

(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
4. März 2004 (04.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/018388 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 1/32**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009168

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. August 2003 (19.08.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 38 027.9 20. August 2002 (20.08.2002) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **QUASCHNING,
Veronika** [DE/DE]; Gontardstr. 4, 68163 Mannheim
(DE). **HAUK, Alexander** [DE/DE]; Schnabelbrunnen-
gasse 26, 67071 Ludwigshafen (DE). **WIEBELHAUS,
Dag** [DE/DE]; Am Weissen Haus 37, 67435 Neustadt
(DE).

(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; Isenbruck, Bösl,
Hörschler, Wichmann, Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12,
68165 mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

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

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COMBINED METHOD FOR THE SELECTIVE PRODUCTION OF α (A)-OLEFINS

(54) Bezeichnung: KOMBINIERTES VERFAHREN ZUR SELEKTIVEN HERSTELLUNG VON α -OLEFINEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of α -olefins from olefins which have internal double bonds, comprising the following steps a) reacting an olefin with an internal double bond with a trialkylaluminium compound (A) in the presence of a catalyst in order to form a corresponding trialkylaluminium compound (B), wherein at least one of the alkyl groups which is connected to the aluminium is an alkyl group which is derived from α -olefin, and b) separating the reaction mixture obtained in step a) from the used catalyst, and c) reacting the trialkylaluminium compound (B) formed in step a) with an olefin by displacing the desired α -olefin, whereby the reaction in step c) takes place thermally. The invention also relates to a method for the production of a trialkylaluminium compound (B) in the presence of a heterogeneous catalyst and the use of a heterogeneous catalyst as a catalyst for isomerisation transalkylation.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von α -Olefinen aus Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen, umfassend: a) Umsetzung eines Olefins mit innenständiger Doppelbindung mit einer Tri-alkylaluminiumverbindung (A) in Gegenwart eines Katalysators unter Bildung einer entsprechenden Trialkylaluminiumverbindung (B), worin mindestens eine der an das Aluminium gebundenen Alkylgruppen eine von dem α -Olefin abgeleitete Alkylgruppe ist, und b) Trennung des in Schritt a) erhaltenen Reaktionsgemisches von dem eingesetzten Katalysator, und c) Umsetzung der in Schritt a) gebildeten Trialkylaluminiumverbindung (B) mit einem Olefin unter Verdrängung des gewünschten α -Olefins, wobei die Umsetzung in Schritt c) thermisch erfolgt; sowie ein Verfahren zur Herstellung einer Trialkylaluminiumverbindung (B) in Gegenwart eines heterogenen Katalysators und die Verwendung eines heterogenen Katalysators als Katalysator zur isomerisierenden Transalkylierung.

WO 2004/018388 A1

Kombiniertes Verfahren zur selektiven Herstellung von α -Olefinen

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Herstellung von C_4 - bis C_{30} - α -Olefinen durch isomerisierende Transalkylierung von C_4 - bis C_{30} -
10 Olefinen mit innenständiger Doppelbindung und anschließende Freisetzung des gewünschten C_4 - bis C_{30} - α -Olefins.

Olefine stellen aufgrund ihrer Kohlenstoff-Doppelbindung, über die die Einführung einer Vielzahl funktioneller Gruppen möglich ist, die wichtigste Klasse von
15 Grundchemikalien für die chemische Industrie dar. Für Olefine, die, wie dem Fachmann bekannt ist, in verschiedene Klassen unterteilt werden, beispielsweise in kurz- und langkettige, lineare und verzweigte Olefine oder Olefine mit innenständigen und terminalen Doppelbindungen (α -Olefine), existieren verschiedene Herstellungsverfahren. Ein häufig verwendetes Verfahren zur Darstellung von
20 Olefinen stellt dabei das Cracken von gesättigten Kohlenwasserstoffen dar. Dieses eignet sich jedoch vor allem zur Herstellung kurzkettiger Olefine im Kohlenstoffzahlenbereich bis maximal 4.

Lineare höhere α -Olefine mit 4 bis 30 Kohlenstoffatomen stellen eine Klasse von
25 Olefinen dar, die unter anderem als Comonomere sowie als Rohstoffe für Tenside, Schmierstoffe oder Weichmacher ein breites Anwendungsgebiet gefunden haben. Für diese Klasse von Olefinen existiert nur eine begrenzte Anzahl von Herstellungsverfahren. Dabei sind die Dehydratisierung natürlicher Alkohole und das Cracken höherer Paraffine (Wachsspaltung) unbedeutend. Die Mehrzahl linearer
30 α -Olefine wird durch Übergangsmetall-katalysierte Oligomerisierung von Ethylen nach dem Ziegler-Verfahren oder nach dem sogenannten SHOP-Prozess der Shell hergestellt, wodurch sich hochlineare Olefinfraktionen mit einem α -Olefingehalt von $> 95\%$ erhalten lassen. Als Katalysatoren dienen beim Ziegler-Verfahren Aluminiumalkyle, beim SHOP-Prozess finden Phosphin-modifizierte Nickel-
35 Komplexe als aktive Spezies bei der Oligomerisierungsreaktion Anwendung.

Der Bedarf für Olefine mit terminalen Doppelbindungen (α -Olefine) ist wesentlich größer als der für Olefine mit innenständigen Doppelbindungen. So werden 1-Hexen und 1-Octen insbesondere als Comonomere für Polyethylen benötigt, während 1-Decen zur Herstellung von synthetischen Schmierstoffen eingesetzt wird.

5 Da Olefine mit innenständigen Doppelbindungen jedoch thermodynamisch stabiler sind als Olefine mit terminalen Doppelbindungen (α -Olefine), werden in zahlreichen Verfahren zur Herstellung langkettiger Olefine wie der Dehydratisierung von Alkoholen oder Alkoholmischungen, der Dehydrierung von linearen Paraffinen, der Olefin-Metathese oder Disproportionierung von Olefinen Olefine mit

10 innenständigen Doppelbindungen gebildet, die anschließend in die begehrteren α -Olefine überführt werden müssen.

EP-A 0 525 760 und EP-A 0 505 834 betreffen ein Verfahren zur Herstellung von Aluminiumalkylen und linearen α -Olefinen aus Olefinen mit innenständiger Doppelbindung. Dabei wird ein Olefin mit 4 bis 30 Kohlenstoffatomen, das eine innenständige Doppelbindung aufweist, an einem homogenen Katalysator, insbesondere an Nickel, isomerisiert und dieses Olefin mit Trialkylaluminium umgesetzt. Dabei wird das ursprünglich an das Aluminium gebundene Olefin verdrängt. Die gebildete Aluminimtrialkylverbindung, worin mindestens ein Rest aus einem

15 C₄- bis C₃₀- α -Olefin gebildet wird, wird anschließend in eine Freisetzungsstufe überführt, die in Anwesenheit eines Verdrängungskatalysators durchgeführt wird. In der Freisetzungsstufe wird das gewünschte C₄- bis C₃₀- α -Olefin freigesetzt. Um eine Rückisomerisierung dieses Olefins zu einem Olefin mit innenständiger Doppelbindung zu vermeiden, muß der Verdrängungskatalysator, der im allgemeinen dem Katalysator in der vorausgegangenen isomerisierenden Transalkylierung entspricht, durch Zugabe eines Inhibitors, insbesondere Blei, deaktiviert werden. Der desaktivierte Verdrängungskatalysator muss am Ende der Reaktion abgetrennt werden.

20 Zur Vermeidung einer Rückisomerisierung der gewünschten α -Olefine zu Olefinen mit innenständiger Doppelbindung ist es wünschenswert, die Freisetzung des gewünschten α -Olefins aus der Trialkylaluminiumverbindung in Abwesenheit von Katalysatoren durchzuführen. Die thermische Freisetzung von Olefinen aus Trialkylaluminiumverbindungen ist bekannt.

35

So betrifft US 3,277,203 ein Verfahren zur Herstellung von Olefinen, worin eine Trialkylaluminiumverbindung mit einem α -Olefin mit niedrigem Molekularge-

wicht umgesetzt wird, um ein Olefin aus der Trialkylaluminiumverbindung freizusetzen. Das Verfahren wird bei einer Temperatur von etwa 260 °C bis 315 °C durchgeführt für eine Reaktionszeit von 0,5 bis 1,1 Sekunden in Anwesenheit eines flüssigen Kohlenwasserstoffs als Lösungsmittel, der die Zersetzung von Aluminiumtrialkyl bei den genannten Temperaturen vermeiden soll.

US 5,157,190 und US 4,935,569 betreffen Verfahren zur Herstellung von C₆- bis C₁₄- α -Olefinen, worin eine Verdrängung des gewünschten α -Olefins aus Aluminiumtrialkyl durch Buten bzw. durch Buten und Ethen in Abwesenheit von Katalysatoren bei Temperaturen von 260 bis 340 °C und Drucken von 4 bis 120 bar in einem statischen Mischer bei Verweilzeiten von vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Sekunden erfolgt.

US 3,391,219 beschreibt ebenfalls eine thermische Verdrängung eines gewünschten α -Olefins aus einer Trialkylaluminiumverbindung, wobei ein Olefin mit der Trialkylaluminiumverbindung bei 280 bis 320 °C umgesetzt wird. Anschließend erfolgt eine schnelle Abkühlung der Reaktionsmischung auf 120 °C, um unerwünschte Nebenreaktionen zu vermeiden.

Allen genannten Verfahren ist gemeinsam, dass die thermische Freisetzung im Anschluss an eine Aluminiumtrialkyl-katalysierte Oligomerisierung von Ethylen nach dem Ziegler-Verfahren erfolgt. Das bedeutet, dass in der Reaktionsmischung, die in der Freisetzungsstufe vorliegt, lediglich Trialkylaluminiumverbindungen, Olefine und gegebenenfalls Lösungsmittel vorliegen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von C₄- bis C₃₀- α -Olefinen aus C₄- bis C₃₀-Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen, wobei zunächst eine Isomerisierung der C₄- bis C₃₀-Olefine mit innenständigen Doppelbindungen an einem Katalysator erfolgt und die erhaltenen isomerisierten C₄- bis C₃₀- α -Olefine Alkylreste aus einer Trialkylaluminiumverbindung verdrängen, so dass Trialkylaluminiumverbindungen gebildet werden, in denen mindestens eine der an das Aluminium gebundenen Alkylgruppen eine von dem gewünschten C₄- bis C₃₀- α -Olefin abgeleitete Alkylgruppe ist, und anschließende katalysatorfreie Freisetzung des gewünschten C₄- bis C₃₀- α -Olefins.

Die Schwierigkeit bei diesem Verfahren ist, dass die erste Stufe (Isomerisierung und Transalkylierung, im folgenden isomerisierende Transalkylierung genannt) in Anwesenheit eines Katalysators erfolgt, der gleichzeitig die Rückisomerisierung der gewünschten C₄- bis C₃₀- α -Olefine zu Olefinen mit innenständiger Doppelbindung katalysiert, wenn er in der Freisetzungsstufe vorhanden ist. Dieses Problem wird zum Beispiel in EP-A 0 525 760 und EP-A 0 505 834 dadurch gelöst, dass der sowohl in der Isomerisierungs- als auch in der Freisetzungsstufe eingesetzte Nickel-Katalysator in der Freisetzungsstufe durch Zugabe von Blei oder Bleiverbindungen deaktiviert wird, um eine Rückisomerisierung zu vermeiden.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung von C₄- bis C₃₀- α -Olefinen aus C₄- bis C₃₀-Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen gelöst, umfassend die folgenden Schritte:

- a) Umsetzung eines C₄- bis C₃₀-Olefins mit innenständiger Doppelbindung oder einer Mischung von C₄- bis C₃₀-Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen mit einer Trialkylaluminiumverbindung (A) in Gegenwart eines Katalysators zur isomerisierenden Transalkylierung unter Bildung eines C₄- bis C₃₀- α -Olefins oder einer Mischung von C₄- bis C₃₀- α -Olefinen, das aus der Trialkylaluminiumverbindung (A) die entsprechenden Alkylreste verdrängt, die als den Alkylgruppen entsprechenden Olefine freigesetzt werden, wobei sich das C₄- bis C₃₀- α -Olefin an das Aluminium unter Ausbildung einer entsprechenden Trialkylaluminiumverbindung (B) anlagert, worin mindestens eine der an das Aluminium gebundenen Alkylgruppen eine von dem C₄- bis C₃₀- α -Olefin abgeleitete Alkylgruppe ist, und
- b) Trennung des in Schritt a) erhaltenen Reaktionsgemisches von dem eingesetzten Katalysator zur isomerisierenden Transalkylierung, und
- c) Umsetzung der in Schritt a) gebildeten Trialkylaluminiumverbindung (B) mit einem Olefin unter Verdrängung des gewünschten C₄- bis C₃₀- α -Olefins,

wobei die Umsetzung in Schritt c) thermisch, in Abwesenheit von Katalysatoren, erfolgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass eine Rückisomerisierung der gewünschten α -Olefine durch Anwesenheit eines Katalysators zur isomerisierenden Transalkylierung bei der Verdrängung (Schritt c)) vermieden wird. Des weiteren ist es gegebenenfalls möglich, den in Schritt b) abgetrennten Katalysator zur isomerisierenden Transalkylierung wieder in Schritt a) einzusetzen, da dieser nicht durch die Zugabe von Blei oder Bleiverbindungen zur Vermeidung einer Rückisomerisierung in der Freisetzungsstufe deaktiviert wurde.

Unter α -Olefinen sind im Sinne der vorliegenden Anmeldung Olefine mit einer terminalen Doppelbindung (endständigen Doppelbindung) zu verstehen.

Unter Trialkylaluminiumverbindungen (A) sind die in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Trialkylaluminiumverbindungen zu verstehen, während unter Trialkylaluminiumverbindungen (B) die in Schritt a) erhaltenen Trialkylaluminiumverbindungen zu verstehen sind, in denen mindestens eine der an das Aluminium gebundenen Alkylgruppen eine von dem gewünschten C_4 - bis C_{30} - α -Olefin abgeleitete Alkylgruppe ist.

Im Sinne der vorliegenden Anmeldung wird Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens im folgenden als "isomerisierende Transalkylierung" bezeichnet, und Schritt c) wird als Verdrängung bezeichnet.

Unter "isomerisierende Transalkylierung" wird im Sinne der vorliegenden Anmeldung die Umsetzung eines Olefins mit einer innenständigen Doppelbindung mit einer Trialkylaluminiumverbindung (A) unter isomerisierenden Bedingungen, das heißt in Anwesenheit eines Katalysators zur isomerisierenden Transalkylierung, verstanden. Das Olefin mit innenständiger Doppelbindung lagert sich unter Doppelbindungsisomerisierung zu einem Gemisch aus Olefinen mit innenständiger Doppelbindung und α -Olefinen (also Olefinen mit terminaler Doppelbindung) um, wobei ausschließlich die α -Olefine unter Ausbildung einer Trialkylaluminiumverbindung (B) reagieren. Dabei wird ein Olefin freigesetzt, das dem Alkylrest entspricht, der zuvor an das Aluminium gebunden war.

Die bei der Umsetzung in Schritt a) eingesetzten C_4 - bis C_{30} -Olefine mit innenständigen Doppelbindungen können in reiner Form oder im Gemisch mit C_4 - bis C_{30} - α -Olefinen und/oder mit Paraffinen vorliegen. Werden die C_4 - bis C_{30} -Olefine mit innenständigen Doppelbindungen im Gemisch mit C_4 - bis C_{30} - α -Olefinen

oder mit Paraffinen eingesetzt, so enthält das Gemisch bevorzugt bis zu 5 Gew.-% C₄- bis C₃₀- α -Olefine und/oder weniger als 50 Gew.-% Paraffine.

5 Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens sind C₄- bis C₃₀- α -Olefine, bevorzugt C₄- bis C₁₄- α -Olefine, besonders bevorzugt C₆- bis C₁₀- α -Olefine zugänglich, die insbesondere linear sind. Im Sinne der vorliegenden Anmeldung sind unter den genannten α -Olefinen sowohl Olefine mit einer bestimmten Zahl von Kohlenstoffatomen zu verstehen als auch Mischungen von Olefinen mit verschiedenen Kohlenstoffzahlen. Ganz besonders bevorzugt werden mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens lineare α -Olefine wie 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen und
10 1-Decen hergestellt.

Geeignete Olefine mit innenständiger Doppelbindung sind die den gewünschten α -Olefinen an Kohlenstoffzahl entsprechenden Olefine. Besonders geeignet sind
15 cis- und trans-2-Buten, cis- und trans-2-Hexen, cis- und trans-3-Hexen, Mischungen von Hexenen mit innenständiger Doppelbindung, 2-, 3- und 4-Octen sowie Mischungen von Octenen mit innenständiger Doppelbindung sowie 2-, 3-, 4- und 5-Decen und Mischungen von Decenen mit innenständiger Doppelbindung.

20 Verfahren zur Herstellung von Olefinen mit innenständiger Doppelbindung sind dem Fachmann bekannt. Geeignete Verfahren sind beispielsweise die Dehydratisierung von Alkoholen oder Alkoholmischungen, die Dehydrierung von Paraffinen sowie die Metathese oder Disproportionierung von Olefinen.

25 Die Olefine mit innenständigen Doppelbindungen sind vorzugsweise durch die Dehydrierung von linearen Paraffinen oder durch Olefin-Metathese erhältlich. Verfahren zur Herstellung der Olefine mit innenständigen Doppelbindungen durch Olefin-Metathese sind zum Beispiel in den nicht vorveröffentlichten Patentanmeldungen (amtliches Aktenzeichen: DE 101 36 048.7) und (amtliches Aktenzeichen: DE 101 03 309.5), die integrale Bestandteile der vorliegenden Anmeldung sind, erhältlich.
30

Besonders bevorzugte Verfahren zur Herstellung der Olefine mit innenständiger Doppelbindung sind Verfahren ausgehend von C₄-Fraktionen, die beim Steam- oder FCC-Cracken oder bei der Dehydrierung von Butan anfallen. Dabei wird als
35 C₄-Fraktion vorzugsweise Raffinat II eingesetzt, wobei C₄-Strom durch entsprechende Behandlung an Adsorber-Schutzbetten, bevorzugt hochoberflächigen A-

luminiumoxiden und/oder Molsieben, von störenden Verunreinigungen, insbesondere Oxigenaten, befreit wird. Raffinat II wird aus der C₄-Fraktion gewonnen, in dem zunächst Butadien extrahiert und/oder einer Selektivhydrierung unterworfen wird. Nach Abtrennung von Isobuten wird dann Raffinat II erhalten. Das erhaltene Raffinat II wird dann direkt oder nach weiteren Veredelungsstufen bevorzugt durch Metathese zu den gewünschten Olefinen mit innenständiger Doppelbindung umgesetzt.

Schritt a): Isomerisierende Transalkylierung

10

Bevorzugt eingesetzte Trialkylaluminiumverbindungen (A) sind solche, deren Alkylreste weniger Kohlenstoffatome aufweisen als die eingesetzten Olefine mit innenständigen Doppelbindungen (falls ein Olefingemisch mit innenständigen Doppelbindungen eingesetzt wird, weisen die Alkylreste der Trialkylaluminiumverbindungen bevorzugt weniger Kohlenstoffatome auf als der mittleren Kohlenstoffzahl des Olefingemisches mit innenständigen Doppelbindungen entspricht). Das aus der Trialkylaluminiumverbindung (A) in Schritt a) freigesetzte Olefin weist bevorzugt einen niedrigeren Siedepunkt auf als das gewünschte α -Olefin bzw. das als Ausgangsprodukt eingesetzte Olefin mit innenständiger Doppelbindung, da das aus der Trialkylaluminiumverbindung (A) freigesetzte Olefin bevorzugt kontinuierlich aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird und so zu einer Beschleunigung der Reaktion durch Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts führt. Geeignete Trialkylaluminiumverbindungen (A) weisen Alkylgruppen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 12 Kohlenstoffatomen auf, wie Triethylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Triisobutylaluminium, Trineo-hexylaluminium. Bevorzugt werden Trialkylaluminiumverbindungen eingesetzt, deren Alkylketten geradkettig sind, besonders bevorzugt solche deren Alkylgruppen nach Freisetzung nicht isomerisieren, wie Tri-n-propylaluminium.

30

Bevorzugt weisen die Trialkylaluminiumverbindungen (A) einen geringen Hydridgehalt, von im allgemeinen weniger als 1,0 Gew.%, bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-% auf, da der Katalysator zur isomerisierenden Transalkylierung in Anwesenheit von Aluminiumhydriden schnell deaktiviert werden kann.

35

Geeignete Katalysatoren zur isomerisierenden Transalkylierung sind sowohl homogene als auch heterogene Katalysatoren. Diese Katalysatoren enthalten im all-

gemeinen als aktive Metalle Übergangsmetalle wie Cobalt, Chrom, Nickel, Molybdän, Eisen, Rhodium, Iridium, Palladium oder Platin, Titan, Hafnium oder Zirkon oder Gemische aus den vorstehend genannten aktiven Metallen. Besonders bevorzugt werden Übergangsmetalle aus der Gruppe bestehend aus Cobalt, Chrom, Nickel, Eisen, Rhodium, Iridium und Molybdän oder Gemische der genannten Metalle wie Cobalt/Chrom eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt wird Nickel eingesetzt.

Geeignete homogene Katalysatoren sind Cobaltkomplexe, Titan- oder Zirkonalkoxylate, zum Beispiel $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ und $\text{Zr}(\text{OBu})_4$, sowie Nickel(II)salze, Nickel(II)carboxylate, Nickel(II)acetate oder Nickel(0)komplexe. Geeignete Nickel(II)salze sind die Chloride, Bromide oder Iodide des Nickels. Geeignete Nickelcarboxylate sind Nickelacetat, Nickel-2-ethylhexanoat sowie Nickelnaphthenat. Ein geeignetes Nickelacetat ist zum Beispiel Nickelacetylacetonat. Geeignete Nickel(0)komplexe sind $\text{Ni}(\text{CO})_4$, Nickel-bis-1,5-cyclooctadien ($\text{Ni}(\text{COD})_2$), $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$, $\text{Ni}(\text{Norbonen})_3$, Nickel-Cyclododecatrien oder Nickel(0)komplexe worin trivalente Phosphorverbindungen als Liganden eingesetzt werden, wie $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{Ni}(\text{PEt}_3)_4$, $\text{Ni}(\text{P}(\text{OEt})_3)_4$ und $\text{Ni}(\text{P}(\text{SiMe}_3)_3)_3$. Die genannten, als Katalysatoren zur isomerisierenden Transalkylierung geeigneten Verbindungen, sind nach dem Fachmann bekannten Verfahren herstellbar und zum Teil käuflich zu erwerben.

Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren heterogene Katalysatoren, besonders bevorzugt heterogene Katalysatoren enthaltend Nickel, eingesetzt. Geeignete heterogene Katalysatoren enthalten Übergangsmetalle wie Nickel, Cobalt, Molybdän, Chrom, Palladium oder Platin auf einem inerten Träger oder in Form ihrer Oxide, z.B. Nickel(II)oxid. Besonders bevorzugt werden heterogene Katalysatoren eingesetzt, die so auf einem inerten Träger fixiert sind, dass ein Auswaschen der aktiven Metallkomponente während der Reaktion vermieden wird. Dies kann zum Beispiel dadurch erreicht werden, dass ein Katalysator eingesetzt wird, worin das Trägermaterial und die aktive Spezies (im allgemeinen ein Metall-(Ligand)-Komplex) über eine chemische Bindung verknüpft sind. Der Metallkomplex kann zum Beispiel über an den Liganden vorhandene Alkoxysilylgruppen mit dem inerten Trägermaterial verknüpft sein. Des weiteren ist eine Verknüpfung der aktiven Spezies mit dem Trägermaterial über Übergangsmetallkomplexe des Ethylendiamins oder EDTA möglich. Geeignete Übergangsmetallkomplexe sind Nickel-Ethylendiamin- oder Nickel-EDTA-Komplexe. Als weitere

Liganden sind Liganden mit einer oder mehreren N-, P- oder S-haltigen funktionellen Gruppen oder Diiminokomplexe, z.B. zweizählige Diiminokomplexe, wie sie in EP-A 1 134 236 offenbart sind, geeignet, um eine gute Fixierung der aktiven Metallkomponente auf dem Trägermaterial zu erzielen. Die Herstellung der genannten Liganden und der entsprechenden Übergangsmetallkomplexe ist dem Fachmann bekannt.

Als inertes Trägermaterial sind alle üblicherweise eingesetzten inerten Trägermaterialien geeignet. Bevorzugt sind anorganische Feststoffe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus SiO_2 , α - oder γ - Al_2O_3 , SiO_2 - Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , MgO , CeO_2 , La_2O_3 , Aktivkohle und Aluminiumphosphaten sowie Mischungen daraus, besonders bevorzugt sind SiO_2 , Al_2O_3 und/oder TiO_2 .

Des weiteren können die heterogenen Katalysatoren zusätzlich Modifikatoren enthalten, die z.B. der Vermeidung des Auswaschens der aktiven Metallkomponente oder der Erhöhung der Aktivität des Katalysators zur isomerisierenden Transalkylierung dienen.

Die Herstellung der genannten heterogenen Katalysatoren ist dem Fachmann bekannt.

Beispiele für geeignete heterogene Katalysatoren und deren Herstellungsverfahren sind in G.Q. Lu et al., Chemtech. (1999), 37 (Nickel auf Metalloxiden (α -, γ - Al_2O_3 , La_2O_3 , MgO , SiO_2 , TiO_2 , CeO_2), Aktivkohle, Tonerde und Zeolithen), Z. X. Cheng et al. Stud. Surf. Sci. Catal. 91 (1995) 1027 (Ni/ SiO_2 -Katalysator, hergestellt unter Verwendung von Nickel-Ethylendiamin-Chelatliganden), J. Ryczkowski, Adsorpt. Sci. Technol. 14(2) (1996) 113 (Ni/ γ - Al_2O_3 , wobei das Trägermaterial mit Ammoniak und/oder mit organischen Verbindungen, insbesondere EDTA, modifiziert ist) und B. H. Lipshutz, Adv. Synth. Catal. 343(4) (2001) 313 (Nickel auf Aktivkohle), aufgeführt.

Wird als Katalysator zur isomerisierenden Transalkylierung ein homogener Katalysator eingesetzt, so wird dieser im allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 5 mol% bezogen auf die eingesetzte Trialkylaluminiumverbindung (A), bevorzugt 0,02 bis 1,0 mol%, eingesetzt. Wird ein heterogener Katalysator eingesetzt, so beträgt die Menge der aktiven Metallkomponente in dem heterogenen Katalysator

im allgemeinen 0,1 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%, des Oxides, bezogen auf die gesamte Katalysatormasse.

5 Grundsätzlich kann der heterogene Katalysator in beliebiger Form eingesetzt werden, wobei - insbesondere bei kontinuierlicher Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens - der Einsatz in Form eines Festbetts bevorzugt ist.

Bevorzugt wird der Katalysator zur isomerisierenden Transalkylierung in Schritt a) zunächst mit den eingesetzten Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen
10 gemischt, und diese Mischung wird anschließend zu der eingesetzten Trialkylaluminiumverbindung (A) gegeben. Es ist jedoch auch möglich, den Katalysator zur isomerisierenden Transalkylierung zu einer Mischung aus Trialkylaluminium-Verbindung (A) und Olefin mit innenständiger Doppelbindung zu geben. Dabei kann der Katalysator in einem Lösungsmittel oder ohne Lösungsmittel zugegeben
15 werden. Geeignete Lösungsmittel sind dem Fachmann bekannt.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das aus der Trialkylaluminiumverbindung (A) in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens freigesetzte Olefin als Dampf aus dem Reaktionsgemisch entfernt,
20 wodurch die Transalkylierung mit dem durch Isomerisierung gebildeten α -Olefin, das eine der ursprünglichen Alkylgruppen der Trialkylaluminiumverbindung (A) verdrängt, durch Verschiebung des Gleichgewichts beschleunigt wird. Die in Form eines Olefins aus der Trialkylaluminiumverbindung (A) verdrängte Alkylgruppe kann in Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens als Olefin zur
25 Verdrängung des gewünschten α -Olefins wieder eingesetzt werden. Nicht umgesetzte Olefine mit innenständigen Doppelbindungen können aus der Reaktionsmischung abgetrennt werden, zum Beispiel durch Destillation oder Strippen im Vakuum, und wieder in der isomerisierenden Transalkylierung (Schritt a)) eingesetzt werden.

30

Schritt a) wird im allgemeinen bei Temperaturen von -20 °C bis 200 °C, bevorzugt 30 °C bis 100 °C durchgeführt. Der Reaktionsdruck beträgt im allgemeinen 0,1 bis 20 bar, bevorzugt 0,5 bis 8 bar und die Reaktionsdauer ist im allgemeinen 0,1 bis 2 Stunden.

35

Das Verhältnis der eingesetzten Olefine mit innenständigen Doppelbindungen zur Trialkylaluminiumverbindung (A) beträgt im allgemeinen von 1 bis 40:1, bevorzugt von 5 bis 15:1, besonders bevorzugt von 8 bis 10:1.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren kann in Anwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt werden, was jedoch nicht erforderlich ist. Geeignete Lösungsmittel sind inerte aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, die einen für die Reaktionsbedingungen (Reaktionstemperatur) geeigneten Siedepunkt aufweisen. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Isoheptan, Heptan, Octan, Isooctan,
10 Dodecan und Isododecan.

Schritt b): Trennung des in Schritt a) erhaltenen Reaktionsgemisches von dem eingesetzten Katalysator zur isomerisierenden Transalkylierung

- 15 Der in Schritt a) eingesetzte Katalysator zur isomerisierenden Transalkylierung katalysiert sowohl die Isomerisierung von Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen zu α -Olefinen als auch die Rück-isomerisierung von α -Olefinen zu den thermodynamisch stabileren Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen. Daher ist eine Desaktivierung oder Abtrennung des Katalysators vor der Verdrängung (Schritt c)) erforderlich. Gemäß dem Verfahren der vorliegenden Anmeldung wird der Katalysator zur isomerisierenden Transalkylierung in Schritt b)
20 abgetrennt.

- Die Abtrennung kann im Falle des Einsatzes von homogenen Katalysatoren durch
25 verschiedene Methoden erfolgen, die einzeln oder in Kombination zweier oder mehrerer Methoden angewendet werden können:

- Adsorption des homogenen Katalysators, z.B. mittels Aktivkohle, Aluminiumoxid, SiO₂, organischer Harze, z.B. Styrol/Divinylbenzol oder Polysiloxane
30 oder mittels Ionentauschern, die z.B. schwach sauer oder basisch sind;
- magnetische Abscheidung, z.B. des Nickels (ferromagnetisch);
- elektrostatisch;
- elektrochemisch;
- thermisch, z.B. durch Agglomeration;
- 35 ▪ Ausfällung der Katalysatoren und anschließende Abtrennung des ausgefällten Katalysators, z.B. durch Filtrieren, Dekantieren oder Zentrifugieren, bevorzugt durch Durchleiten der überstehenden Lösung durch eine Membran;

- Überführung in flüchtige Carbonylverbindungen.

Die einzelnen Verfahren sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt erfolgt die Abtrennung durch Adsorption des homogenen Katalysators.

5

Die Abtrennung des Katalysators ist wesentlich vereinfacht, wenn ein heterogener Katalysator, der bevorzugt in Schritt a) eingesetzt wird, eingesetzt wird. Dieser lässt sich z.B. durch einfaches Filtrieren, Dekantieren oder Zentrifugieren von dem Reaktionsgemisch abtrennen und kann erneut in Schritt a) eingesetzt werden.

- 10 Wird der heterogene Katalysator in Form eines Festbetts eingesetzt, ist eine Abtrennung des Katalysators von der Reaktionsmischung durch Filtrieren, Dekantieren oder Zentrifugieren nicht erforderlich, da die Reaktionsmischung in diesem Fall über den Katalysator geleitet wird und der Katalysator im Anschluss an die Reaktion im Festbett verbleibt, so dass eine Trennung der Reaktionsmischung von
- 15 dem Festbettkatalysator durch einfache Weiterleitung der Reaktionsmischung über das Festbett hinweg erfolgt. Der Einsatz eines heterogenen Katalysators in Form eines Festbetts ist besonders bevorzugt, wenn das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich durchgeführt wird.

20

Schritt c): Verdrängung des gewünschten α -Olefins

- 25 In Schritt c) erfolgt die Verdrängung des gewünschten C_4 - bis C_{30} - α -Olefins aus der in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens gebildeten Trialkylaluminiumverbindung (B). Die Verdrängung erfolgt erfindungsgemäß thermisch, in Abwesenheit eines Katalysators. Dazu wird die Trialuminiumalkylverbindung (B) mit einem Olefin in einem molaren Verhältnis von im allgemeinen 1:1 bis 1:20,
- 30 bevorzugt 1:2 bis 1:10 umgesetzt. Geeignete Olefine sind α -Olefine mit im allgemeinen 2 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen davon. Bevorzugt wird das α -Olefin eingesetzt, das in Schritt a) aus der Trialkylaluminiumverbindung (A) freigesetzt wurde. Damit wird in Schritt c) die in Schritt a) eingesetzte Trialkylaluminiumverbindung (A) zurückgebildet und kann wiederum in Schritt a) des
- 35 erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden.

Die thermische Verdrängung wird im allgemeinen bei Temperaturen von 150 bis 400 °C, bevorzugt 200 bis 360 °C, besonders bevorzugt 260 bis 340 °C durchgeführt. Der Druck beträgt im allgemeinen von 4 bis 150 bar, bevorzugt 20 bis 120 bar, besonders bevorzugt 70 bis 100 bar. Der Freisetzungsschritt wird bei Verweilzeiten von im allgemeinen 0,01 bis 5 s, bevorzugt 0,1 bis 2 s, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 s.

Im Anschluss an die Verdrängung erfolgt die sofortige Kühlung der Reaktionsmischung um 20 bis 200°C, bevorzugt um 50 bis 150 °C, unterhalb der Reaktionstemperatur.

Aus der erhaltenen Reaktionsmischung wird anschließend das gewünschte C₄- bis C₃₀- α -Olefin nach dem Fachmann bekannten Verfahren isoliert. Die in Schritt c) erhaltene Trialkylaluminiumverbindung, bevorzugt die Trialkylaluminiumverbindung (A), die bei Einsatz der in Schritt a) freigesetzten Olefine in Schritt c) erhalten wird, kann in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens zurückgeführt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Verfahren zur Herstellung von Trialkylaluminiumverbindungen (B), enthaltend mindestens eine von einem C₄- bis C₃₀- α -Olefin abgeleitete Alkylgruppe, durch Umsetzung eines C₄-C₃₀-Olefins mit innenständiger Doppelbindung oder einer Mischung von C₄- bis C₃₀-Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen mit einer Trialkylaluminiumverbindung (A) in Gegenwart eines heterogenen Katalysators zur isomerisierenden Transalkylierung unter Bildung eines C₄- bis C₃₀- α -Olefins oder einer Mischung von C₄- bis C₃₀- α -Olefinen, das aus der Trialkylaluminiumverbindung (A) die entsprechenden Alkylreste verdrängt, die als den Alkylgruppen entsprechende Olefine freigesetzt werden, und sich an das Aluminium unter Ausbildung entsprechender Trialkylaluminiumverbindungen (B) anlagert.

30

Bevorzugt eingesetzte Olefine mit innenständigen Doppelbindungen, Trialkylaluminiumverbindungen (A) sowie heterogene Katalysatoren zur isomerisierenden Transalkylierung sind dieselben wie die bereits vorstehend bezüglich Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von C₄- bis C₃₀- α -Olefinen genannten. Die Reaktionsbedingungen sind ebenfalls bevorzugt dieselben wie die bezüglich Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von C₄- bis C₃₀- α -Olefinen genannten.

- Die in Gegenwart eines heterogenen Katalysators zur isomerisierenden Transalkylierung hergestellten Trialkylaluminiumverbindungen (B) können mit einem Olefin umgesetzt werden unter Freisetzung von C₄- bis C₃₀- α -Olefinen. Diese Umsetzung kann thermisch, in Abwesenheit von Katalysatoren, erfolgen, wie in Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von C₄- bis C₃₀- α -Olefinen offenbart ist, wobei das erhaltene Reaktionsgemisch von dem eingesetzten Katalysator zur isomerisierenden Transalkylierung zuvor getrennt wird (siehe Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von C₄- bis C₃₀- α -Olefinen). Es ist auch möglich, die Freisetzung (Verdrängung) der gewünschten C₄- bis C₃₀- α -Olefine aus den in Gegenwart eines heterogenen Katalysators zur isomerisierenden Transalkylierung hergestellten Trialkylaluminiumverbindungen (B) mit Hilfe eines Katalysators zur Transalkylierung durchzuführen. Als Katalysator wird dabei entweder ein Katalysator eingesetzt, der wenig isomerisiert, z.B. ein Katalysator enthaltend Cobalt, Molybdän, Eisen, Rhodium oder Iridium, oder - da die Isomerisierung langsamer erfolgt als die Transalkylierung - ein Katalysator der bereits in der isomerisierenden Transalkylierung eingesetzt wurde, wobei die Kontaktzeit während der Verdrängung in diesem Falle kurz ist. Als Katalysator kann somit der in dem vorausgegangenen Schritt (isomerisierende Transalkylierung) eingesetzte Katalysator, z.B. ein Nickelkatalysator, eingesetzt werden. Es ist jedoch grundsätzlich auch möglich, einen von dem Katalysator zur isomerisierenden Transalkylierung verschiedenen Katalysator zur Transalkylierung einzusetzen.
- Wird die Verdrängung in Anwesenheit eines Katalysators durchgeführt, erfolgt sie im allgemeinen bei Temperaturen von 10 bis 80 °C. Für die katalytische Verdrängung geeignete Olefine entsprechen den für die thermische Verdrängung geeigneten Olefinen und sind bereits vorstehend genannt.
- Die in der Verdrängung eingesetzten Olefine werden im allgemeinen im stöchiometrischen Überschuss im Verhältnis zu den als gewünschte C₄- bis C₃₀- α -Olefine freizusetzenden Alkylgruppen in der Trialkylaluminiumverbindung (B) eingesetzt. Bevorzugt wird ein mindestens 100 mol-%-iger Überschuss eingesetzt, besonders bevorzugt ein mindestens 300 mol-%-iger Überschuss. Dadurch wird das Gleichgewicht der Verdrängung auf die Seite der Substitution mit den in der Verdrängung eingesetzten Olefinen verschoben, wobei die gewünschten C₄- bis C₃₀- α -Olefine freigesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist die Verwendung eines heterogenen Katalysators zur isomerisierenden Transalkylierung, wobei bevorzugte heterogene Katalysatoren zur isomerisierenden Transalkylierung bereits
5 vorstehend genannt sind, in einem Verfahren zur Herstellung von C₄- bis C₃₀- α -Olefinen durch Isomerisierung von C₄- bis C₃₀-Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen. Bevorzugt eingesetzte und hergestellte Olefine sind ebenfalls vorstehend genannt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von C₄- bis C₃₀- α -Olefinen aus C₄- bis C₃₀-
5 Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen, umfassend die folgenden Schritte:
- a) Umsetzung eines C₄- bis C₃₀-Olefins mit innenständiger Doppel-
bindung oder einer Mischung von C₄- bis C₃₀-Olefinen mit innen-
10 ständigen Doppelbindungen mit einer Trialkylaluminiumverbin-
dung (A) in Gegenwart eines Katalysators zur isomerisierenden
Transalkylierung unter Bildung eines C₄- bis C₃₀- α -Olefins oder
einer Mischung von C₄- bis C₃₀- α -Olefinen, das aus der Trialkyla-
luminiumverbindung (A) die entsprechenden Alkylreste verdrängt,
15 die als den Alkylgruppen entsprechenden Olefine freigesetzt wer-
den, wobei sich das C₄- bis C₃₀- α -Olefin an das Aluminium unter
Ausbildung einer entsprechenden Trialkylaluminiumverbindung
(B) anlagert, worin mindestens eine der an das Aluminium gebun-
denen Alkylgruppen eine von dem C₄- bis C₃₀- α -Olefin abgeleitete
20 Alkylgruppe ist, und
- b) Trennung des in Schritt a) erhaltenen Reaktionsgemisches von dem
eingesetzten Katalysator zur isomerisierenden Transalkylierung,
und
25
- c) Umsetzung der in Schritt a) gebildeten Trialkylaluminiumverbin-
dung (B) mit einem Olefin unter Verdrängung des gewünschten C₄-
bis C₃₀- α -Olefins,
- 30 wobei die Umsetzung in Schritt c) thermisch, in Abwesenheit von Kataly-
satoren, erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass C₄- bis C₁₄- α -
Olefine, bevorzugt C₆-C₁₀- α -Olefine hergestellt werden.
35

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator zur isomerisierenden Transalkylierung ein heterogener Katalysator ist.
- 5 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der heterogene Katalysator Nickel enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Trialkylaluminiumverbindung (A) ausgewählt ist aus der Gruppe
10 bestehend aus Trineohexylaluminium, Triisobutylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Triethylaluminium und Tri-n-propylaluminium.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das in Schritt a) freigesetzte aus der Trialkylaluminiumverbindung
15 (A) stammende Olefin kontinuierlich aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Freisetzung in Schritt c) bei einer Temperatur von 260
20 bis 340 °C erfolgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die thermische Freisetzung in Schritt c) bei einem Druck von 20 bis 120 bar erfolgt.
- 25 9. Verfahren zur Herstellung von Trialkylaluminiumverbindungen (B), enthaltend mindestens eine von einem C₄- bis C₃₀- α -Olefin abgeleitete Alkylgruppe, durch Umsetzung eines C₄- bis C₃₀-Olefins mit innenständiger Doppelbindung oder einer Mischung von C₄ - bis C₃₀-Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen mit einer Trialkylaluminiumverbindung
30 (A) in Gegenwart eines heterogenen Katalysators zur isomerisierenden Transalkylierung unter Bildung eines C₄ - bis C₃₀- α -Olefins oder einer Mischung von C₄ - bis C₃₀- α -Olefinen, das aus der Trialkylaluminiumverbindung (A) die entsprechenden Alkylreste verdrängt, die als den Alkylgruppen entsprechende Olefine freigesetzt werden, und sich an das Aluminium
35 unter Ausbildung entsprechender Trialkylaluminiumverbindungen (B) anlagert.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die aktive Metallkomponente des heterogenen Katalysators ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cobalt, Chrom, Nickel, Eisen, Rhodium, Iridium und Molybdän oder Mischungen davon.
- 5
11. Verfahren zur Herstellung von C₄ - bis C₃₀- α -Olefinen aus C₄- bis C₃₀-Olefinen mit innenständigen Doppelbindungen, umfassend die folgenden Schritte:
- 10
- a) Herstellung einer Trialkylaluminiumverbindung nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 oder 10,
- b) gegebenenfalls Abtrennung des heterogenen Isomerisierungskatalysators, und
- 15
- c) Umsetzung der in Schritt a) gebildeten Trialkylaluminiumverbindung (B) mit einem Olefin unter Verdrängung des gewünschten C₄- bis C₃₀- α -Olefins,
- 20
- wobei die Verdrängung thermisch oder katalytisch erfolgen kann.
12. Verwendung eines heterogenen Katalysators als Katalysator zur isomerisierenden Transalkylierung in der isomerisierenden Transalkylierung gemäß Schritt a) des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 8 und 11.
- 25
13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die aktive Metallkomponente des heterogenen Katalysators ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cobalt, Chrom, Nickel, Eisen, Rhodium, Iridium und Molybdän oder Mischungen davon.
- 30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/09168

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C1/32

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 180 881 A (ERHARD HOLZKAMP ET AL) 27 April 1965 (1965-04-27) column 1, line 40 - line 60 column 2, line 56 - column 3, line 24 example 1	1-13
X	US 3 210 435 A (BOWDEN JIMMIE R ET AL) 5 October 1965 (1965-10-05) claim 1 table	1-13
X	EP 0 525 760 A (ETHYL CORP) 3 February 1993 (1993-02-03) cited in the application examples 5-7 page 5, line 13 - line 14	1-13
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 January 2004

Date of mailing of the international search report

20/01/2004

Name and mailing address of the ISA

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

Authorized officer

O'Sullivan, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/09168

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 935 569 A (HARKINS ALVIN E ET AL) 19 June 1990 (1990-06-19) cited in the application the whole document ---	1-13
A	US 5 157 190 A (LIN KAUNG-FAR ET AL) 20 October 1992 (1992-10-20) cited in the application the whole document ---	1-13
A	US 3 391 219 A (GAUTREAU MARCELIAN F ET AL) 2 July 1968 (1968-07-02) cited in the application the whole document -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/09168

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3180881	A	27-04-1965	GB 908032 A	10-10-1962
			DE 1443220 B1	17-12-1970
			GB 944935 A	
US 3210435	A	05-10-1965	DE 1223828 B	01-09-1966
			GB 930433 A	03-07-1963
EP 0525760	A	03-02-1993	US 5191145 A	02-03-1993
			CA 2074231 A1	03-02-1993
			DE 69231490 D1	09-11-2000
			DE 69231490 T2	10-05-2001
			EP 0525760 A1	03-02-1993
			JP 3192493 B2	30-07-2001
			JP 5271107 A	19-10-1993
			US 5274153 A	28-12-1993
US 4935569	A	19-06-1990	CA 2018327 A1	29-12-1990
			DE 69023050 D1	23-11-1995
			DE 69023050 T2	21-03-1996
			EP 0405222 A2	02-01-1991
			JP 2744118 B2	28-04-1998
			JP 3048630 A	01-03-1991
US 5157190	A	20-10-1992	NONE	
US 3391219	A	02-07-1968	DE 1443783 A1	31-10-1968
			FR 1359463 A	24-04-1964
			GB 1019411 A	09-02-1966

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C07C1/32

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C07C

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

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

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 180 881 A (ERHARD HOLZKAMP ET AL) 27. April 1965 (1965-04-27) Spalte 1, Zeile 40 - Zeile 60 Spalte 2, Zeile 56 - Spalte 3, Zeile 24 Beispiel 1 ---	1-13
X	US 3 210 435 A (BOWDEN JIMMIE R ET AL) 5. Oktober 1965 (1965-10-05) Anspruch 1 Tabelle ---	1-13
X	EP 0 525 760 A (ETHYL CORP) 3. Februar 1993 (1993-02-03) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 5-7 Seite 5, Zeile 13 - Zeile 14 --- -/--	1-13

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Januar 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/01/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

O'Sullivan, P

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 935 569 A (HARKINS ALVIN E ET AL) 19. Juni 1990 (1990-06-19) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-13
A	US 5 157 190 A (LIN KAUNG-FAR ET AL) 20. Oktober 1992 (1992-10-20) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-13
A	US 3 391 219 A (GAUTREAU MARCELIAN F ET AL) 2. Juli 1968 (1968-07-02) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09168

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3180881	A	27-04-1965	GB	908032 A	10-10-1962
			DE	1443220 B1	17-12-1970
			GB	944935 A	
US 3210435	A	05-10-1965	DE	1223828 B	01-09-1966
			GB	930433 A	03-07-1963
EP 0525760	A	03-02-1993	US	5191145 A	02-03-1993
			CA	2074231 A1	03-02-1993
			DE	69231490 D1	09-11-2000
			DE	69231490 T2	10-05-2001
			EP	0525760 A1	03-02-1993
			JP	3192493 B2	30-07-2001
			JP	5271107 A	19-10-1993
			US	5274153 A	28-12-1993
US 4935569	A	19-06-1990	CA	2018327 A1	29-12-1990
			DE	69023050 D1	23-11-1995
			DE	69023050 T2	21-03-1996
			EP	0405222 A2	02-01-1991
			JP	2744118 B2	28-04-1998
			JP	3048630 A	01-03-1991
US 5157190	A	20-10-1992	KEINE		
US 3391219	A	02-07-1968	DE	1443783 A1	31-10-1968
			FR	1359463 A	24-04-1964
			GB	1019411 A	09-02-1966