiedenes Lösungsmittel austauscht.

### Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Polyalkenylamins, bei dem man das zur Herstellung eingesetzte Lösungsmittel gegen ein davon verschiedenes Lösungsmittel austauscht.

#### Stand der Technik

**[0002]** Polyalkenylamine, speziell Polybutenylamine und Polyisobutenylamine (Polyisobutenamine PIBA) haben weite Verbreitung als Kraft- und Schmierstoffadditive gefunden. Sie spielen beispielsweise eine wichtige Rolle bei der Reinhaltung von Ventilen und Vergasern bzw. Einspritzsystemen von Ottomotoren und sind Bestandteil kommerzieller Additivpakete, wie sie beispielsweise unter dem Namen Kerocom® PIBA von der BASF Aktiengesellschaft vertrieben werden. Ihre Herstellung erfolgt ausgehend von Polyalkenen, die noch ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen, durch Hydroformylierung und anschließende hydrierende Aminierung, wie sie z. B. in der EP-A-244 616 beschrieben ist.

**[0003]** Die Hydroformylierung und/oder die reduktive Aminierung erfolgen üblicherweise in Gegenwart eines Lösungsmittels, um die Viskosität der hochmolekularen Einsatzstoffe zu senken und so z. B. die Abführung der Reaktionswärme und die Aufarbeitung zu erleichtern. In vielen Fällen ist die Handelsform der Polyalkenylamine ebenfalls eine Lösung, wobei im Allgemeinen dann das Prozesslösungsmittel nach der Reaktion im Endprodukt verbleibt. Es hat sich jedoch gezeigt, dass es aus verschiedenen Gründen vorteilhaft sein kann, das zur Herstellung eingesetzte Lösungsmittel zur Formulierung der Handelsform durch ein anderes Lösungsmittel zu ersetzen. So machen die durch das Herstellungsverfahren bedingten Anforderungen an das Prozesslösungsmittel, beispielsweise hinsichtlich eines geringen Gehalts an Aromaten und Schwefelverbindungen, den Einsatz kostspieliger Lösungsmittel bzw. aufwendige Vorbehandlungsschritte notwendig. Diese Lösungsmittel führen jedoch in vielen Fällen nicht zu einer Verbesserung der Eigenschaften der Handelsform, z. B. hinsichtlich ihrer Eigenschaft bei der Verwendung als Kraft- und Schmierstoffadditiv. Des Weiteren kann es erwünscht sein, ein Handelsprodukt in einem Lösungsmittel bereit zu stellen, bei dem die anwendungstechnischen Eigenschaften des Produkts gezielt durch das Lösungsmittel beeinflusst werden. So werden an Handelsprodukte vielfach bestimmte behördliche Auflagen, beispielsweise hinsichtlich eines ausreichend hohen Flammpunkts gestellt, die durch die Prozesslösungsmittel nicht erfüllt werden. Des Weiteren kann es zur Bereitstellung von Additivpaketen mit komplexem Eigenschaftsprofil vorteilhaft sein, bestimmte anwendungstechnische Eigenschaften über das zur Formulierung eingesetzte Lösungsmittel zu verbessern. Dazu ist es beispielsweise erforderlich, dass das zur Formulierung der Handelsform eingesetzte Lösungsmittel bestimmte chemische Eigenschaften, beispielsweise funktionelle Gruppen, wie Amin-, Alkohol- oder Aldehydfunktionen aufweist.

#### Aufgabenstellung

**[0004]** Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren zur Herstellung eines Polyalkenylamins zur Verfügung zu stellen, das die zuvor genannten Nachteile nicht aufweist. Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung eines Polyalkenylamins gefunden, bei dem man

- a) eine Komponente, die wenigstens ein einfach ungesättigtes Polyalken umfasst, mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff unter Erhalt eines hydroformylierten Polyalkens umsetzt, und
- b) das erhaltene hydroformylierte Polyalken mit Wasserstoff und Ammoniak oder einem Amin, das wenigstens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweist, zu dem Polyalkenylamin umsetzt,

das dadurch gekennzeichnet ist, dass man vor der Durchführung wenigstens eines der Schritte a) oder b) das Polyalken oder das hydroformylierte Polyalken in einem ersten Lösungsmittel löst und das erste Lösungsmittel im Anschluss an diesen oder den nachfolgenden Schritt durch ein zweites Lösungsmittel ersetzt.

**[0005]** Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst verschiedene Ausführungsformen. So kann man das erste Lösungsmittel bereits vor dem Schritt a) oder erst vor dem Schritt b) zufügen. Dies richtet sich beispielsweise nach dem Molekulargewicht und somit der Viskosität der in Schritt a) eingesetzten Polyalkene bzw. der resultierenden hydroformylierten Polyalkene. Wird das erste Lösungsmittel bereits in Schritt a) eingesetzt, so kann der Ersatz durch das zweite Lösungsmittel im Anschluss an Schritt a) oder im Anschluss an Schritt b) erfolgen. Bevorzugt werden beide Schritte a) und b) in Gegenwart des ersten Lösungsmittels durchgeführt und das erste Lösungsmittel im Anschluss an den Schritt b) durch das zweite Lösungsmittel ersetzt. Ein Lösungsmitteltausch zwischen Schritt a) und Schritt b) ist weniger bevorzugt.

**[0006]** Das abgetrennte erste Lösungsmittel wird mit Vorteil in den Schritt a) und/oder b) zurückgeführt, in dem es als Lösungsmittel eingesetzt wird. Auf diese Weise erfordert das erfindungsgemäße Verfahren – bis

auf Ergänzungen, die durch unvermeidliche Verluste erforderlich werden – die lediglich einmalige Bereitstellung einer Menge des ersten Lösungsmittels.

**[0007]** „Ersatz“ oder „Austausch“ des ersten Lösungsmittels durch das zweite Lösungsmittel soll bedeuten, dass die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren resultierende Lösung des Polyalkenylamins in dem zweiten Lösungsmittel höchstens 10 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 5 Gew.-%, insbesondere höchstens 1 Gew.-% des ersten Lösungsmittels enthält. Wird als erstes Lösungsmittel ein Lösungsmittelgemisch eingesetzt, so enthält die Lösung des Polyalkenylamins in dem zweiten Lösungsmittel vorzugsweise höchstens 10 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 5 Gew.-%, insbesondere höchstens 1 Gew.-% an einer oder mehreren Komponenten des ersten Lösungsmittelgemischs. Das isolierte und zurückgeführte erste Lösungsmittel enthält höchstens 10 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 5 Gew.-%, insbesondere höchstens 1 Gew.-% des zweiten Lösungsmittels bzw. (bei Lösungsmittelgemischen) wenigstens einer Komponente des zweiten Lösungsmittels.

**[0008]** Vorzugsweise tritt beim Ersatz des ersten Lösungsmittels durch das zweite Lösungsmittel nie eine Lösung auf, die das Polyalkenylamin in einer Konzentration von mehr als 90 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 70 Gew.-% (d. h. die das Polyalkenylamin enthaltende Lösung enthält das Polyalkenylamin in einer Konzentration von höchstens 90 Gew.-%, besonders bevorzugt von höchstens 70 Gew.-%) enthält.

**[0009]** Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Lösung des Polyalkenylamins in dem zweiten Lösungsmittel weist vorzugsweise einen Gehalt an Polyalkenylamin von 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 70 Gew.-% auf.

**[0010]** Der Austausch des ersten Lösungsmittels durch das zweite Lösungsmittel erfolgt vorzugsweise destillativ. Hierzu destilliert man das erste Lösungsmittel aus der Lösung des Polyalkenylamins ab und fügt kontinuierlich oder periodisch das zweite Lösungsmittel hinzu. Vorzugsweise wird dann als zweites Lösungsmittel ein höher als das erste Lösungsmittel siedendes Mittel eingesetzt und das zweite Lösungsmittel vorzugsweise zumindest teilweise vor und/oder während der Destillation hinzugefügt, um eine unnötige thermische Beanspruchung des gelösten Produkts zu vermeiden. Geeignete Ausführungsformen des Lösungsmitteltauschs durch Destillation werden im Folgenden ausführlich beschrieben. Die Destillation kann dabei kontinuierlich oder satzweise (diskontinuierlich) erfolgen.

**[0011]** Bevorzugt werden das erste Lösungsmittel und das zweite Lösungsmittel so ausgewählt, dass der Siedepunkt oder das Siedende des ersten Lösungsmittels um mindestens 5 K, bevorzugt mindestens 10 K, insbesondere mindestens 20 K niedriger ist als der Siedepunkt oder der Siedebeginn des zweiten Lösungsmittels. Erfolgt dann der destillative Austausch der Lösungsmittel so, dass das zweite Lösungsmittel zumindest teilweise während der Destillation zugefügt wird, kann erfolgreich vermieden werden, dass das Polyalkenylamin zwischenzeitlich im Wesentlichen frei von Lösungsmittel vorliegen muss. So kann eine unerwünschte hohe Viskosität sowie eine erhöhte thermische Belastung des Produkts oder die Notwendigkeit eines hohen Vakuums erfolgreich vermieden werden.

**[0012]** Als erstes Lösungsmittel eignen sich vorzugsweise gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe (auch als Alkane oder Paraffine bezeichnet), gesättigte ringförmige Kohlenwasserstoffe (Cycloalkane), die sowohl als reine Komponenten wie auch in Form von Gemischen eingesetzt werden können. Bevorzugt sind Kohlenwasserstoffe mit einer Kohlenstoffatomanzahl im Bereich von 5 bis 12, insbesondere von 6 bis 10. Dazu zählen beispielsweise n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, n-Nonan, n-Decan, die verzweigten Isomere der zuvor genannten Alkane, Cycloalkane, wie Cyclohexan und dessen alkylierte Derivate und Gemische davon. Als erste Lösungsmittel geeignete kommerziell erhältliche Lösungsmittelgemische sind beispielsweise Erdölfraktionen, die keine oder nur geringe Anteile Aromaten enthalten, insbesondere hydrierte Erdölfraktionen, die als so genannte Spezialbenzine erhältlich sind. Besonders geeignet ist beispielsweise ein Spezialbenzin, das unter der Bezeichnung „Special Boiling Point Spirit“ (SBP) 100/140 erhältlich ist. Dabei handelt es sich um eine hydrierte Benzinfraktion, die im Wesentlichen aus n-, Iso- und Cycloaliphaten mit einer Kohlenstoffatomanzahl im Bereich von 7 bis 8 besteht. Ihr Siedebereich liegt im Bereich von 100 bis 140 °C.

**[0013]** Vorzugsweise weist das erste Lösungsmittel einen Gehalt an aromatischen Verbindungen von höchstens 20 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 10 Gew.-%, insbesondere höchstens 5 Gew.-% und speziell höchstens 2 Gew.-% auf. Die Konzentration an elementarem oder chemisch gebundenem Schwefel des ersten Lösungsmittels beträgt vorzugsweise höchstens 20, besonders bevorzugt höchstens 10, insbesondere höchstens 5 und speziell höchstens 2 Gew.-ppm.

**[0014]** Als zweites Lösungsmittel eignen sich prinzipiell aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die sowohl in Form der reinen Komponenten als auch von Gemischen eingesetzt werden können. Bevorzugt sind aromatische Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffgemische, die wenigstens einen aromatischen Kohlenwasserstoff enthalten. Bevorzugt ist das zweite Lösungsmittel ausgewählt unter Kohlenwasserstoffen mit einer Kohlenstoffatomanzahl im Bereich von 6 bis 30, besonders bevorzugt von 8 bis 20. Bei dem zweiten Lösungsmittel handelt es sich vorzugsweise um aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol oder Xylole, oder technische Kohlenwasserstoffgemische mit einem Anteil aromatischer Verbindungen von z. B. wenigstens 20 Gew.-%. An das zweite Lösungsmittel werden allgemein weniger stringente Anforderungen hinsichtlich gleichbleibender Zusammensetzung und Reinheit gestellt wie an das erste Lösungsmittel, so dass hier auch schlechter definierte technische Gemische, die in großer Menge zu einem geringeren Preis zur Verfügung stehen, geeignet sind. Hierzu zählen u. a. Xylole und Kerosine. Kerosine sind bei der Destillation von Erdöl zwischen Benzin und Dieselkraftstoffen anfallende Fraktionen. Dabei handelt es sich im Wesentlichen um Kohlenwasserstoffe mit 10 bis 16 Kohlenstoffatomen. Die Kerosine sieden vorzugsweise zwischen 150 und 325 °C. Bevorzugt kommen als „White Spirits“ bezeichnete Erdölfraktionen zum Einsatz. Dabei handelt es sich um Gemische von Paraffinen, Cycloparaffinen und aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Siedebereichen von 150 bis 220 °C. „White Spirits“ sind beispielsweise von der Firma Shell kommerziell unter der Bezeichnung „Mineral Spirits 135“ und SNELLSOL N erhältlich, wobei es sich um so genannte LAWS (Low Aromatic White Spirits) handelt.

**[0015]** Die Hydroformylierung von im Wesentlichen einfach ethylenisch ungesättigten Polyalkenen gemäß Schritt a) sowie die anschließende reduzierende Aminierung gemäß Schritt b) sind Stand der Technik und beispielsweise in der EP-A-0 244 616 beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.

**[0016]** Die in Schritt a) eingesetzten im Wesentlichen einfach ungesättigten Polyalkene weisen vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 200 bis 80000, bevorzugt 400 bis 50000 auf. Es handelt sich insbesondere um Oligo- oder Polymerisierungsprodukte von Propen, Buten oder Isobuten. Vorzugsweise handelt es sich bei der Komponente a) um eine Polyisobuten-haltige Komponente auf Basis niedermolekularer oder mittelmolekularer reaktiver Polyisobutene. Geeignete niedermolekulare Polyisobutene weisen ein zahlenmittleres Molekulargewicht im Bereich von etwa 200 bis weniger als 5000, bevorzugt 300 bis 4000, insbesondere 500 bis 2000 auf. Geeignete mittelmolekulare Polyisobutene weisen ein zahlenmittleres Molekulargewicht  $M_n$  im Bereich von etwa 5000 bis 80000, vorzugsweise 10000 bis 50000 und speziell 20000 bis 40000 auf. Bevorzugt sind „reaktive“ Polyisobutene, die sich von den „niedrigreaktiven“ Polyisobutenen durch den Gehalt an Doppelbindungen in der  $\alpha$ - oder ( $\beta$ -Position unterscheiden. Vorzugsweise umfasst die Komponente a) wenigstens ein Polyisobuten mit einem Anteil an  $\alpha$ - und/oder  $\beta$ -ständigen Doppelbindungen von mindestens 50 Mol-%, besonders bevorzugt mindestens 60 Mol-% und speziell mindestens 80 Mol-%.

**[0017]** Bevorzugt weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Polyisobutene eine enge Molekulargewichtsverteilung auf. Bevorzugt liegt ihre Dispersivität ( $M_w/M_n$ ) in einem Bereich von 1,05 bis 4, wie beispielsweise 2 bis 3. Sie kann gewünschtenfalls aber auch höher liegen, wie z. B. größer als 5 oder sogar größer als 12.

**[0018]** Vorzugsweise handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Polyisobutenen um im Wesentlichen homopolymere Polyisobutene.

**[0019]** Unter einem im Wesentlichen homopolymeren Polyisobuten wird im Rahmen dieser Erfindung ein Polyisobuten verstanden, das zu mehr als 90 Gew.-% aus Isobuteneinheiten besteht. Geeignete Comonomere sind  $C_3$ - $C_6$ -Alkene, bevorzugt n-Buten. Herstellung und Struktur der Oligo-/Polyisobutene sind dem Fachmann bekannt (z. B. Günther, Maenz, Stadermann in Ang. Makrom. Chem. 234, 71 (1996)).

**[0020]** Vorzugsweise werden Polyisobutene eingesetzt, welche gewünschtenfalls als Comonomer bis zu 10 % n-Buten eingebaut enthalten können. Derartige Polyisobutene werden z. B. aus butadienfreien  $C_4$ -Schnitten hergestellt, welche in der Regel produktionsbedingt neben Isobuten auch n-Buten enthalten. Besonders bevorzugt sind Isobuten-Homopolymere.

**[0021]** Besonders geeignete niedermolekulare reaktive Polyisobutene sind z. B. die Glissopal®-Marken der BASF Aktiengesellschaft, insbesondere Glissopal 1000 ( $M_n = 1000$ ) und Glissopal V 33 ( $M_n = 550$ ) und deren Mischungen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n < 1000$ . Andere zahlenmittlere Molekulargewichte können nach im Prinzip bekannter Weise durch Mischen von Polyisobutenen unterschiedlicher zahlenmittlerer Molekulargewichte oder durch extraktive Anreicherung von Polyisobutenen bestimmter Molekulargewichtsbe-  
reiche eingestellt werden.

**[0022]** Besonders geeignete mittelmolekulare reaktive Polyisobutene sind z. B. die Oppanol®-Marken der BASF Aktiengesellschaft, wie z. B. B10-SFN, B12-SFN, B15-SFN (zahlenmittleres Molekulargewicht  $M_n = 18000, 25000, 32000$  Dalton). Besonders bevorzugt sind Polyisobutene, die zu wenigstens 60 Mol-% mit Methylvinylidengruppen ( $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ) und/oder Dimethylvinylgruppen ( $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ) terminiert sind.

**[0023]** Geeignete mittelmolekulare reaktive Polyisobutene und Verfahren zu ihrer Herstellung sind in der EP-A-O 807 641 beschrieben, auf die in vollem Umfang Bezug genommen wird.

**[0024]** Geeignete Katalysatoren für die Hydroformylierung in Schritt a) sind bekannt und umfassen vorzugsweise eine Verbindung oder einen Komplex eines Elements der VIII. Nebengruppe des Periodensystems, wie Co, Rh, Ir, Ru, Pd oder Pt. Zur Aktivitäts- und/oder Selektivitätsbeeinflussung werden vorzugsweise mit N- oder P-haltigen Liganden modifizierte Hydroformylierungskatalysatoren eingesetzt. Geeignete Salze dieser Metalle sind beispielsweise die Hydride, Halogenide, Nitrate, Sulfate, Oxide, Sulfide oder die Salze mit Alkyl- oder Aryl-carbonsäuren oder Alkyl- oder Arylsulfonsäuren. Geeignete Komplexverbindungen weisen Liganden auf, die beispielsweise ausgewählt sind unter Halogeniden, Aminen, Carboxylaten, Acetylacetonat, Aryl- oder Alkylsulfonaten, Hydrid, CO, Olefinen, Dienen, Cycloolefinen, Nitrilen, N-haltigen Heterocyclen, Aromaten und Heteroaromaten, Ethern,  $\text{PF}_3$ , Phospholen, Phosphabenzolen sowie ein-, zwei- und mehrzähligen Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit-, Phosphoramidit und Phosphitliganden.

**[0025]** Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden die Hydroformylierungskatalysatoren in situ in dem für die Hydroformylierungsreaktion eingesetzten Reaktor hergestellt.

**[0026]** Eine andere bevorzugte Form ist die Verwendung eines Carbonylgenerators, bei dem vorgefertigtes Carbonyl z. B. an Aktivkohle adsorbiert wird und nur das desorbierte Carbonyl der Hydroformylierung zugeführt wird, nicht aber die Salzlösungen, aus denen das Carbonyl erzeugt wird.

**[0027]** 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, Triammoniumhexachlororhodat(III) etc. Weiterhin eignen sich Rhodiumkomplexe, wie Rhodumbiscarbonylacetat, Acetylacetonatobisethylenrhodium(I) etc.

**[0028]** 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  $\text{K}_2\text{RuO}_4$  oder  $\text{KRuO}_4$  oder Komplexverbindungen, wie z. B.  $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ . Auch können die Metallcarbonyle des Rutheniums wie Trisrutheniumdodecacarbonyl oder Hexarutheniumoctadecacarbonyl, oder Mischformen, in denen CO teilweise durch Liganden der Formel  $\text{PR}_3$  ersetzt sind, wie  $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$ , verwendet werden.

**[0029]** Geeignete Cobaltverbindungen sind beispielsweise Cobalt(II)chlorid, Cobalt(II)sulfat, Cobalt(II)carbonat, Cobalt(II)nitrat, deren Amin- oder Hydratkomplexe, Cobaltcarboxylate, wie Cobaltformiat, Cobaltacetat, Cobaltethylhexanoat, Cobaltnaphthanoat, sowie der Cobalt-Caprolactamat-Komplex. Auch hier können die Carbonylkomplexe des Cobalts wie Dicobaltoctacarbonyl, Tetracobaltdodecacarbonyl und Hexacobalthexadecacarbonyl eingesetzt werden.

**[0030]** Die genannten und weitere geeignete Verbindungen sind im Prinzip bekannt und in der Literatur hinreichend beschrieben.

**[0031]** Geeignete Aktivierungsmittel, die zur Hydroformylierung eingesetzt werden können, sind z. B. Brönsted-Säuren, Lewis-Säuren, wie z. B.  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , und Lewis-Basen.

**[0032]** Die Zusammensetzung des eingesetzten Synthesegases aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff kann in weiten Bereichen variieren. Das molare Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff beträgt in der Regel etwa 5:95 bis 95:5, bevorzugt etwa 40:60 bis 60:40. Die Temperatur bei der Hydroformylierung liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 20 bis 200 °C, bevorzugt etwa 50 bis 190 °C. Die Reaktion wird in der Regel bei dem Partialdruck des Reaktionsgases bei der gewählten Reaktionstemperatur durchgeführt. Im Allgemeinen liegt der Druck in einem Bereich von etwa 1 bis 700 bar, bevorzugt 1 bis 300 bar.

**[0033]** Vorzugsweise wird der überwiegende Teil der in dem eingesetzten Polyisobuten enthaltenen Doppelbindungen durch die Hydroformylierung in Aldehyde überführt.

**[0034]** Die in Schritt a) erhaltenen hydroformylierten Polyalkene werden zur weiteren Funktionalisierung in Schritt b) einer Umsetzung mit Wasserstoff und Ammoniak oder einem primären oder sekundären Amin in Gegenwart eines Aminierungskatalysators unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Amingruppen funktionalisierten Polyalkens unterzogen.

**[0035]** Geeignete Aminierungskatalysatoren sind prinzipiell alle Hydrierungskatalysatoren, bevorzugt Kupfer, Cobalt oder Nickel, die in Form der Raney-Metalle oder auf einem Träger eingesetzt werden können. Weiter eignen sich auch Platinkatalysatoren.

**[0036]** Bei der Aminierung mit Ammoniak werden aminierte Polyisobutene mit primären Aminofunktionen erhalten. Zur Aminierung geeignete primäre und sekundäre Amine sind z. B. Verbindungen der allgemeinen Formeln  $R-NH_2$  und  $RR'NH$ , worin R und R' unabhängig voneinander für Alkylreste stehen.

**[0037]** Bevorzugt werden die Schritte a) und b) in dem ersten Lösungsmittel durchgeführt und der Austrag aus Schritt b) wenigstens einem zusätzlichen Aufarbeitungsschritt zur Abtrennung wenigstens eines Edukts und/oder wenigstens eines Nebenprodukts und/oder wenigstens eines Teils des ersten Lösungsmittels unterzogen. Zusätzliche Aufarbeitungsschritte sind prinzipiell vor, während oder nach einem destillativen Lösungsmitteltausch möglich. In einer geeigneten Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der Austrag aus Schritt b) einer ein- oder mehrstufigen Trennoperation unterzogen, wobei zumindest ein die Hauptmenge des Polyalkenylamins in dem ersten Lösungsmittel enthaltender Strom und ein im Wesentlichen nicht umgesetztes Ammoniak oder Amin enthaltender Strom erhalten werden. In Abhängigkeit von Faktoren, wie der Art des Austragsverfahrens, Reinheit des eingesetzten Synthesegases, Reinheit des eingesetzten Ammoniaks/Amins usw., werden gegebenenfalls weitere Ströme erhalten, wie Abgase, z. B. aus dem Synthesegas, Leichtsieder, Inerte, Hydroformylierungs- und/oder Aminierungs-Katalysator enthaltende Ströme, die – gegebenenfalls nach Aufarbeitung – ganz oder teilweise in die Reaktionsschritte a) und/oder b) zurückgeführt oder aus dem Verfahren ausgeschleust werden.

**[0038]** Zweckmäßigerweise wird vom Austrag aus Reaktionsschritt b) zuerst ein den in Schritt b) eingesetzten Ammoniak oder das in Schritt b) eingesetzte Amin enthaltender Strom abgetrennt. An den Reaktionsschritt b) schließt sich dazu zweckmäßigerweise mindestens ein Entgasungsschritt an. Hierbei wird der Austrag aus Schritt b) in dem/den Entgasungsschritt(en) in einer geeigneten Vorrichtung auf einen gegenüber dem vorhergehenden Reaktionsschritt b) bzw., bei mehreren Vorrichtungen, einen gegenüber der vorhergehenden Vorrichtung verringerten Druck entspannt, und es wird ein Gas abgezogen, das u.a. nicht umgesetzten Wasserstoff und Ammoniak bzw. das verwendete Amin enthält. Dieser Strom kann jeweils ganz oder teilweise vor Schritt b) zurückgeführt oder aus dem Prozess ausgeschleust werden.

**[0039]** Darauf schließt sich vorzugsweise ein Verfahrensschritt an, bei dem ein wesentlicher Teil des nicht umgesetzten Ammoniaks bzw. Amins abgetrennt wird. Dies geschieht bevorzugt in einer Destillationskolonne, wobei der entgaste Strom aus dem vorhergehenden Schritt an einer geeigneten Stelle der Kolonne zugeführt und ein im wesentlichen Ammoniak bzw. das Amin enthaltendes Kopfprodukt und ein im wesentlichen das Reaktionsprodukt und das erfindungsgemäße Lösemittel enthaltendes Sumpfprodukt abgezogen wird. Die apparative Ausgestaltung der Destillationskolonne und die Festlegung der Betriebsparameter liegt im Können des Fachmanns. Das Kopfprodukt kann als Rückführstrom in Schritt b) eingeleitet werden. Das Sumpfprodukt wird dem Lösemitteltausch zugeführt.

**[0040]** Der Austausch des Lösungsmittels durch Destillation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich (satzweise), vorzugsweise kontinuierlich, erfolgen. Die Zugabe des zweiten Lösungsmittels erfolgt vorzugsweise, wie bereits ausgeführt, zumindest teilweise vor und/oder während der Destillation. Die Destillation selbst kann in einer oder in mehreren miteinander gekoppelten Destillationskolonnen erfolgen.

**[0041]** Vorzugsweise wird zur Destillation ein Reaktionsaustrag aus Schritt b), gegebenenfalls nach Ammoniak- oder Aminabtrennung, eingesetzt, der das erste Lösungsmittel in einer Konzentration von 20 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 50 Gew.-% enthält. Die Destillationskolonne(n) wird/werden so ausgewählt und betrieben, dass das anfallende Destillat höchstens 10 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 1 Gew.-% eines oder mehrerer Bestandteile des zweiten Lösungsmittels enthält. Des Weiteren enthält das anfallende Sumpfprodukt höchstens 10 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 1 Gew.-% eines oder mehrerer Bestandteile des ersten Lösungsmittels.

**[0042]** 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 Destillationssäulen 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 in der/den eingesetzten Kolonne(n) notwendige Stufenzahl und das Rücklaufverhältnis richten sich im Wesentlichen nach den Reinheitsanforderungen und der relativen Siedelage des ersten und zweiten Lösungsmittels, wobei der Fachmann die konkreten Auslegungs- und Betriebsdaten nach bekannten Methoden ermitteln kann.

**[0043]** Vorzugsweise enthalten die bei der Destillation auftretenden Flüssigkeiten an keiner Stelle mehr als 90 Gew.-%, besonders bevorzugt nicht mehr als 70 Gew.-% Polyalkenylamin.

**[0044]** Vorzugsweise wird die Kolonne/werden die Kolonnen so betrieben, dass der F-Faktor (Gasgeschwindigkeit x Gasdichte) an keiner der mit einer Lösung des Polyalkenylamins in Kontakt kommenden Stellen einen Wert von  $1 \text{ Pa}^{0.5}$ , bevorzugt  $0,5 \text{ Pa}^{0.5}$  überschreitet. Vorzugsweise beträgt die Flüssigkeitsbelastung an den mit Lösungen des Polyalkenylamins in Kontakt kommenden Stellen höchstens  $20 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ , bevorzugt  $10 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ .

**[0045]** Vorzugsweise betragen die bei der Destillation auftretenden Sumpftemperaturen höchstens  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ , besonders bevorzugt höchstens  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Zur Einhaltung dieser Maximaltemperaturen kann die Destillation gewünschtenfalls unter einem geeigneten Vakuum durchgeführt werden.

**[0046]** Um eine Aufpegelung von unerwünschten Komponenten in dem Verfahren zu verhindern, kann es vorteilhaft sein, während des destillativen Lösungsmitteltauschs eine an Leicht siedern angereicherte Fraktion abzutrennen und auszuschleusen. In einer geeigneten Ausführungsform kann dazu ein Destillationsverfahren eingesetzt werden, das so betrieben wird, dass ein Kopfprodukt anfällt, das die abzutrennenden Leichtsieder enthält. Vorzugsweise enthält dieses Kopfprodukt dann höchstens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 30 Gew.-% des ersten Lösungsmittels. Somit wird ein unerwünschten Verlust an erstem Lösungsmittel über eine nicht in das Verfahren zurückgeführte Fraktion vermieden. Der den wesentlichen Teil des ersten Lösungsmittels enthaltende Strom wird dann über einer anderen Stelle, deren Position von der Wahl der apparativen Variante (siehe unten) abhängt, abgezogen und, gegebenenfalls nach weiterer Aufarbeitung, in den Schritt a) und/oder b) zurückgeführt.

**[0047]** Der Lösemitteltausch und die Leichtsiederabtrennung können auf unterschiedliche Weisen kombiniert werden:

In einer geeigneten Ausführungsform verwendet man zur Destillation dann eine so genannte Trennwandkolonne, d. h. Zulaufstelle und ein Seitenabzug befinden sich auf entgegengesetzten Seiten einer Trennwand, die sich über einen Abschnitt der Längsausdehnung der Kolonne erstreckt. Derartige Destillationskolonnen, die eine Trennwand enthalten, sind dem Fachmann an sich bekannt. Sofern sich Seitenabzug und Zulauf im Bereich der Trennwand befinden entsteht eine zu einer Brugma- oder Pelyuk-Schaltung analoge Schaltung. Derartige Destillationen unter Verwendung von Trennwandkolonnen sind in der DE-A-33 02 525 und EP-A-O 804 951 beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. In diesem Falle wird als Kopfprodukt die an Leichtsiedern angereicherte Fraktion und als Seitenabzug der den wesentlichen Teil des ersten Lösungsmittels enthaltende Strom abgezogen. Das zweite Lösungsmittel wird unterhalb der Zulaufstelle, bevorzugt in den Sumpf der Kolonne, zugefahren, und die Lösung des Polyalkenylamins in dem zweiten Lösungsmittel fällt als Sumpfprodukt an.

**[0048]** In einer alternativen Ausführungsform verwendet man zur Destillation gekoppelte Kolonnen, die ebenfalls an sich bekannt und dem Fachmann geläufig sind. Vorzugsweise wird zur Abtrennung von Leichtsiedern dann eine Kombination aus zwei Destillationskolonnen eingesetzt. In diesem Falle werden die auszuschleusenden Leichtsieder als Kopfprodukt der ersten Kolonne entnommen, der den wesentlichen Teil des ersten Lösungsmittels enthaltende Strom fällt als Kopfprodukt der zweiten Kolonne und die Lösung des Polyalkenylamins in dem zweiten Lösungsmittel als Sumpfprodukt der zweiten Kolonne an. Die Zugabe des zweiten Lösungsmittels erfolgt dann vorzugsweise in den Sumpf der zweiten Kolonne. Die zuvor angegebenen Werte für die Polyalkenylamin-Kombination, den F-Faktor, die Flüssigkeitsbelastung und die Sumpftemperatur gilt in diesem Fall für beide Kolonnen.

**[0049]** Als Verdampfer und Kondensatoren eignen sich ebenfalls an sich bekannte Apparatetypen. Als Verdampfer wird vorzugsweise ein Verdampfer mit Zwangsumlauf, besonders bevorzugt ein Fallfilmverdampfer, eingesetzt. Werden zur Destillation zwei Destillationskolonnen eingesetzt, so gilt dies für beide Kolonnen.

**[0050]** In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Reaktionsaustrag aus Stufe b) bzw. einer anschließenden Ammoniak/Amin-Abtrennung vor der Destillation einem Wärmetauscher zugeführt und die dabei gewonnene Wärme beim nachfolgenden Lösungsmitteltausch durch Destillation eingesetzt, z. B. zur Erwärmung des in der Destillation zugeführten zweiten Lösungsmittels.

**[0051]** In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der im Wesentlichen das erste Lösungsmittel enthaltende Strom vor seiner Rückführung in das Verfahren wenigstens einem zusätzlichen Aufarbeitungsschritt zur Abtrennung stickstoffhaltiger Komponenten unterzogen.

**[0052]** Im Allgemeinen kann der nach dem destillativen Lösungsmitteltausch erhaltene Strom des ersten Lösungsmittels noch bis zu 2 Gew.-% an stickstoffhaltigen Verunreinigungen, z. B. nicht umgesetzte Amine aus der reduktiven Aminierung, enthalten. Da stickstoffhaltige Verunreinigungen sich speziell auf den in Schritt a) eingesetzten Hydroformylierungskatalysator negativ auswirken können, ist es vorteilhaft, vor der Rückführung des ersten Lösungsmittels in den Schritt a) den Gehalt an stickstoffhaltigen Komponenten soweit wie möglich, vorzugsweise bis in den ppm-Bereich, zu verringern.

**[0053]** Geeignete Aufbereitungsverfahren umfassen die Extraktion, Adsorption und Kombinationen davon. Vorzugsweise wird zur Abtrennung stickstoffhaltiger Komponenten eine Extraktion, insbesondere eine Flüssig/Flüssig-Extraktion, eingesetzt. Die Zahl der Extraktionsstufen liegt vorzugsweise in einem Bereich von 1 bis 20 Stufen.

**[0054]** Geeignete Extraktionsmittel sind Alkohole, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, etc. oder ionische Flüssigkeiten. Ebenso ist Wasser und sind Gemische der zuvor genannten Alkohole mit Wasser geeignet. Beim Einsatz dieser Extraktionsmittel handelt es sich im Wesentlichen um eine physikalische Extraktion.

**[0055]** Bevorzugt werden Extraktionsmittel eingesetzt, die wenigstens eine anorganische oder organische Säure enthalten. Dabei handelt es sich vorzugsweise um wässrige Extraktionsmittel, d. h. Wasser oder Gemische aus Wasser und wenigstens einem wassermischbaren Lösungsmittel, z. B. wenigstens einem der zuvor genannten Alkohole. Der pH-Wert des Extraktionsmittels liegt vorzugsweise in einem Bereich von 0 bis 6, besonders bevorzugt von 2 bis 4. Die Einstellung des pH-Werts kann durch Zugabe einer anorganischen Säure, wie Schwefelsäure oder Phosphorsäure, oder, bevorzugt, einer organischen Säure, wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, etc., erfolgen. Bevorzugt ist die eingesetzte Säure ausgewählt unter Ameisensäure und Schwefelsäure.

**[0056]** Insbesondere wird Ameisensäure eingesetzt. Die Einsatzmenge der Säure beträgt vorzugsweise 0,1 bis 50 Massen-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Extraktionsmittels. Bei den zuvor beschriebenen Extraktionsmitteln ist die Extraktion als Kombination von physikalischer und chemischer Extraktion ausgeführt. Durch dieses auch als Reaktivextraktion bezeichnetes Extraktionsverfahren, bei dem die in dem das erste Lösungsmittel enthaltenden Strom vorhandenen stickstoffhaltigen Komponenten protoniert werden, gelingt die Extraktion dieser Verunreinigungen in die wässrige Phase bei hohen Verteilungskoeffizienten und geringer Extraktionsstufenanzahl. So liegt z. B. der Verteilungskoeffizient für Amine beim Einsatz von Ameisensäure-haltigen Extraktionsmitteln in Abhängigkeit von der Konzentration der Säure und der Konzentration der Amine in einem Bereich von etwa 10 bis 10000.

**[0057]** Die Extraktion erfolgt im Allgemeinen bei einer Temperatur von 5 bis 100 °C, vorzugsweise 10 bis 70 °C, besonders bevorzugt 30 bis 50 °C.

**[0058]** Zur Extraktion bringt man den Strom des ersten Lösungsmittels mit dem Extraktionsmittel innig in Kontakt, lässt eine das erste Lösungsmittel enthaltende Phase und eine an stickstoffhaltigen Verunreinigungen angereicherte Extraktionsmittelphase sich voneinander trennen und entfernt die Extraktionsmittelphase. Das Inkontaktbringen kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

**[0059]** Mehrere diskontinuierliche Trennoperationen können kaskadenartig hintereinander durchgeführt werden, wobei die von der Extraktionsmittelphase abgetrennte, das erste Lösungsmittel enthaltende Phase jeweils mit einer frischen Portion Extraktionsmittel in Kontakt gebracht wird und/oder das Extraktionsmittel im Gegenstrom geführt wird. Zur diskontinuierlichen Durchführung bringt man unter mechanischer Bewegung, z. B. durch Rühren, das Lösungsmittel und das Extraktionsmittel in einem geeigneten Gefäß in Kontakt, lässt das Gemisch zur Phasentrennung ruhen und entfernt eine der Phasen, indem man zweckmäßigerweise die schwerere Phase am Boden des Gefäßes abzieht.

**[0060]** Zur kontinuierlichen Durchführung der Extraktion führt man das Extraktionsmittel und den Strom des ersten Lösungsmittels geeigneten Apparaturen in analoger Weise zur diskontinuierlichen Variante kontinuierlich zu.

**[0061]** Die Extraktion erfolgt mindestens einstufig, z. B. in einer Mischer-Abscheider-Kombination. Geeignete Mischer sind sowohl dynamische als auch statische Mischer. Eine Extraktion in mehreren Stufen erfolgt beispielsweise in mehreren Mischer-Abscheidern oder Extraktionskolonnen.

**[0062]** Beim Einsatz der zuvor genannten Extraktionsmittel, die wenigstens eine Säure enthalten, erfolgt die Extraktion vorzugsweise durch Inkontaktbringen mit ausreichendem Leistungseintrag, um die notwendige Verweilzeit zu begrenzen. Bevorzugte Extraktionsvorrichtungen nach dieser Verfahrensvariante sind demnach Dispergierapparate mit Leistungseintrag und Extraktionskolonnen mit Leistungseintrag, wie z. B. pulsierte Kolonnen oder Kolonnen mit rotierenden Einbauten.

**[0063]** In einer bevorzugten Ausführungsform wird zur Verbesserung der Phasentrennung wenigstens eine Koalesziervorrichtung eingesetzt. Diese ist vorzugsweise ausgewählt unter Koaleszierfiltern, Elektrokoaleszern und Kombinationen davon. Beim Einsatz von Mischer-Abscheider-Vorrichtungen zur Extraktion hat sich der Einsatz von Koaleszierfiltern, wie Kerzen- oder Sandfiltern, als vorteilhaft zur Verbesserung der Phasentrennung herausgestellt. Der Filter kann dabei direkt nach dem Mischer (Rührbehälter) und/oder im organischen Ablauf des Abscheiders installiert werden. Des Weiteren bevorzugt zur Verbesserung der Phasentrennung ist der Einsatz von Elektrokoaleszern. Diese haben sich zur Abtrennung wässriger Fremdphasen von bis zu 5 Massen-% bewährt. Der Einsatz von Koalesziervorrichtungen eignet sich in dem erfindungsgemäßen Verfahren auch vorteilhaft zur Abscheidung von feindispersierter wässriger Phase aus dem organischen Austrag einer Extraktionskolonne.

**[0064]** In einer bevorzugten Ausgestaltung erfolgt die Extraktion in wenigstens einer Mischer-Abscheider-Kombination für die Extraktion stickstoffhaltiger Komponenten aus dem Strom des ersten Lösungsmittels. Insbesondere vorteilhaft bei der Verwendung von organischen Extraktionsmitteln ist eine weitere Mischer-Abscheider-Kombination, um Anteile des ersten Lösungsmittels, die mit den abzutrennenden stickstoffhaltigen Komponenten teilweise in das Extraktionsmittel übergehen, nachträglich zu re-extrahieren und somit in das Verfahren zurück zu führen.

**[0065]** Der Strom des ersten Lösungsmittels kann nach seiner Aufarbeitung durch Extraktion wenigstens einem weiteren Aufarbeitungsschritt zur Nachreinigung unterzogen werden. Dazu zählt z. B. eine Adsorption, wobei an sich bekannte Adsorptionsmittel, wie Aktivkohle, Zeolithe oder Ionenaustauscher, eingesetzt werden können. Bevorzugt ist die Verwendung von sauren Ionenaustauschern.

**[0066]** Es kann unter bestimmten Umständen vorteilhaft sein, das erste Lösungsmittel vor der Rückführung in den Schritt a) und/oder b) einem Trocknungsschritt zu unterziehen. Geeignete Trocknungsverfahren sind die üblichen, dem Fachmann bekannten, insbesondere die Adsorption an wasserentziehenden Mitteln, z. B. unter Verwendung eines zeolithischen Molekularsiebs. Des Weiteren kann zur Trocknung des ersten Lösungsmittels auch eine Destillation eingesetzt werden, insbesondere, wenn das erste Lösungsmittel mit Wasser ein Heteroazeotrop bildet. Die Trocknung kann dabei sowohl vor als auch nach den zuvor beschriebenen Aufarbeitungsschritten erfolgen.

**[0067]** Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Polyalkenylamin-Lösungen (insbesondere Polybutenylamin und speziell Polyisobutenylamin) können vorteilhaft als Kraft- oder Schmierstoffadditive eingesetzt werden.

#### Ausführungsbeispiel

**[0068]** Die Erfindung wird anhand der folgenden nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

##### Beispiel 1

##### a) Destillation

**[0069]** 6,4 kg eines hochreaktiven Polyisobutens ( $M_n = 1000$  g/mol, PD = 1,7,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Olefingehalt = 93 %) wurden in 3,4 kg Spezialbenzin SBP 100/140 (Shell Chemicals) gelöst und bei 185 °C und 280 bar Synthesedruck ( $\text{CO}/\text{H}_2 = 4:6$ ) einer Hydroformylierung in Gegenwart von 115 g 65 % Kobalt 2-ethyl-hexanoat Lösung

als Katalysator unterzogen. Das so erhaltene gelöste Oxoprodukt (65 % in Spezialbenzin SBP 100/140) wurde ohne weitere Aufarbeitung einer reduktiven Aminierung unterzogen. Die Aminierung wurde kontinuierlich in einem Rohrreaktor (3 cm Durchmesser) an einem Aminierungskatalysator (500 ml, Ni, Co, Cu) durchgeführt (Bedingungen: Belastung 0,7 kg/h, Temperatur 200 °C, Molverhältnis  $\text{NH}_3/\text{PIB-Oxo} = 80 \text{ mol/mol}$ , Druck 200 bar, Frischgas 0,1  $\text{Nm}^3/\text{h H}_2$ ). Dabei wurde als Reaktorausstrag nach der  $\text{NH}_3$ -Abtrennung ein spezifikationsgerechtes Produkt (Aminierungsgrad > 88 %) erhalten. Die so erhaltene Polybutenaminlösung wurde als Feed 1 für den folgenden Destillationsversuch eingesetzt. Der Gehalt an verdampfenden Komponenten wurde durch Eindampfen am Rotationsverdampfer ermittelt und betrug 24,5 %.

**[0070]** Als zweites Lösungsmittel wurde Kerosin (Fa. Aral, Siedeverlauf laut Spezifikation: 10 Vol.-% max. 203 °C, Siedeendpunkt max. 300 °C) eingesetzt (Feed 2).

**[0071]** Die Destillationsapparatur bestand aus zwei Glas-Glockenbodenkolonnen K1 und K2, wobei der Feed 1 in K1 und der Sumpfablauf aus K1 in ein Zwischengefäß und von dort aus in K2 geführt wurde. Feed 2 wurde mit einer Temperatur von 30 °C in den Sumpf von K2 geführt.

**[0072]** Die wesentlichen technischen Daten der Kolonnen waren wie folgt:

K1:

Innendurchmesser 50 mm,  
25 Böden, Zulauf von Feed 1 auf den 20. Boden von unten, Naturumlaufverdampfer,  
Kopfkondensator (Intensivkühler, mit Kühlwasser von 22 °C betrieben) mit nachgeschaltetem Phasenscheider,  
Kopfprodukt und Rücklauf auf die Kolonne werden aus der Oberphase entnommen,  
Kühlfalle nach dem Kopfkondensator.

K2:

Innendurchmesser 50 mm,  
45 Böden, Zulauf des Sumpfprodukts aus K1 auf den 40. Boden von unten, Zulauf von Feed 2 in Sumpf,  
Naturumlaufverdampfer,  
Kopfkondensator (Intensivkühler, mit Kühlwasser von 22 °C betrieben) mit Kondensatgefäß, aus dem Kopfprodukt und Rücklauf auf die Kolonne entnommen werden,  
Kühlfalle nach Kopfkondensator,  
Vakuumpumpe nach der Kühlfalle.

**[0073]** Es wurden die folgenden Betriebsparameter eingestellt:

Zulauf Feed 1: Menge: 1000 g/h, Temperatur 30 °C,  
Menge Kopfprodukt K1 (Oberphase): 30 g/h,  
Rücklaufmenge K1 (über Sumpfheizung K1 eingestellt): 960 g/h,  
Kopfdruck K2: 400 mbar abs.,  
Zulauf K2 Sumpfprodukt K1: 900 g/h  
Zulauf Feed 2: Menge: 360 g/h, Temperatur 30 °C,  
Menge Kopfprodukt K2: 180 g/h  
Rücklaufmenge K2 (über Sumpfheizung K2 eingestellt): 321 g/h

**[0074]** Zwei Stunden nach dem Beginn des Versuchs wurde ein stationärer Betriebszustand erreicht. Daraufhin wurden die folgenden Betriebsdaten gemessen:

K1 Sumpftemperatur: 154,1 °C  
K1 Kopftemperatur: 95,2 °C  
K1 Menge Destillat Unterphase: < 10 g/h  
K1 Menge Kühlfalle: < 1 g/h  
K2 Sumpftemperatur: 190,2 °C  
K2 Kopftemperatur: 83,8 °C  
K2 Menge Kühlfalle: 2,6 g/h  
K2 Menge Sumpfprodukt: 1108 g/h

**[0075]** Die aus K2 abgezogenen Produkte wurden hinsichtlich der Verteilung der enthaltenen Kohlenwasserstoffe untereinander (mittels Gaschromatographie) sowie des Schwefelgehalts analysiert (Bestimmung nach Wickbold). Die Ergebnisse sind im Folgenden dargestellt:

	Kopf K2	Sumpf K2
Schwefel (mg/kg)	2	11

	Kopf K2 Flächen-%	Sumpf K2 Flächen-%
C7-Kohlenwasserstoffe	3,5	
C8-Kohlenwasserstoffe	58,0	
C9-Kohlenwasserstoffe	37,9	
C10-Kohlenwasserstoffe	0,5	1,1
C11-Kohlenwasserstoffe		21,7
C12-Kohlenwasserstoffe		31,2
C13-Kohlenwasserstoffe		33,7
C14-Kohlenwasserstoffe		7,3
C15-Kohlenwasserstoffe		
C16-Kohlenwasserstoffe		
C17-Kohlenwasserstoffe		2,3

**[0076]** Die Ergebnisse belegen, dass der erfindungsgemäße Austausch des Lösungsmittels unter Einhaltung der für eine Rückführung in die Hydroformylierung erforderlichen Schwefelgrenzwerte möglich ist.

**[0077]** Das Kopfprodukt aus K2 wurde wiederum als Feed für den im Folgenden beschriebenen Extraktionsversuch eingesetzt.

b) Extraktion:

Beispiel 1b1:

**[0078]** Der Destillatstrom aus a) wurde diskontinuierlich im 2-stufigen Kreuzstrom mit 5 %iger Ameisensäure bei 40 °C im Phasenverhältnis  $m_{\text{Ameisensäure}}/m_{\text{Destillat}} = 0,3$  extrahiert. Der Stickstoffgehalt konnte von 310 mg/kg im Destillatstrom auf 0,4 und 0,2 mg/kg im Raffinat 1 bzw. Raffinat 2 verringert werden. Bei 60 °C wurden vergleichbar gute Ergebnisse erzielt.

Beispiel 1b2:

**[0079]** Entsprechend Beispiel 1b1 wurde in drei Stufen 5 %ige Schwefelsäure eingesetzt. Der Stickstoffgehalt wurde in der ersten Stufe auf 6 mg/kg, in der zweiten und dritten Stufe auf jeweils 2 mg/kg verringert. Dass kein Unterschied in der Stickstoffkonzentration zwischen zweiter und dritter Stufe festgestellt wurde, liegt an der Analysengenauigkeit.

Beispiel 1b3:

**[0080]** Der Destillatstrom aus a) wurde kontinuierlich im Kreuz-/Gegenstrom bei 40 °C extrahiert. Als Extraktionsmittel wurde in der zweiten Stufe 1 %ige Ameisensäure im Phasenverhältnis  $m_{1\% \text{igeAS}}/m_{\text{Destillat}} = 0,15$  eingesetzt. In der ersten Stufe wurde 20 %ige Ameisensäure zugesetzt und damit das Gesamtphasenverhältnis auf  $(m_{1\% \text{igeAS}} + m_{20\% \text{igeAS}})/m_{\text{Destillat}} = 0,25$  gesteigert. Für eine möglichst gute Phasentrennung wurde nach dem ersten Phasenscheider ein Acryl-Phenolharz-Koaleszierfilter eingesetzt.

**[0081]** Die Stickstoffkonzentration des Destillatstroms lag bei 360 mg/kg und wurde auf 27,6 und 2,2 mg/kg im Raffinat 1 bzw. Raffinat 2 verringert.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung eines Polyalkenylamins, bei dem man
  - a) eine Komponente, die wenigstens ein einfach ungesättigtes Polyalken umfasst, mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff unter Erhalt eines hydroformylierten Polyalkens umsetzt, und
  - b) das erhaltene hydroformylierte Polyalken mit Wasserstoff und Ammoniak oder einem Amin, das wenigstens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweist, zu dem Polyalkenylamin umsetzt,  
**dadurch gekennzeichnet**, dass man vor der Durchführung wenigstens eines der Schritte a) oder b) das Polyalken oder das hydroformylierte Polyalken in einem ersten Lösungsmittel löst und das erste Lösungsmittel im Anschluss an diesen oder den nachfolgenden Schritt durch ein zweites Lösungsmittel ersetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem man die Schritte a) und b) beide in Gegenwart des ersten Lösungsmittels durchführt und das erste Lösungsmittel im Anschluss an den Schritt b) durch das zweite Lösungsmittel ersetzt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei dem man das ersetzte erste Lösungsmittel zumindest teilweise isoliert und zumindest teilweise in den Schritt a) und/oder b), in dem es als Lösungsmittel eingesetzt wird, zurückführt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem man als zweites Lösungsmittel ein höher als das erste Lösungsmittel siedendes Mittel einsetzt und das erste Lösungsmittel ersetzt, indem man es aus der Lösung des Polyalkenylamins abdestilliert und das zweite Lösungsmittel zumindest teilweise vor und/oder während der Destillation zugibt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem der Siedepunkt oder das Siedende des ersten Lösungsmittels um mindestens 5 K, bevorzugt mindestens 10 K, insbesondere mindestens 20 K niedriger ist, als der Siedepunkt oder der Siedebeginn des zweiten Lösungsmittels.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es sich bei dem ersten Lösungsmittel um einen gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoff, gesättigten ringförmigen Kohlenwasserstoff oder um einen solchen Kohlenwasserstoff enthaltendes Lösungsmittelgemisch handelt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es sich bei dem zweiten Lösungsmittel um einen aromatischen Kohlenwasserstoff oder eine aromatische Kohlenwasserstoffe enthaltende Erdölfraktion handelt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Schritte a) und b) in dem ersten Lösungsmittel durchgeführt werden und der Austrag aus Schritt b) wenigstens einem zusätzlichen Aufarbeitungsschritt zur Abtrennung wenigstens eines Edukts und/oder wenigstens eines Nebenprodukts und/oder wenigstens eines Teils des ersten Lösungsmittels unterzogen wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei man vom Austrag aus Schritt b) zunächst einen Ammoniak- oder Amin-haltigen Strom abtrennt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 oder 9, bei dem man den Austrag aus Schritt b) gegebenenfalls nach Abtrennung eines an Ammoniak- oder Amin-haltigen Stroms, einer Destillation zur Ersetzung des Lösungsmittels unterzieht und während der Destillation ein an leichtsiedenden Nebenprodukten angereicherter Strom ausgeschleust wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, bei dem man den Austrag aus Schritt b) einer Destillation zur Ersetzung des Lösungsmittels unterzieht, einen im Wesentlichen das erste Lösungsmittel enthaltenden Strom isoliert und diesen Strom wenigstens einem zusätzlichen Aufarbeitungsschritt zur Abtrennung stickstoffhaltiger Komponenten unterzieht.
12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die Aufarbeitung eine Extraktion, eine Adsorption oder eine Kombination davon umfasst.
13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die Aufarbeitung eine Flüssig-Flüssig-Extraktion umfasst.
14. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem zur Verbesserung der Trennung der flüssigen Phasen eine Ko-

alesziervorrichtung eingesetzt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem die Koalesziervorrichtung ausgewählt ist unter Koaleszierfiltern, Elektrokoaleszern oder Kombinationen davon.

16. Verfahren nach Anspruch 15, bei dem als Koalesziervorrichtung wenigstens ein Acryl-Phenolharzfilter eingesetzt wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16, bei dem das Extraktionsmittel ausgewählt ist unter Wasser, zwei- und höherwertigen Alkoholen, ionischen Flüssigkeiten und Mischungen davon.

18. Verfahren nach Anspruch 17, bei dem das Extraktionsmittel zusätzlich wenigstens eine anorganische oder organische Säure enthält.

19. Verfahren nach Anspruch 18, bei dem die Säure ausgewählt ist unter Ameisensäure und Schwefelsäure.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen