



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 601 30 342 T2 2008.05.29

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 311 464 B1

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: C07C 2/32 (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: 601 30 342.3

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US01/22628

(96) Europäisches Aktenzeichen: 01 952 841.3

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2002/006192

(86) PCT-Anmeldetag: 18.07.2001

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 24.01.2002

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 21.05.2003

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 05.09.2007

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 29.05.2008

(30) Unionspriorität:

218888 P 18.07.2000 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT, NL

(73) Patentinhaber:

E.I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,  
US

(72) Erfinder:

CULVER, David A., Salem, NJ 08079, US;  
SCHIFFINO, Rinaldo S., Wilmington, DE 19807,  
US; CITRON, Joel David, Wilmington, DE 19810,  
US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALPHA-OLEFINEN

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung****GEBIET DER ERFINDUNG**

**[0001]** Ein effizientes Verfahren für die Herstellung von  $\alpha$ -Olefinen unter Anwendung gewisser eisenhaltiger Ethylenoligomerisationskatalysatoren umfasst einen oder mehrere flüssigkeitsgefüllte Reaktoren, die sich ungefähr am Blasenbildungspunkt von reagierendem Ethylen befinden, und wahlweise einen Schlussreaktor, dem kein Ethylen zugeführt wird, die beide unter verschiedenen spezifischen Bedingungen arbeiten.

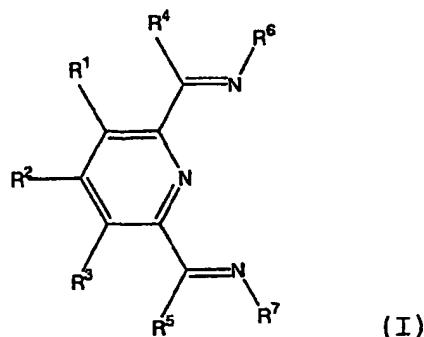
**TECHNISCHER HINTERGRUND**

**[0002]**  $\alpha$ -Olefine sind wichtige Handelswaren, von denen Milliarden Kilogramm jährlich hergestellt werden. Sie sind als Monomere für (Co)Polymerisationen und als chemische Zwischenprodukte für die Herstellung vieler anderer Materialien, beispielsweise Detergentien und Tensiden, nützlich. Zur Zeit werden die meisten  $\alpha$ -Olefine durch katalysierte Oligomerisation von Ethylen durch verschiedene Katalysatoren, insbesondere gewisse Nickelkomplexe oder Aluminiumalkyle, hergestellt, siehe beispielsweise US4020121 und I. Kroschwitz, et al., Verfasser, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Ausgabe, Band 17, John Wiley & Sons, New York, Seite 839-858. Je nach dem verwendeten Katalysator und der erwünschten Produktverteilung werden verschiedene Verfahren angewendet, sie funktionieren jedoch im Allgemeinen bei hohen Drucken und/oder hohen Temperaturen und/oder involvieren große Kreislaufströme und/oder sind kompliziert (beispielsweise das Rückführen von Katalysatorströmen), was alles die Investitionskosten in die Herstellungsanlagen und/oder die Anlagenbedienungskosten erhöht, welche beide unerwünscht sind. Aus diesem Grund sind bessere Verfahren zum Herstellen von  $\alpha$ -Olefinen von kommerziellem Interesse.

**[0003]** Vor kurzem hat es sich, wie in US5955555 und US6103946 berichtet, gezeigt, dass Eisenkomplexe gewisser dreizähniger Liganden ausgezeichnete Katalysatoren für die Herstellung von  $\alpha$ -Olefinen aus Ethylen sind. Darin beschrieben wird ein Herstellungsverfahren für  $\alpha$ -Olefine, das bei derartigen Katalysatoren besonders nützlich sind. Dieses Verfahren führt zu geringeren Investitionskosten in die Herstellungsanlagen und/oder geringeren Bedienungskosten für die Anlagen als bei anderen Verfahren.

**ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG**

**[0004]** Diese Erfindung betrifft ein Verfahren für die Herstellung eines linearen  $\alpha$ -Olefinprodukts umfassend den Schritt des Kontaktieren, in einem kontinuierlichen gerührten Tankreaktor oder dessen Äquivalent, von Prozessbestandteilen umfassend eine aktive Ethylenoligomerisationskatalysatzusammensetzung, Ethylen und ein Lösungsmittel bei einer Temperatur von etwa 35°C bis etwa 80°C und einem Druck, derart, dass der kontinuierliche gerührte Tankreaktor oder dessen Äquivalent im Wesentlichen einphasenflüssigkeitsgefüllt ist, wobei der aktive Ethylenoligomerisationskatalysator einen Eisenkomplex einer Verbindung der Formel



umfasst, wobei:

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe sind, vorausgesetzt, dass irgendwelche zwei unter R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> nachbarständig zu einander zusammengenommen einen Ring bilden können;

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> jeweils unabhängig Wasserstoff substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe sind; R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> jeweils unabhängig ein substituiertes Aryl sind, bei dem ein erstes Ringatom an den Iminostickstoff gebunden ist, vorausgesetzt, dass:

in R<sup>6</sup> ein zweites Ringatom neben dem ersten Ringatom an ein Halogen, eine primäre Kohlenstoffgruppe, eine sekundäre Kohlenstoffgruppe oder eine tertiäre Kohlenstoffgruppe gebunden ist; und des Weiteren vorausgesetzt, dass

in R<sup>6</sup>, wenn das zweite Ringatom an ein Halogen oder eine primäre Kohlenstoffgruppe gebunden ist, keines, eines oder zwei der anderen Ringatome in R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> neben dem ersten Ringatom an ein Halogen oder eine primäre Kohlenstoffgruppe gebunden sind, wobei der Rest der Ringatome neben dem ersten Ringatom an ein Wasserstoffatom gebunden ist; oder

in R<sup>6</sup>, wenn das zweite Ringatom an eine sekundäre Kohlenstoffgruppe gebunden ist, keines, eines oder zwei der anderen Ringatome in R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> neben dem ersten Ringatom an ein Halogen, eine primäre Kohlenstoffgruppe oder eine sekundäre Kohlenstoffgruppe gebunden sind, wobei der Rest der Ringatome neben dem ersten Ringatom an ein Wasserstoffatom gebunden ist; oder

in R<sup>6</sup>, wenn das zweite Ringatom an eine tertiäre Kohlenstoffgruppe gebunden ist, keines, eines oder zwei der anderen Ringatome in R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> neben dem ersten Ringatom an eine tertiäre Kohlenstoffgruppe gebunden sind, wobei der Rest der Ringatome neben dem ersten Ringatom an ein Wasserstoffatom gebunden ist.

**[0005]** Diese und andere charakteristischen Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden durchschnittlichen, mit dem Stand der Technik vertrauten Fachleuten beim Lesen der folgenden genauen Beschreibung besser verständlich. Man sollte sich im Klaren darüber sein, dass gewisse charakteristische Merkmale der Erfindung, die unten der Klarheit halber im Zusammenhang mit einzelnen Ausführungsformen beschrieben werden, auch in Kombination in einer einzigen Ausführungsform bereitgestellt werden können. Umgekehrt können verschiedene charakteristische Merkmale der Erfindung, die der Kürze halber im Zusammenhang mit einer einzigen Ausführungsform beschrieben sind, auch einzeln oder in irgendeiner Unterkombination bereitgestellt werden.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

**[0006]** [Fig. 1](#) ist eine grafische Darstellung der Temperatur (°C) in Abhängigkeit vom Blasenbildungspunktdruck (in MPa) von Ethylen und einer Mischung von α-Olefinen, die typischerweise bei dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten wird.

**[0007]** [Fig. 2](#) zeigt ein schematisches Diagramm als Muster einer Anlage für die Herstellung von α-Olefinen durch das vorliegende Verfahren.

#### GENAUE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

**[0008]** Hier werden gewisse Begriffe verwendet. Einige von ihnen sind wie folgt:

Eine „Hydrocarbylgruppe“ ist eine einwertige Gruppe enthaltend ausschließlich Kohlenstoff und Wasserstoff. Als Beispiele von Hydrocarbylen können unsubstituierte Alkyle, Cycloalkyle und Aryle erwähnt werden. Falls nicht anders angegeben, wird vorgezogen, dass Hydrocarbylgruppen (und Alkylgruppen) hier 1 bis etwa 30 Kohlenstoffatome enthalten.

**[0009]** Mit „substituiertem Hydrocarbyl“ ist hier eine Hydrocarbylgruppe gemeint, die eine oder mehrere Substituentengruppen enthält, die unter den Prozessbedingungen, denen die diese Gruppe enthaltende Verbindung unterworfen wird (z.B. eine inerte funktionelle Gruppe, siehe unten) inert sind. Die Substituentengruppen stören auch den Oligomerisationsvorgang oder den Betrieb des Oligomerisationskatalysatorsystems nicht wesentlich negativ. Wenn nicht anders angegeben, wird vorgezogen, dass substituierte Hydrocarbylgruppen hier 1 bis etwa 30 Kohlenstoffatome enthalten. Die Bedeutung von „substituiert“ schließt auch Ringe ein, die ein oder mehrere Heteroatome, wie beispielsweise Stickstoff und/oder Schwefel, enthalten und die freie Wertigkeit des substituierten Hydrocarbyls kann dem Heteroatom gegenüber vorliegen. Bei einem substituierten Hydrocarbyl können alle Wasserstoffe, wie beispielsweise in Trifluormethyl, substituiert sein.

**[0010]** Mit „(inerte) funktionelle Gruppe“ ist hier eine Gruppe gemeint, bei der es sich nicht um Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl handelt, die unter den Prozessbedingungen, denen die die Gruppe enthaltende Verbindung unterworfen wird, inert ist. Die funktionellen Gruppen stören ebenfalls keinen der hier beschriebenen Vorgänge, an denen die Verbindung, in denen sie vorliegen, teilnimmt, nicht auf wesentliche Weise. Beispiele funktioneller Gruppen umfassen Halo (Fluor, Chlor, Brom und Iod) und Ether wie -OR<sup>50</sup>, wobei R<sup>50</sup> Hydrocarbyl oder substituiertes Hydrocarbyl ist. In Fällen, in denen die funktionelle Gruppe sich in der Nähe eines Übergangsmetallatoms befinden kann, sollte die funktionelle Gruppe als solche nicht starker an das Metallatom koordiniert sein als die Gruppen in denjenigen Verbindungen, die an das Metallatom koordinierend aufgezeigt worden sind, das heißt, sie sollten die erwünschte Koordinationsgruppe nicht verdrängen.

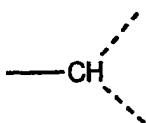
**[0011]** Mit einem „Co-Katalysator“ oder „Katalysatoraktivator“ ist bzw. sind eine oder mehrere Verbindungen gemeint, die mit einer Übergangsmetallverbindung unter Bildung einer aktivierten Katalysatorspezies reagiert

bzw. reagieren. Eine „Alkylaluminiumverbindung“, mit der hier eine Verbindung gemeint ist, in der mindestens eine Alkylgruppe an ein Aluminiumatom gebunden ist, ist ein derartiger Katalysatoraktivator. Andere Gruppen, wie beispielsweise Alkoxid, Hydrid und Halogen, können ebenfalls in der Verbindung an Aluminiumatome gebunden sein.

**[0012]** Mit einem „linearen  $\alpha$ -Olefinprodukt“ ist eine Zusammensetzung gemeint, die hauptsächlich eine Verbindung (oder Mischung von Verbindungen) der Formel  $H(CH_2CH_2)_qCH=CH_2$  umfasst, wobei  $q$  eine ganze Zahl von 1 bis etwa 18 ist. In den meisten Fällen ist das lineare  $\alpha$ -Olefinprodukt des vorliegenden Verfahrens eine Mischung von Verbindungen, die verschiedene Werte von  $q$  von 1 bis 18 aufweisen, mit einer geringen Menge an Verbindungen, die  $q$ -Werte von mehr als 18 aufweisen. Bevorzugt weisen weniger als 50 Gewichtsprozent und noch bevorzugter weniger als 20 Gewichtsprozent des Produkts  $q$ -Werte von mehr als 18 auf. Das Produkt kann des Weiteren geringe Mengen (bevorzugt weniger als 30 Gewichtsprozent, noch bevorzugter weniger als 10 Gewichtsprozent und besonders bevorzugt weniger als 2 Gewichtsprozent) anderer Typen von Verbindungen, wie beispielsweise Alkane, verzweigte Alkene, Diene und/oder interne Olefine enthalten.

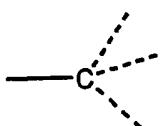
**[0013]** Mit einer „primären Kohlenstoffgruppe“ ist hier eine Gruppe der Formel  $-CH_2-$  gemeint, wobei die freie Wertigkeit zu irgendeinem anderen Atom vorliegt, und die Bindung, die durch die durchgezogene Linie dargestellt ist, an einem Ringatom eines substituierten Aryls erfolgt, an das die primäre Kohlenstoffgruppe angeknüpft ist. So kann die freie Wertigkeit --- an ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, ein Kohlenstoffatom, ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom usw. gebunden sein. Anders ausgedrückt kann die freie Wertigkeit --- an Wasserstoff substituiertes Hydrocarbyl oder eine funktionelle Gruppe erfolgen. Beispiele primärer Kohlenstoffgruppen umfassen  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH(CH_3)_2$ ,  $-CH_2Cl$ ,  $-CH_2C_6H_5$ ,  $-OCH_3$  und  $-CH_2OCH_3$ .

**[0014]** Mit einer „sekundären Kohlenstoffgruppe“ ist die Gruppe



gemeint, in der die durch die durchgezogene Linie dargestellte Bindung sich an einem Ringatom eines substituierten Aryls befindet, an das die sekundäre Kohlenstoffgruppe angeknüpft ist, und beide freien Bindungen, die durch die gestrichelten Linien dargestellt sind, sich an einem Atom oder Atomen befinden, bei dem bzw. denen es sich nicht um Wasserstoff handelt. Diese Atome oder Gruppen können gleich oder verschieden sein. Anderes ausgedrückt können die freien Wertigkeiten, die durch die gestrichelten Linien dargestellt sind, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder inerte funktionelle Gruppen sein. Beispiele sekundärer Kohlenstoffgruppen umfassen  $-CH(CH_3)_2$ ,  $-CHCl_2$ ,  $-CH(C_6H_5)_2$ , Cyclohexyl,  $-CH(CH_3)OCH_3$  und  $-CH=CCH_3$ .

**[0015]** Mit „tertiärer Kohlenstoffgruppe“ ist eine Gruppe der Formel



gemeint, in der die durch die durchgezogene Linie dargestellte Bindung sich an einem Ringatom eines substituierten Aryls befindet, an das die tertiäre Kohlenstoffgruppe angeknüpft ist, und die drei freien, durch die gestrichelten Linien dargestellten Bindungen sich an einem Atom oder Atomen befinden, bei dem bzw. denen es sich nicht um Wasserstoff handelt. Anders ausgedrückt befinden sich die durch die gestrichelten Linien dargestellten Bindungen an Hydrocarbyl, substituiertem Hydrocarbyl oder inerten funktionellen Gruppen. Beispiele tertiärer Kohlenstoffgruppen umfassen  $-C(CH_3)_3$ ,  $-C(C_6H_5)_3$ ,  $-CCl_3$ ,  $-CF_3$ ,  $-C(CH_3)_2OCH_3$ ,  $-C=C$ ,  $-C(CH_3)_2CH=CH_2$ , Aryl und substituiertes Aryl wie Phenyl und 1-Adamantyl umfassen.

**[0016]** Mit „Aryl“ ist eine einwertige aromatische Gruppe gemeint, in der die freie Wertigkeit sich am Kohlenstoffatom eines aromatischen Rings befindet. Ein Aryl kann einen oder mehrere aromatische Ring(e) aufweisen, die anelliert, durch einzige Bindungen oder andere Gruppen verbunden sein können.

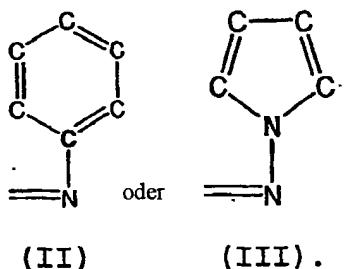
**[0017]** Mit „substituiertem Aryl“ ist eine einwertige aromatische Gruppe gemeint, wie in der obigen Definition des „substituierten Hydrocarbys“ aufgeführt substituiert ist. Ähnlich einem Aryl kann ein substituiertes Aryl einen oder mehrere aromatische Ringe aufweisen, die anelliert, durch einzige Bindungen oder andere Gruppen

verbunden sein können; jedoch kann, wenn das substituierte Aryl einen heteroaromatischen Ring aufweist, die freie Wertigkeit in der substituierten Arylgruppe sich an einem Heteroatom (wie beispielsweise Stickstoff) des heteroaromatischen Rings, anstatt eines Kohlenstoffs, befinden.

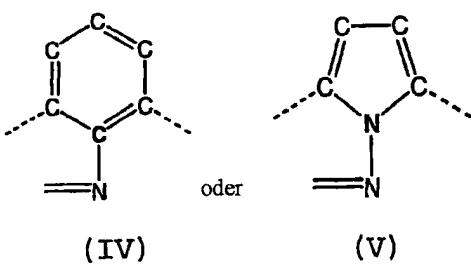
**[0018]** Mit „im Wesentlichen mit einphasenflüssigkeitsgefüllt“ ist hier gemeint, dass mindestens 95 Volumenprozent des Reaktorvolumens durch eine Flüssigkeit eingenommen werden, die eine einzige Phase ist. Geringe Mengen des Reaktorvolumens können durch Gas eingenommen sein, beispielsweise kann Ethylen dem Reaktor als Gas zugegeben werden, das sich unter den Prozessbedingungen schnell löst. Trotzdem können einige geringe Mengen von sich lösendem Ethylen gas vorliegen. Irgendwelche Feststoffe, die vom Verschmutzen des Reaktors herrühren, werden im Reaktorvolumen nicht berücksichtigt.

**[0019]** Mit „Blasenbildungspunkt“ ist der Mindestdruck gemeint, der auf die Prozessbestandteile ausgeübt werden muss, um alle Bestandteile, einschließlich Ethylen, in dem Verfahren in der Flüssigphase (d.h. gelöst) zu halten. Der Blasenbildungsdruck variiert mit der Temperatur des Verfahrens und der Zusammensetzung der Flüssigphase. Beispielsweise erhöht sich bei Erhöhen der Temperatur der Mindestdruck, der zum Beibehalten einer flüssigen Phase (einschließlich Ethylen) ohne Ethylengasphase erforderlich ist und umgekehrt. Der Blasenbildungsdruck ändert sich auch mit der Zusammensetzung des flüssigen Mediums. Der Blasenbildungspunkt kann unter verschiedenen Bedingungen mit Hilfe einer Druckzelle mit einer Sichtöffnung zum Bestimmen des Mindestdrucks, bei dem unter einem vorgegebenen Satz von Bedingungen die Ethylengasphase verschwindet, gemessen werden. Spezifische Techniken, die für das Messen von Blasenbildungspunkten nützlich sind, sind bei A. Y. Dandekar, et al., Ind. Eng. Chem. Res., Band 39, Seite 2586-2591 (2000); WO98/45691; und bei S. Raham, et al., J. Pet. Sci. Eng., Band 14, Seite 25-34 (1995) zu finden.

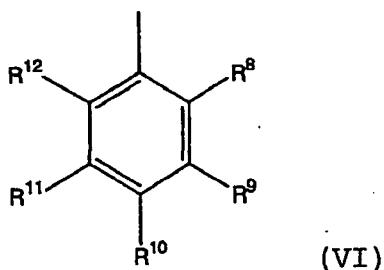
**[0020]** Mit einem „ersten Ringatom in R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup>, das an ein Iminostickstoffatom gebunden ist“, ist das Ringatom in diesen Gruppen gemeint, das an einen in (I) gezeigten Iminostickstoff gebunden ist, beispielsweise



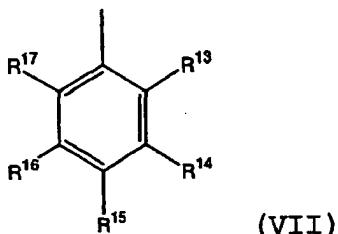
**[0021]** Die in Position 1 in den Ringen in (II) und (III) gezeigten Atome sind die ersten Ringatome, die an ein Iminokohlenstoffatom gebunden sind (andere Gruppen, die an den Arylgruppen substituiert sein können, sind nicht gezeigt). Ringatome, die neben den ersten Ringatomen liegen, sind beispielsweise in (IV) und (V) gezeigt, wo die offenen Wertigkeiten an diesen nebeneinander liegenden Atomen durch gestrichelte Linien (die Positionen 2,6 in (IV) und die Positionen 2,5 in (V)), gezeigt sind.



[0022] In einer bevorzugten Ausführungsform von (I) ist R<sup>6</sup>



und R<sup>7</sup> ist



wobei:

R<sup>8</sup> ein Halogen, eine primäre Kohlenstoffgruppe, eine sekundäre Kohlenstoffgruppe oder eine tertiäre Kohlenstoffgruppe ist; und

R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> und R<sup>17</sup> jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine funktionelle Gruppe sind;

vorausgesetzt, dass:

wenn R<sup>8</sup> ein Halogen oder eine primäre Kohlenstoffgruppe ist, keines, eines oder zwei von R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>17</sup> ein Halogen oder eine primäre Kohlenstoffgruppe sind, wobei der Rest von R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>17</sup> Wasserstoff ist; oder wenn R<sup>8</sup> eine sekundäre Kohlenstoffgruppe ist, keines, eines oder zwei von R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>17</sup> ein Halogen, eine primäre Kohlenstoffgruppe oder eine sekundäre Kohlenstoffgruppe sind, wobei der Rest von R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>17</sup> Wasserstoff ist; oder

wenn R<sup>8</sup> eine tertiäre Kohlenstoffgruppe ist, keines, eines oder zwei von R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>17</sup> eine tertiäre Kohlenstoffgruppe sind, wobei der Rest von R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>17</sup> Wasserstoff ist;

und des Weiteren, vorausgesetzt, dass, wenn irgendwelche zwei von R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> und R<sup>17</sup> nachbarständig zu einander sind, sie zusammengenommen einen Ring bilden können.

**[0023]** In den obigen Formeln (VI) und (VII) entspricht R<sup>8</sup> dem zweiten Ringatom, das neben dem ersten Ringatom liegt, das durch den Iminostickstoff gebunden ist, nachbarständig ist, und R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>17</sup> entsprechen den anderen Ringatomen, die neben dem ersten Ringatom liegen.

**[0024]** In den Verbindungen (I), die (VI) und (VII) enthalten, wird es besonders vorgezogen, dass:

wenn R<sup>8</sup> eine primäre Kohlenstoffgruppe ist, R<sup>13</sup> eine primäre Kohlenstoffgruppe ist und R<sup>12</sup> und R<sup>17</sup> Wasserstoff sind; oder

wenn R<sup>8</sup> eine sekundäre Kohlenstoffgruppe ist, R<sup>13</sup> eine primäre Kohlenstoffgruppe oder eine sekundäre Kohlenstoffgruppe, noch bevorzugter eine sekundäre Kohlenstoffgruppe ist und R<sup>12</sup> und R<sup>17</sup> Wasserstoff sind; oder wenn R<sup>8</sup> eine tertiäre Kohlenstoffgruppe (noch bevorzugter eine tertiäre Trihalokohlenstoffgruppe wie ein Trihalomethyl) ist, R<sup>13</sup> eine tertiäre Kohlenstoffgruppe (noch bevorzugter eine trihalotertiäre Gruppe wie Trihalomethyl) ist und R<sup>12</sup> und R<sup>17</sup> Wasserstoff sind; oder

wenn R<sup>8</sup> ein Halogen ist, R<sup>13</sup> ein Halogen ist und R<sup>12</sup> und R<sup>17</sup> Wasserstoff sind.

**[0025]** Bei allen spezifisch bevorzugten Verbindungen (I), in denen (VI) und (VII) auftreten, wird bevorzugt, dass R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Wasserstoff sind; und/oder R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> Methyl sind. Es wird des Weiteren bevorzugt, dass: R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> und R<sup>17</sup> alle Wasserstoff sind; R<sup>13</sup> Methyl ist; und R<sup>8</sup> eine primäre Kohlenstoffgruppe, noch bevorzugter Methyl ist; oder

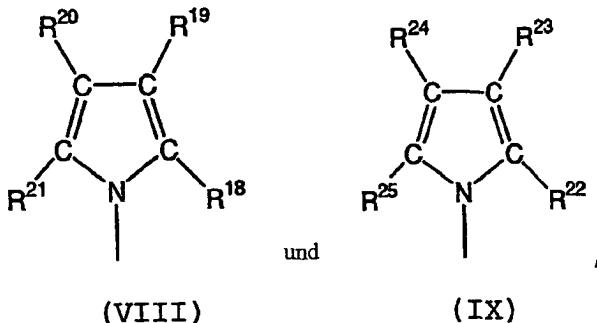
R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> und R<sup>17</sup> alle Wasserstoff sind; R<sup>13</sup> ethyl ist; und R<sup>8</sup> eine primäre Kohlenstoffgruppe, noch bevorzugter Ethyl ist; oder

R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> und R<sup>17</sup> alle Wasserstoff sind; R<sup>13</sup> Isopropyl ist; und R<sup>8</sup> eine primäre Kohlenstoffgruppe, noch bevorzugter Isopropyl ist; oder

R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> und R<sup>17</sup> alle Wasserstoff sind; R<sup>13</sup> n-Propyl ist; und R<sup>8</sup> eine primäre Kohlenstoffgruppe, noch bevorzugter n-Propyl, ist; oder

$R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{14}, R^{15}, R^{16}$  und  $R^{17}$  alle Wasserstoff sind;  $R^{13}$  Chlor ist; und  $R^8$  ein Halogen, noch bevorzugter Chlor, ist; oder  
 $R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{14}, R^{15}, R^{16}$  und  $R^{17}$  alle Wasserstoff sind;  $R^{13}$  Trihalomethyl, noch bevorzugter Trifluormethyl, ist; und  $R^8$  ein Trihalomethyl, noch bevorzugter ein Trifluormethyl, ist.

[0026] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform von (I) sind  $R^6$  und  $R^7$  jeweils



wobei:

$R^{18}$  ein Halogen, eine primäre Kohlenstoffgruppe, eine sekundäre Kohlenstoffgruppe oder eine tertiäre Kohlenstoffgruppe ist; und

$R^{19}$ ,  $R^{20}$ ,  $R^{23}$  und  $R^{24}$  jeweils unabhängig Wasserstoff Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine funktionelle Gruppe ist;

vorausgesetzt dass:

wenn  $R^{18}$  ein Halogen oder eine primäre Kohlenstoffgruppe ist, keines, eines oder zwei von  $R^{21}$ ,  $R^{22}$  und  $R^{25}$  eine Halogen- oder eine primäre Kohlenstoffgruppe sind, wobei der Rest von  $R^{21}$ ,  $R^{22}$  und  $R^{25}$  Wasserstoff ist; oder

wenn  $R^{18}$  eine sekundäre Kohlenstoffgruppe ist, keines oder eines von  $R^{21}$ ,  $R^{22}$  und  $R^{25}$  eine Halogen-, eine primäre Kohlenstoffgruppe oder eine sekundäre Kohlenstoffgruppe ist, wobei der Rest von  $R^{21}$ ,  $R^{22}$  und  $R^{25}$  Wasserstoff ist:

wasserstoff ist, wenn  $R^{18}$  eine tertiäre Kohlenstoffgruppe ist, keines oder eines von  $R^{21}$ ,  $R^{22}$  und  $R^{25}$  eine tertiäre Kohlenstoffgruppe ist, wobei der Rest von  $R^{21}$ ,  $R^{22}$  und  $R^{25}$  Wasserstoff ist:

gruppe ist, wobei der Rest von R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Wasserstoff ist, und des Weiteren vorausgesetzt, dass irgendwelche zwei von R<sup>18</sup>, R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>, R<sup>23</sup>, R<sup>24</sup> und R<sup>25</sup> nachbars tändig zueinander sind, sie zusammengenommen einen Ring bilden können.

**[0027]** In den obigen Formeln (VIII) und (IX) entspricht  $R^{18}$  dem zweiten Ringatom, das neben dem ersten Ringatom an den Iminostickstoff gebunden ist, und  $R^{21}$ ,  $R^{22}$  und  $R^{25}$  entsprechen den anderen Ringatomen, die neben dem ersten Ringatom gelegen sind.

**[00281]** In den Verbindungen (I), die (VIII) und (IX) enthalten, wird es besonders vorgezogen, dass:

wenn  $R^{18}$  eine primäre Kohlenstoffgruppe ist,  $R^{22}$  eine primäre Kohlenstoffgruppe ist und  $R^{21}$  und  $R^{25}$  Wasserstoff sind; oder

wenn R<sup>18</sup> eine sekundäre Kohlenstoffgruppe ist, R<sup>22</sup> eine primäre Kohlenstoffgruppe oder eine sekundäre Kohlenstoffgruppe, noch bevorzugter eine sekundäre Kohlenstoffgruppe ist und R<sup>21</sup> und R<sup>25</sup> Wasserstoff sind; oder wenn R<sup>18</sup> eine tertiäre Kohlenstoffgruppe (noch bevorzugter eine tertiäre Trihalokohlenstoffgruppe wie ein Trihalomethyl) ist, R<sup>22</sup> eine tertiäre Kohlenstoffgruppe (noch bevorzugter eine trihalotertiäre Gruppe wie Trihalomethyl) ist und R<sup>21</sup> und R<sup>25</sup> Wasserstoff sind; oder

wenn R<sup>18</sup> ein Halogen ist, R<sup>22</sup> ein Halogen ist und R<sup>21</sup> und R<sup>25</sup> Wasserstoff sind.

**[0029]** In allen spezifisch bevorzugten Verbindungen (I), in denen (VIII) und (IX) auftritt, wird es vorgezogen, dass  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  Wasserstoff sind; und/oder  $R^4$  und  $R^5$  Methyl sind. Es wird des Weiteren vorgezogen dass:  $R^{19}$ ,  $R^{20}$ ,  $R^{21}$ ,  $R^{23}$  und  $R^{24}$  alle Wasserstoff sind;  $R^{22}$  Methyl ist; und  $R^{18}$  eine primäre Kohlenstoffgruppe, noch bevorzukter Methyl ist; oder

$R^{19}$ ,  $R^{20}$ ,  $R^{21}$ ,  $R^{23}$  und  $R^{24}$  alle Wasserstoff sind;  $R^{22}$  Ethyl ist; und  $R^{18}$  eine primäre Kohlenstoffgruppe, noch bevorzugter Ethyl, ist; oder

$R^{19}$ ,  $R^{20}$ ,  $R^{21}$ ,  $R^{23}$  und  $R^{24}$  alle Wasserstoff sind;  $R^{22}$  Isopropyl ist; und  $R^{18}$  eine primäre Kohlenstoffgruppe, noch bevorzugter Isopropyl, ist; oder

$R^{19}$ ,  $R^{20}$ ,  $R^{21}$ ,  $R^{23}$  und  $R^{24}$  alle Wasserstoff sind;  $R^{22}$  n-Propyl ist; und  $R^{18}$  eine primäre Kohlenstoffgruppe, noch bevorzugter n-Propyl, ist; oder

$R^{19}$ ,  $R^{20}$ ,  $R^{21}$ ,  $R^{23}$  und  $R^{24}$  alle Wasserstoff sind;  $R^{22}$  Chlor oder Brom ist; und  $R^{18}$  ein Halogen, noch bevorzugter

Chlor oder Brom, ist.

**[0030]** Der aktive Oligomerisationskatalysator kann durch eine Reihe verschiedener Verfahren hergestellt werden, siehe beispielsweise die vorher summarisch eingefügte US5955555 und US6103946 sowie US6232259 und WO00/08034, die beide ebenfalls hier für alle Zwecke summarisch eingefügt werden, wie wenn sie vollständig aufgeführt werden würden.

**[0031]** Wo ein Co-Katalysator, wie beispielsweise eine Alkylaluminiumverbindung, für die aktive Katalysatorspezies erforderlich ist, kann ein Eisenkomplex von (I), wie beispielsweise ein Komplex von (I) mit  $\text{FeCl}_2$ , mit einer Alkylaluminiumverbindung, bevorzugt einem Aluminoxan, wie beispielsweise Methylaluminoxan, unter Bildung einer aktiven Ethylenoligomerisationsspezies reagiert werden. Das Verhältnis von Aluminium (als Alkylaluminiumverbindung) zu Eisen (als Komplex) bei der Oligomerisation kann etwa 10 bis etwa 1000 betragen.

**[0032]** Der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Katalysator kann ungeträgert sein, oder er kann auf irgendeinem von einer Anzahl allgemein bekannter Substrate, wie in den vorher summarisch eingefügten Literaturangaben offenbart, geträgert sein. Bevorzugt liegt der Katalysator in ungeträgerter Form vor.

**[0033]** Bei dem hier beschriebenen Verfahren liegt oft, wie bei den meisten chemischen Herstellungsverfahren, ein Gleichgewicht vor, das zwischen den anfänglichen Investitionskosten für die Herstellungsanlage und den Betriebskosten der Herstellung des erwünschten Produkts eingestellt wird. Bei dem hier beschriebenen Verfahren wird ein Gleichgewicht eingestellt zwischen diesen beiden Faktoren, was zu außergewöhnlich niedrigen Herstellungskosten für  $\alpha$ -Olefine führt. Innerhalb der hier beschriebenen Parameter können geringe Änderungen zum weiteren Optimieren der Kosten aufgrund verschiedener Faktoren, wie beispielsweise der Kosten von Ethylen, der örtlichen Energiekosten usw. gemacht werden.

**[0034]** Mit „kontinuierlich gerührtem Tankreaktor oder dessen Äquivalent“ ist hier ein kontinuierlicher gerührter Tankreaktor („KGTR“), wie er von dem mit dem Stand der Technik vertrauten Fachmann verstanden wird, sowie diejenigen Reaktorkonfigurationen gemeint, die als betriebsmäßig äquivalent dazu betrachtet werden.

**[0035]** Der Standard-KGTR umfasst einen gerührten Tank mit Einlässen für die Katalysatorkomponente(n), irgendwelche im Kreislauf geführten  $\alpha$ -Olefine (Lösungsmittel) oder anderes Lösungsmittel und Ethylen, und einen Auslass für den Produktstrom. KGTR sind im Stand der Technik allgemein bekannt, siehe beispielsweise J. I. Kroschwitz, et al., Verfasser, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Ausgabe, Band 20, John Wiley & Sons, New York, 1996, Seite 1007-1059.

**[0036]** Wie oben angegeben, können auch funktionsfähige Äquivalente eines KGTR, beispielsweise ein Kreislaufreaktor, eingesetzt werden, in dem die Bestandteile im Wesentlichen gleichförmig durch die Umlaufschleife hindurch vorliegen. Derartige funktionsfähige Äquivalente sind den mit dem entsprechenden Stand der Technik bekannten Fachleuten mit durchschnittlichem Fachwissen allgemein bekannt oder können ohne Weiteres durch sie bestimmt werden.

**[0037]** Mehr als ein KGTR (oder Äquivalent) können hintereinandergeschaltet, beispielsweise zum Vermeiden des Installierens sehr großer Reaktoren, eingesetzt werden, die teurer sein können als zwei kleinere (in einer bevorzugten Konfiguration) hintereinander geschaltete Reaktoren, oder zum Beitreten des Bereitstellens eines ausreichenden Kühlkapazität für das Reaktionssystem (vergleiche unten).

**[0038]** Die Reaktion wird bei einem derartigen Druck durchgeführt, dass die Prozessbestandteile (Katalysator, Lösungsmittel, Ethylen und Produkte) im Wesentlichen aus einer Einphasenflüssigkeit bestehen, so dass der Reaktor im Wesentlichen einphasenflüssigkeitsgefüllt ist. Bevorzugt liegt dieser im Bereich eines Drucks über dem Blasenbildungspunktdruck bis unterhalb des doppelten Blasenbildungspunktdrucks, übersteigt jedoch den kritischen Druck von Ethylen nicht. Dadurch wird der hier eingesetzte Reaktor bzw. werden die hier eingesetzten Reaktoren im Wesentlichen einphasenflüssigkeitsgefüllt getrieben. Dabei wird das Volumen des Reaktors auf die effizienteste Weise ausgenutzt, in diesem Fall wird das gesamte Reaktorvolumen zur Bildung von  $\alpha$ -Olefinen eingesetzt. Das Ethylen kann in den Reaktor als Gas am Blasenbildungspunkt oder bei einem höheren Druck durch Verteiler- oder Tauchrohre, Verteilerringe oder dergleichen, die im Stand der Technik bekannt sind, eingeführt werden. Während geringe Menge (<5 Volumenprozent des Reaktors) von Ethylenblasen vorliegen können, während das Gas sich löst, wird dies hier immer noch als flüssigkeitsgefüllt betrachtet.

**[0039]** Das Verfahren wird in der flüssigen Phase in einem „Lösungsmittel“ durchgeführt. Das Lösungsmittel

kann eine Flüssigkeit, wie beispielsweise eine inerte organische Flüssigkeit sein, die nicht in irgendeinem signifikanten Maße mit irgendeiner der Prozesskomponenten reagiert. Bevorzugt ist das Lösungsmittel das Reaktionsprodukt der Oligomerisation selbst, ein oder mehrere  $\alpha$ -Olefine, bevorzugt die Mischung oder teilweise Mischung (beispielsweise abzüglich  $\alpha$ -Olefinen von niedrigerem Siedepunkt wie 1-Buten) von  $\alpha$ -Olefinen, die durch das Verfahren hergestellt werden. Um den Vorgang zu beginnen, kann ein getrenntes Lösungsmittel anfänglich eingesetzt werden, wobei das flüssige Medium schließlich hauptsächlich aus den  $\alpha$ -Olefinen besteht, oder ein oder mehrere  $\alpha$ -Olefine können zu Beginn eingesetzt werden. Ein Teil der Produktstrom- $\alpha$ -Olefine kann zum Reaktor zurückgeführt werden, um zusätzliches „Lösungsmittel“ für den Vorgang bereitzustellen (insbesondere die Ethylenoligomerisationskomponenten), oder es kann keines der  $\alpha$ -Olefine rückgeführt werden.

**[0040]** Die Verfahrenstemperatur, die gewöhnlich zwischen etwa 35°C und etwa 80°C, noch bevorzugter zwischen etwa 35°C und etwa 75°C liegt, wirkt sich auf die Herstellungskosten der  $\alpha$ -Olefine auf mehrere Arten und Weisen aus. Je höher die Temperatur, desto weniger Kühlung muss auf die bzw. den Reaktor(en) aufgebracht werden, und/oder desto höher ist die Temperatur des Kühlmittels, das zum Aufrechterhalten der erwünschten Temperatur verwendet wird. Weniger Kühlung und/oder eine höhere Kühlmitteltemperatur reduziert im Allgemeinen die Kosten. Das Zersetzen des aktiven Oligomerisationskatalysators nimmt mit steigender Temperatur zu. Es hat sich gezeigt, dass eine maximale volumetrische Herstellung von  $\alpha$ -Olefinen in Verbindung mit einer guten absoluten Produktivität des Katalysators gewöhnlich im Bereich von etwa 45°C bis etwa 65°C erfolgt, so dass dieser Temperaturbereich bevorzugt wird. Schließlich wirkt sich die Temperatur auch auf den Blasenbildungspunktdruck und die Menge an Ethylen in der flüssigen Phase aus. Je höher die Temperatur, desto höher ist der Druck, der zum Beibehalten einer einzigen Phase erforderlich ist, was wiederum die Investitionskosten in die Herstellungsanlage wegen beispielsweise der dickeren Gefäße, die erforderlich sind, und der größeren Kompressoren zum Erreichen des höheren Ethyldrucks erhöht. Ein höherer Druck erhöht auch die Energiekosten. Wiederum führt die angegebene Temperatur zu mäßigen Blasenbildungspunktdrucken.

**[0041]** Die [Fig. 1](#) zeigt den Blasenbildungspunktdruck in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich von 25°C bis 80°C unter Anwendung einer typischen Mischung von  $\alpha$ -Olefinen, die bei diesen Verfahren hergestellt werden, mit einer Flory-Konstante von etwa 0,74 (siehe unten) und einem Ethylengehalt von 10 Gewichtsprozent. In [Fig. 1](#) liegt bei einem Druck über der Linie in der grafischen Darstellung eine einzige Phase vor, während bei einem Druck unterhalb der Linie in der grafischen Darstellung eine flüssige und eine Gasphase vorliegen. Diese grafische Darstellung ist für diese spezifische Mischung von Bestandteilen spezifisch, jedoch können ähnliche Kurvenbilder für andere Kombinationen von Bestandteilen gebildet werden. Bevorzugt beträgt der Gesamtdruck in dem Reaktor bzw. den Reaktoren das 1,0 bis 1,5-fache des Blasenbildungspunktdrucks unter diesen spezifischen Verfahrensbedingungen, noch bevorzugter das 1,0 bis etwa 1,2-fache des Blasenbildungspunktdrucks.

**[0042]** Die Menge an Ethylenoligomerisationskatalysator, die bei der Reaktion verwendet wird, wird bevorzugt die maximale sein, die durch die Kühlkapazität des Reaktors bzw. der Reaktoren gestattet wird. Der Katalysator kann ausschließlich in den ersten Reaktor oder in einen oder mehrere darauffolgende, hintereinandergeschaltete Reaktoren eingeführt werden. Verschiedene Mengen an Katalysator können in jeden Reaktor eingegeben werden. Die Oligomerisation ist ziemlich exotherm, es werden etwa 100 kJ/Mol Ethylen oligomerisiert, und es wird Kühlung als solche gewöhnlich auf den Reaktor bzw. die Reaktoren aufgebracht, um die erwünschte Prozesstemperatur beizubehalten, während eine hohe volumetrische Produktivität des Reaktors bzw. der Reaktoren beibehalten wird.

**[0043]** In jedem der Reaktoren kann die Temperatur und/oder der Druck verschieden sein. Ethylen kann nur in den ersten Reaktor oder irgendeine Kombination von Reaktoren eingegeben werden.

**[0044]** Das Kühlen kann durch irgendein im Stand der Technik bekanntes Verfahren erreicht werden. Beispielsweise können Kühlrohre durch das Innere eines oder mehrerer der Reaktoren zum Kühlen der Inhalte geführt werden. Ein anderes Kühlverfahren besteht darin, einen oder mehrere Wärmeaustauscher außen an den Reaktoren anzubringen und sie an die Reaktoren durch eine Flüssigkeitsschleife zum Kühlen der Reaktorinhalt anzuschließen. Diese außen gelegenen Wärmeaustauscher können typische Mantel- und Rohraustauscher sein. Sie haben den Vorteil, dass sie einfacher zu reinigen sind als Wärmeaustauscher, die sich im Inneren der Reaktoren befinden, und wenn mehr als ein außen gelegener Wärmeaustauscher vorliegt, kann einer von ihnen zum Reinigen stillgelegt werden, während der Herstellungsvorgang fortgeführt wird. Das Umlaufen durch diese außen gelegenen Wärmeaustauscherschleifen kann auch zum Rühren der Reaktorinhalt beitragen. Der Reaktor bzw. die Reaktoren können auch mit einem Kühlmantel versehen sein. Ein Teil der oder die gesamten Einspeisungen zu einigen oder allen Reaktoren kann bzw. können gekühlt werden, um ein ver-

nünftiges Maß an Wärme der Bestandteile zum (Beitragen zum) Kühlen des Reaktors bzw. der Reaktoren zu gestatten. Wenn mehr als ein Reaktor eingesetzt wird, so kann bzw. können die Flüssigkeitslinie(n), die die Reaktoren verbindet bzw. verbinden, gekühlt werden und/oder durch Wärmeaustauscher hindurchgehen. Irgendeines oder alle dieser Verfahren können in irgendeiner Kombination zum Kühlen der Prozessbestandteile angewendet werden, wie zum Aufrechterhalten der erwünschten Prozesstemperatur erforderlich ist.

**[0045]** Irgendein Posten der Investitionskosten für diese Herstellungsanlage und ihre Betriebskosten ist die Menge an Ethylen, die in das Verfahren zurückgeführt werden muss. Das Rückführen von Ethylen involviert oft das Abflammen des unreagierten Ethylens vom Produktstrom, die Trennung von anderen flüchtigen Bestandteilen (beispielsweise 1-Buten) und das erneute Komprimieren zum Einspeisen in einen oder mehrere der Reaktoren. Kompressoren und damit verbundene Vorrichtungen tragen stark zu den Investitionskosten bei und verbrauchen eine Menge Energie.

**[0046]** Um die Menge an rückgeführt Ethylen zu reduzieren, kann das Verfahren auch einen nachgeschalteten „End“-Reaktor ohne Ethylenspeisung (von dem Ethylen abgesehen, das in der flüssigen Einspeisung in den Endreaktor gelöst ist) umfassen. Die Konzentration an Ethylen in der Flüssigkeit, die den Endreaktor verlässt, wird so geringer sein als in der eintretenden Flüssigkeit, da einige Fraktionen des eintretenden Ethylens durch die α-Olefinbildungsreaktion verbraucht worden sind.

**[0047]** Dieser Endreaktor kann ein (flüssigkeitsgefüllter) Einphasen-End-KGTR (oder Äquivalent) sein oder er kann einfach ein flüssigkeitsgefüllter Propfenströmungsreaktor sein. Propfenströmungsreaktoren sind im Stand der Technik allgemein bekannt, siehe beispielsweise J. I. Kroschwitz, et al., Verfasser, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4. Ausgabe, Band 20, John Wiley & Sons, New York, 1996, Seite 1007-1059. Die Einspeisung in den Endreaktor erfolgt aus dem letzten flüssigkeitsgefüllten Reaktor in der Reaktorfolge. Man kann eine einzige Phase im Endreaktor durch Aufrechterhalten des Drucks aus dem vorhergehenden Reaktor und/oder Reduzieren der Temperatur aufrechterhalten. Da eine niedrigere Temperatur zu einem niedrigeren Blasenbildungspunktdruck führt, kann der Druck auf den Blasenbildungspunkt der Flüssigkeit bei dieser Temperatur reduziert werden. Beispielsweise kann die Linie zwischen dem letzten Reaktor und dem „End“-Reaktor einen Wärmeaustauscher enthalten, der die Temperatur der Prozessflüssigkeit reduziert, woraufhin der Druck auf die Flüssigkeit reduziert werden kann. Jedoch wird es vorgezogen, den Druck im Endreaktor beim gleichen Druck zu halten, der im vorherigen Reaktor anzutreffen ist.

**[0048]** Es wird bevorzugt, dass der Endreaktor ein Propfenströmungsreaktor ist. Niederere Ethylengehalte in der flüssigen Phase, die aus dem Endreaktor austritt, lassen sich einfacher in einem Propfenströmungsreaktor als in einem KGTR erreichen. Im Wesentlichen erhöht der Endreaktor die Umwandlung des Ethylens, das in den Prozess eingespeist wird, insgesamt, wodurch die Menge an Ethylen, die rückgeführt wird, reduziert wird.

**[0049]** Fig. 2 zeigt eine schematische Darstellung einer möglichen Konfiguration einer α-Olefinanlagenherstellung, die einen flüssigkeitsgefüllten KGTR-Reaktor und einen Einphasenpropfenströmungsreaktor aufweist. Ein KGTR-Reaktor **1** weist eine Rührvorrichtung **2**, eine Ethyleneinspeiseröhre **3**, die Ethylengas in die außen gelegene Kühlslange **5** einführt, eine Oligomerisationskatalysatorspeiselinie **4**, eine außen gelegene Kühlslange **5**, die durch den Wärmeaustauscher **6** gekühlt ist, dem Wärmeaustausch-(Kühl-)Fluid durch die Linie **7** zugeführt wird, und die durch die Linie **8** austritt, auf. Die Flüssigkeit aus **1** wird durch die Pumpe **9** durch **5** rückgeführt. Die Flüssigkeit **24** tritt aus **1** durch die Linie **10**, durch den Mantel- und Röhrenwärmeaustauscher **11**, durch den Kühlmittel durch die Linie **12** und **13** rückgeführt wird, zum Propfenströmungsreaktor **15** aus. Die Flüssigkeit **16** in **15** tritt durch die Linie **17** durch das Druckreduzierungsventil **18** zur Gas-Flüssigkeitstrennvorrichtung **19** aus. Der Flüssigkeitsstrom aus **20**, der die α-Olefine enthält, kann dann beispielsweise durch fraktionierte Destillation zum Abtrennen der verschiedenen α-Olefine gereinigt werden. Überkopfprodukte aus **19**, hauptsächlich Ethylen, werden durch die Linie **21** und den Kompressor **22** hindurch (und das Ethylen kann auch gereinigt werden, nicht gezeigt) zu **1** zurückgeführt werden. Die Linie **21** weist auch eine Ethylenreinigungsleitung **23** zum Entfernen von Verunreinigungen aus dem rückgeführten Ethylenstrom auf. Ebenfalls nicht gezeigt ist es möglich, einen relativ kleinen Teil des Produktstroms in **20** zurück zu **1** entweder direkt in **1** oder in ein Puffergefäß zurückzuführen, in dem er mit Oligomerisationskatalysator, der durch **4** eingespeist wird, gemischt wird. Die Rührvorrichtung **2** ist eventuell nicht erforderlich, wenn die Rückführung aus der Kühlslange **5** ausreichend Rührbewegung bieten kann, um die Inhalte von **1** angemessen gleichmäßig zu halten. Das Eingeben von Ethylen aus **3** in **5** und daraufhin in **1** kann eine zusätzliche Rührbewegung bieten. Nicht alle Einzelheiten dieser Anlage sind gezeigt, nur die wichtigsten Gefäße und einige Vorrichtungen. Die Pfeile an den verschiedenen Linien zeigen die Strömungsrichtung des Gases oder der Flüssigkeit, das bzw. die transportiert wird, an.

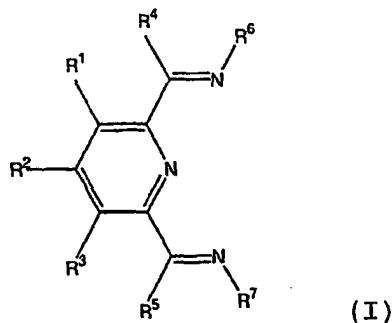
**[0050]** Mit Hilfe der hier beschriebenen Oligomerisationskatalysatoren wird eine Mischung von  $\alpha$ -Olefinen erhalten. Ein Maß der Molmassen der erhaltenen Olefine ist der Faktor K der Schulz-Flory-Theorie gemäß (siehe beispielsweise B. Elvers, et al., Verfasser, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Band A13, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1989, Seite 243-247 und 275-276). Dies wird als:

$$K = n(C_{n+2}\text{-Olefin})/n(C_n\text{-Olefin})$$

definiert, wobei  $n(C_n\text{-Olefin})$  die Anzahl von Molen von Olefin ist, die  $n$ -Kohlenstoffatome enthalten, und  $n(C_{n+2}\text{-Olefin})$  die Anzahl von Molen von Olefin ist, die  $n + 2$  Kohlenstoffatome enthalten, oder anders ausgedrückt das nächsthöhere Oligomer von  $C_n$ -Olefin ist. Daraus können die Gewichts-(Massen-)Fraktionen der verschiedenen Olefine in der so gebildeten oligomeren Reaktionsproduktmischung bestimmt werden. Es wird vorgezogen, dass der K-Faktor im Bereich von etwa 0,65 bis etwa 0,8 liegt, um die  $\alpha$ -Olefine, die vom größten kommerziellen Interesse sind, herzustellen. Dieser Faktor kann in gewissem Maße variiert werden, siehe beispielsweise US6103946.

### Patentansprüche

1. Verfahren für die Herstellung eines linearen  $\alpha$ -Olefinsprodukts umfassend den Schritt des Kontaktieren der Prozessbestandteile umfassend eine aktive Ethylenoligomerisationskatalysatorzusammensetzung, Ethylen und ein Lösungsmittel, wobei der aktive Ethylenoligomerisationskatalysator einen Eisenkomplex einer Verbindung der Formel



umfasst, wobei:

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe sind, vorausgesetzt, dass irgendwelche zwei unter R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> nachbarständig zu einander zusammengenommen einen Ring bilden können;

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine inerte funktionelle Gruppe sind;

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> jeweils unabhängig ein substituiertes Aryl sind, bei dem ein erstes Ringatom an den Iminostickstoff gebunden ist, vorausgesetzt, dass:

in R<sup>6</sup> ein zweites Ringatom neben dem ersten Ringatom an ein Halogen, eine primäre Kohlenstoffgruppe, eine sekundäre Kohlenstoffgruppe oder eine tertiäre Kohlenstoffgruppe gebunden ist; und des Weiteren vorausgesetzt, dass

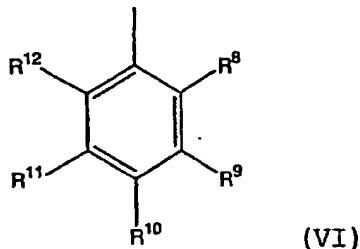
in R<sup>6</sup>, wenn das zweite Ringatom an ein Halogen oder eine primäre Kohlenstoffgruppe gebunden ist, keines, eines oder zwei der anderen Ringatome in R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> neben dem ersten Ringatom an ein Halogen oder eine primäre Kohlenstoffgruppe gebunden sind, wobei der Rest der Ringatome neben dem ersten Ringatom an ein Wasserstoffatom gebunden ist; oder

in R<sup>6</sup>, wenn das zweite Ringatom an eine sekundäre Kohlenstoffgruppe gebunden ist, keines, eines oder zwei der anderen Ringatome in R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> neben dem ersten Ringatom an ein Halogen, eine primäre Kohlenstoffgruppe oder eine sekundäre Kohlenstoffgruppe gebunden sind, wobei der Rest der Ringatome neben dem ersten Ringatom an ein Wasserstoffatom gebunden ist; oder

in R<sup>6</sup>, wenn das zweite Ringatom an eine tertiäre Kohlenstoffgruppe gebunden ist, keines, eines oder zwei der anderen Ringatome in R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> neben dem ersten Ringatom an eine tertiäre Kohlenstoffgruppe gebunden sind, wobei der Rest der Ringatome neben dem ersten Ringatom an ein Wasserstoffatom gebunden ist, **durch gekennzeichnet**, dass die Prozessbestandteile in einem kontinuierlichen gerührten Tankreaktor oder dessen Äquivalent bei einer Temperatur von 35 °C bis 80 °C und einem derartigen Druck, dass der kontinuierliche gerührte Tankreaktor oder dessen Äquivalent im Wesentlichen einphasenflüssigkeitsgefüllt ist, kontaktiert werden.

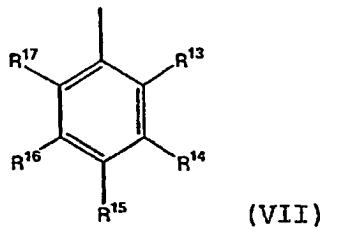
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass:

R<sup>6</sup>



(VI)

ist und R<sup>7</sup>



(VII)

ist, wobei

R<sup>8</sup> ein Halogen, eine primäre Kohlenstoffgruppe, eine sekundäre Kohlenstoffgruppe oder eine tertiäre Kohlenstoffgruppe ist; und

R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> und R<sup>17</sup> jeweils unabhängig Wasserstoff, Hydrocarbyl, substituiertes Hydrocarbyl oder eine funktionelle Gruppe sind; und

vorausgesetzt, dass:

wenn R<sup>8</sup> ein Halogen oder eine primäre Kohlenstoffgruppe ist, keines, eines oder zwei von R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>17</sup> ein Halogen oder eine primäre Kohlenstoffgruppe sind, wobei der Rest von R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>17</sup> Wasserstoff ist; oder

wenn R<sup>8</sup> eine sekundäre Kohlenstoffgruppe ist, keines, eines oder zwei von R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>17</sup> ein Halogen, eine primäre Kohlenstoffgruppe oder eine sekundäre Kohlenstoffgruppe sind, wobei der Rest von R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>17</sup> Wasserstoff ist; oder

wenn R<sup>8</sup> eine tertiäre Kohlenstoffgruppe ist, keines, eines oder zwei von R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>17</sup> eine tertiäre Kohlenstoffgruppe sind, wobei der Rest von R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>17</sup> Wasserstoff ist;

und des Weiteren, vorausgesetzt, dass irgendwelche zwei von R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> und R<sup>17</sup> nachbarständig zu einander sind, sie zusammengenommen einen Ring bilden können.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass:

wenn R<sup>8</sup> eine primäre Kohlenstoffgruppe ist, R<sup>13</sup> eine primäre Kohlenstoffgruppe ist und R<sup>12</sup> und R<sup>17</sup> Wasserstoff sind; oder

wenn R<sup>8</sup> eine sekundäre Kohlenstoffgruppe ist, R<sup>13</sup> eine primäre Kohlenstoffgruppe oder eine sekundäre Kohlenstoffgruppe, noch bevorzugter eine sekundäre Kohlenstoffgruppe ist und R<sup>12</sup> und R<sup>17</sup> Wasserstoff sind; oder

wenn R<sup>8</sup> eine tertiäre Kohlenstoffgruppe (noch bevorzugter eine tertiäre Trihalokohlenstoffgruppe wie ein Trihalomethyl) ist, R<sup>13</sup> eine tertiäre Kohlenstoffgruppe (noch bevorzugter eine trihalotertiäre Gruppe wie Trihalomethyl) ist und R<sup>12</sup> und R<sup>17</sup> Wasserstoff sind; oder

wenn R<sup>8</sup> ein Halogen ist, R<sup>13</sup> ein Halogen ist und R<sup>12</sup> und R<sup>17</sup> Wasserstoff sind.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> Wasserstoff sind und R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> Methyl sind; und

R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> und R<sup>17</sup> alle Wasserstoff sind;

R<sup>13</sup> Methyl ist; und R<sup>8</sup> eine primäre Kohlenstoffgruppe ist; oder

R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> und R<sup>17</sup> alle Wasserstoff sind;

R<sup>13</sup> Ethyl ist; und R<sup>8</sup> eine primäre Kohlenstoffgruppe ist; oder

R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> und R<sup>17</sup> alle Wasserstoff sind;

R<sup>13</sup> Isopropyl ist; und R<sup>8</sup> eine primäre Kohlenstoffgruppe ist; oder

R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> und R<sup>17</sup> alle Wasserstoff sind;

R<sup>13</sup> n-Propyl ist; und R<sup>8</sup> eine primäre Kohlenstoffgruppe ist; oder

R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> und R<sup>17</sup> alle Wasserstoff sind;

R<sup>13</sup> Chlor ist; und R<sup>8</sup> ein Halogen ist; oder

R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup> und R<sup>17</sup> alle Wasserstoff sind;

R<sup>13</sup> Trihalomethyl, noch bevorzugter Trifluormethyl ist; und R<sup>8</sup> ein Trifluormethyl ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Alkylaluminiumverbindung ebenfalls in einem Verhältnis von Aluminium zu Eisen von 10 bis 1000 vorliegt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei einem Druck bei oder über einem Blasenpunktdruck der Prozessbestandteile durchgeführt wird, jedoch den kritischen Druck von Ethylen nicht übersteigt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck unterhalb des Zweifachen des Blasenpunktdrucks liegt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur 35 °C bis 75 °C beträgt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur etwa 45 °C bis etwa 65 °C beträgt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass zwei oder mehrere der kontinuierlichen gerührten Tankreaktoren oder ihrer Äquivalente in einer Kaskade vorliegen.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, das zusätzlich einen Reaktor in einer Kaskade umfasst, der ein abschließender kontinuierlicher gerührter Tankreaktor oder ein flüssigkeitsgefüllter Propfenströmungsreaktor ist, dem kein zusätzliches Ethylen zugegeben wird, außer demjenigen, das in der Flüssigkeit, die in den abschließenden Reaktor eintritt, gelöst ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

## Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

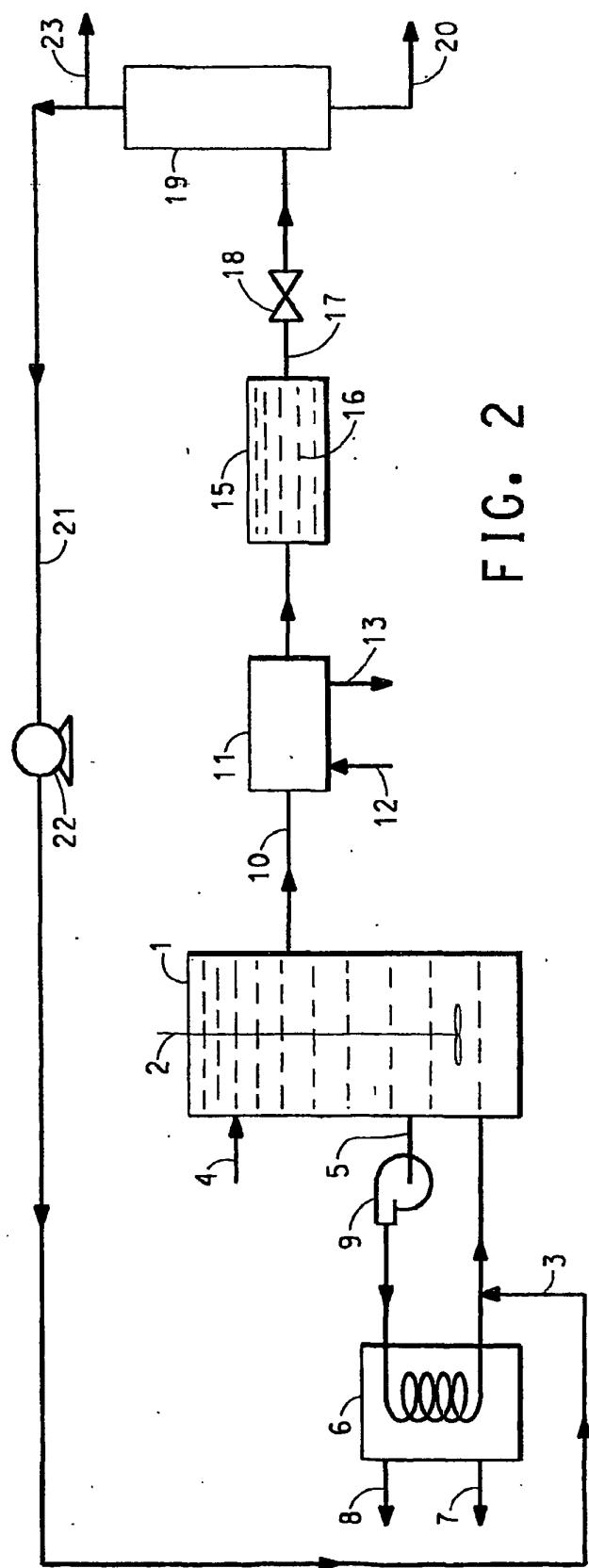
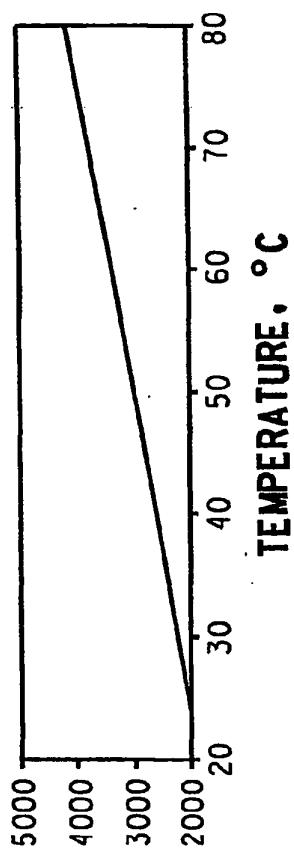


FIG. 2