

Selektive Isomerisierung kettenförmiger Kohlenwasserstoffe an der äußeren Oberfläche von Zeolithkristallen**

Johan A. Martens*, Wim Souverijns, Wim Verrelst, Rudy Parton, Gilbert F. Froment und Pierre A. Jacobs

Nach vorherrschender Meinung machen nur die im Inneren der Mikroporen von Zeolithen befindlichen katalytisch aktiven Zentren den Erfolg dieser Katalysatoren bei vielen petrochemischen Prozessen aus^[1-4]. Die aktiven Zentren, die an Poreneingängen oder an Defektstellen der äußeren Oberfläche von Zeolithkristallen lokalisiert sind, können zwar nicht ausschließlich für dennoch auftretende Selektivitätsverluste verantwortlich gemacht werden, trotzdem können sie einen wesentlichen, katalytisch anderen Einfluß ausüben^[5]. Dennoch wird immer noch darüber debattiert, ob die aktiven Zentren an der äußeren Kristalloberfläche berücksichtigt werden müssen^[6-8]. Die Produktverteilungen der Gerüstisomere, die bei der Isomerisierung langkettiger *n*-Alkane und Alkylcycloalkane am Zeolith-ZSM-22 erhalten wurden, können aber nur erklärt werden, wenn man von selektiven Katalyseprozessen am Porenmund ausgeht. Benachbart angeordnete Porenöffnungen dienen als Template für mögliche Verzweigungsstellen, und die Abstände der Öffnungen auf der Kristalloberfläche legen die Positionen dieser Verzweigungen am Kohlenwasserstoffgerüst fest.

Setzt man sperrige Substrate in die Reaktion ein, kann der katalytische Prozeß nur an den Porenöffnungen stattfinden, weil die Edukte kaum in die Zeolithporen eindringen können und die gegenläufige Diffusion von Edukten und Produkten innerhalb des Zeoliths im Vergleich zur chemischen Reaktion langsam ist. Dies ist besonders für Zeolithe mit zylindrischen Poren typisch, bei denen die Porenöffnungen den Durchmessern der Substrate gleichen^[9].

Um katalytische Prozesse an der äußeren Zeolithoberfläche zu untersuchen, wurden langkettige *n*-Alkane an ZSM-22 umgesetzt. ZSM-22 hat parallele, gleichmäßig zylindrische Poren mit den kleinsten Porenöffnungen (0.55 × 0.45 nm), die man bei Zeolithen mit dieser Art von Porensystem kennt^[10]. Da die Poren in [001]-Richtung durch den Kristall verlaufen, liegen die Poreneingänge in der [001]-Ebene der Kristalloberfläche. ZSM-22 wurde nach Lit.^[11] synthetisiert und zum Entfernen von organischen Verbindungen calciniert. Anschließend führte man einen Ionenaustausch mit Ammonium-Ionen (zehnfacher Überschuß bezogen auf die Ionenaustauschkapazität) und schließlich eine Imprägnierung in wäßriger Lösung mit $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ -Ionen durch. Die nachfolgende Calcination und Reduktion in einer Wasserstoffatmosphäre bei 673 K lieferte den Katalysator mit 0.5 Gew.-% fein verteiltem Platinmetall. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten Bündel von Kristallnadeln der Größe 1–2 × 0.1–0.5 µm. Als großporiger Vergleichskatalysator wurde ultrastabiler(US)-Y-Zeolith herangezogen (Si/Al-Verhältnis 4.0, Herstellung aus NaY durch Ionenaustausch mit

Ammonium-Ionen, nachfolgende Dampf- und Säurebehandlung). Dieser Katalysator wurde auf die gleiche Weise wie ZSM-22 aktiviert. Die Reaktionsprodukte wurden mit hochauflösender Gaschromatographie (GC) und gekoppeltem GC/MS analysiert (CPSil5-Säule mit 150 000 theoretischen Böden, Länge: 100 m).

In Abbildung 1 sind die Ausbeuten an bestimmten Produktfraktionen, die bei der Isomerisierung von Heptadecan an ZSM-22 und an USY erhalten wurden in Abhängigkeit von der Reak-

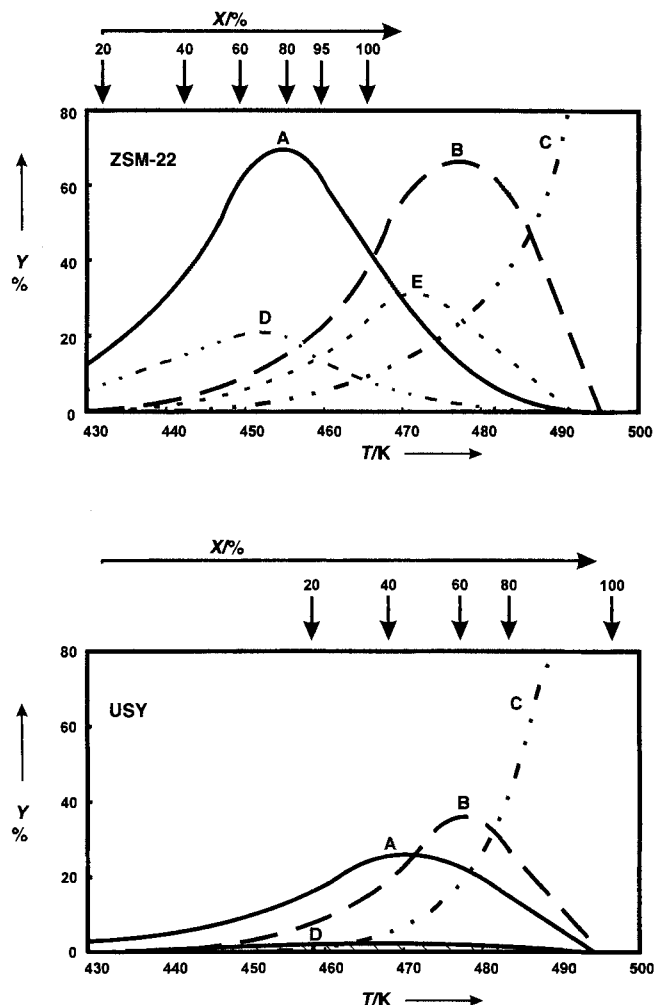


Abb. 1. Produktausbeute (Y) der Heptadecanisomerisierung an ZSM-22 (oben) und USY (unten). Der Umsatz (X) erhöht sich bei Erhöhung der Reaktionstemperatur und gleicher Belastung. Einfach verzweigte Produkte: Kurve A, Mehrfach verzweigte Produkte: Kurve B, Hydrocrackprodukte: Kurve C, 2-Methylhexadecan: Kurve D, Summe der 2,7-, 2,8-, 2,9-, 2,10- und 2,11-Dimethylpentadecane: Kurve E; H_2 -Druck: 150 kPa, $\text{C}_{17}\text{H}_{34}$ -Druck: 0.5 kPa, Belastung $3.7 \text{ kg h mol}^{-1}$.

tionstemperatur aufgetragen. Die Isomerisierung zu einfach und mehrfach verzweigten Verbindungen sowie das Hydrocracken sind aufeinander folgende Reaktionen. Die Reaktivität von Kohlenwasserstoffen nimmt mit deren Anzahl an Verzweigungsstellen zu^[12]. Die Flächen unter den Kurven der einfach und mehrfach verzweigten Hydrocrackprodukte bei der Katalyse mit USY überlappen stark. Bei ZSM-22 sind die Kurvenmaxima der einzelnen Reaktionen viel besser voneinander getrennt; dies äußert sich in der wesentlich höheren Ausbeute an einfach- oder mehrfachverzweigten Verbindungen.

Die durch ZSM-22 katalysierte Isomerisierung von *n*-Heptadecan zu einfach verzweigten Produkten führt zur Bildung von

[*] Prof. Dr. Ir. J. A. Martens, Drs. Ir. W. Souverijns, Dr. Ir. W. Verrelst, Dr. Ir. R. Parton, Prof. Dr. Ir. P. A. Jacobs
Centre for Surface Science and Catalysis, KU Leuven
Kardinaal Mercierlaan 92, B-3001 Heverlee (Belgien)
Telefax: Int. + 016/321 998
E-mail: Johan. Martens@agr.kuleuven.ac.be

Prof. Dr. Ir. G. F. Froment
Laboratory for Petrochemical Technique, University of Gent (Belgien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Belgian Federal Ministry of Science Policy im Rahmen eines UIAP-PAI-Programmes und von der Flämischen NFWO und LOTTO unterstützt. J. M. dankt der NFWO für eine Forschungsstelle, R. P. und W. S. der NFWO bzw. IWT für ein Forschungstipendium.

Isomeren mit einer Methylgruppe, wobei 2-Methylhexadecan bevorzugt gebildet wird. Andere Isomere (4-, 5-, 6-, 7- und 8-Methylhexadecan) entstehen kaum (Abb. 2). Im Gegensatz dazu führt die USY-katalysierte Reaktion zu Produkten, in denen die Methylgruppe an innenständige Kohlenstoffatome ge-

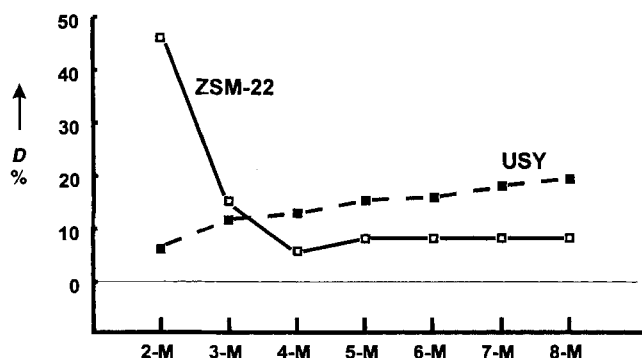


Abb. 2. Verteilung (D) der Methylhexadecanisomere bei 15% Umsatz (Reaktionsbedingungen siehe Legende zu Abb. 1).

bunden ist (Abb. 2). Bei der Isomerisierung von Decan^[11, 13] und Dodecan^[14] an ZSM-22 sind – wie bei der Analogreaktion von Heptadecan – selektiv die in 2-Position methylierten Isomere zugänglich. Die Selektivität, mit der terminal verzweigte Alkanketten an ZSM-22 hergestellt werden können, ist einem katalytischen Prozeß an der Porenöffnung zugeschrieben worden, wobei bevorzugt Isoalkane mit der längstmöglichen linearen Kohlenstoffkette entstehen^[13].

Einfach verzweigte Isoheptadecane werden erst dann nochmals verzweigt, wenn das lineare Isomer nahezu vollständig umgesetzt wurde (Kurve A in Abb. 1). Aus Heptadecan kann man formal 219 zweifach verzweigte und 1171 dreifach verzweigte Isomere bilden. Das Gaschromatogramm der mit USY gebildeten Produkte weist die Einhüllenden zweier überlappender Signalgruppen auf, die der großen Zahl zwei- und dreifach verzweigter Isoheptadecane zugeordnet werden können (Abb. 3 rechts, Bereich A). Im Gaschromatogramm der mit ZSM-22

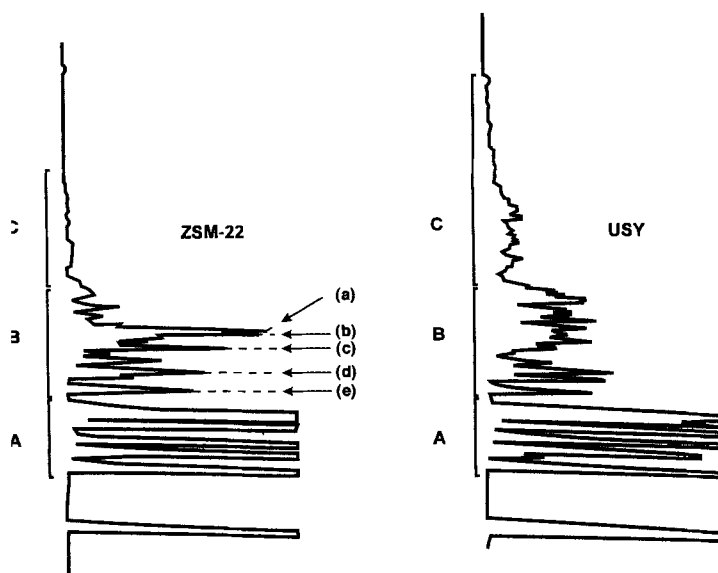


Abb. 3. Gaschromatogramm von an ZSM-22 (links) und USY (rechts) erhaltenen einfach (A), zweifach (B) und dreifach verzweigten (C) Isoheptadecanisomeren [(a) 2,9-, (b) 2,10-, (c) 2,8-, (d) 2,7-, (e) 2,11-Dimethylpentadecan] (Säule: CPSil5CB, 60 m (Chrompack), Filmdicke: 1.31 µm, innerer Durchmesser 0.32 mm, 150000 theoretische Böden).

entstandenen Verbindungen treten nur Signale zweifach verzweigter Isoheptadecane auf (Abb. 3 links, Bereich B). Nur fünf Isomere werden in größeren Mengen gebildet und zwar 2,7-, 2,8-, 2,9-, 2,10- und 2,11-Dimethylpentadecan. Diese Produkte tragen maßgeblich zur Gesamtausbeute an mehrfach verzweigten Isomeren bei (Abb. 1, Kurve E). Die Bildung dieser Isomere kann nicht auf formselektive Reaktionen im Inneren der röhrenförmigen Mikroporen des Katalysators ZSM-22 zurückgeführt werden, jedoch leicht mit selektiven Katalyseprozessen an der [001]-Ebene der äußeren Kristalloberfläche des Zeolithen erklärt werden. Richtet man 2-Methylhexadecan, das bevorzugt gebildete einfach verzweigte Isomer, so an der [001]-Kristallfläche aus, daß die Methylgruppe in eine Pore hineinragt, kann die zweite Verzweigungsstelle nur dort gebildet werden, wo sich ein katalytisch aktives Zentrum einer Nachbarpore in Reichweite befindet. Die Dicke der Porenwand, d. h. der Abstand zwischen zwei Porenöffnungen, scheint also die Position der zweiten Verzweigungsstelle festzulegen (Abb. 4). Die bevorzugt ent-

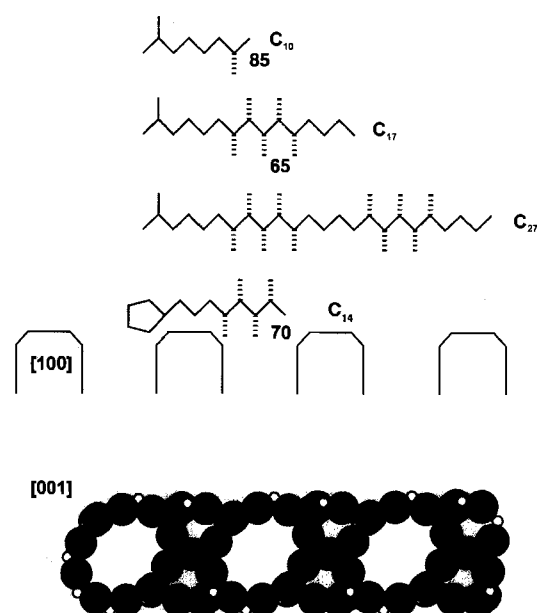


Abb. 4. Beobachtete (für $n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$, $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ und 1-Cyclopentylnonan) maximale Produktspezifitäten [%] für mehrfach methylverzweigte n -Alkane und n -Alkylcycloalkane via Schlüssel-Schloß-Mechanismus.

stehenden Isomere können ihre van-der-Waals-Wechselwirkungen mit der Zeolithoberfläche dadurch maximieren, daß die zwei Methylsubstituenten in benachbarte Poren hineinragen und die Kohlenwasserstoffkette sich über die Gerüstsauerstoffatome der dazwischenliegenden Zeolithporenwand erstreckt. Dieses Modell erklärt auch, warum Heptadecan mit ZSM-22 als Katalysator keine dreifach verzweigten Produkte bildet: Die Kohlenstoffkette ist zu kurz, um eine dritte Porenöffnung erreichen zu können (Abb. 4). Nur mit Eicosan ($n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$) oder längeren Kohlenwasserstoffen sind dreifach verzweigte Isomere in größeren Mengen zugänglich. Die hohe Ausbeute an 2,7-Dimethyloctan bei der Isomerisierung von n -Decan an ZSM-22^[11, 13], ist ein weiteres Beispiel für einen selektiven Katalyseprozeß an der äußeren Oberfläche des Zeoliths. Man kann vom Schlüssel-Schloß-Prinzip sprechen, wobei das Alkan, der Schlüssel, in das Schloß, der Poreneingang des Katalysators,

passen muß (Abb. 4). Auch die Isomerisierung von *n*-Dodecan an ZSM-22^[14], bei der 2,4-, 2,5-, 2,6-, 2,7-, 2,8-, 2,9-, 3,7- und 3,8-Dimethyldecan in 6,0, 9,0, 8,8, 11,8, 26,6, 29,8, 1,8 und 3,1 % Ausbeute entstehen, läßt sich so deuten. Dies entspricht dem Schlüssel-Schloß-Prinzip, bei dem die verzweigten Isomere an der [001]-Schicht der Zeolithoberfläche selektiv gebildet werden.

Das Reaktionsverhalten von 1-Cyclopentylnonan an ZSM-22 unterstützt das Konzept der formselektiven Katalyse an Porenöffnungen von Zeolithen ebenfalls. Abbildung 4 zeigt, daß sich hier die Verzweigungsstellen an vom Fünfring entfernten C-Atomen befinden. Sind 10 % von Cyclopentylnonan umgesetzt, so haben mehr als 70 % der entstehenden 1-Cyclopentyl-octane die Methylgruppe an die C-Atome 5, 6 oder 7 der Alkylkette gebunden. Sowohl bei diesen Produkten als auch bei den bevorzugt gebildeten zweifach methylverzweigten Isoheptadecanen, trennen mindestens drei oder vier Methylengruppen die jeweiligen tertiären C-Atome.

Das für die katalysierte Isomerisierung von *n*-Alkanen vorgeschlagene Schlüssel-Schloß-Prinzip für die Isomerisierung von *n*-Alkanen scheint auch für andere Zeolithe mit 10er-Ringen und auch für andere langkettige Alkane zu gelten. Wachse (aus $n\text{-C}_{26}\text{H}_{54}$ – $n\text{-C}_{34}\text{H}_{70}$), die an SAPO-11 isomerisiert wurden, führen zur Bildung mehrfach methylverzweigter Verbindungen mit durchschnittlich drei verzweigenden Methylsubstituenten pro Molekül^[15]. Auf Grundlage des hier postulierten Mechanismus und unter der Annahme, daß die Dicke der Porenwände bei ZSM-22 und SAPO-11 ähnlich sind^[10b], sollten die Wachse an den Kohlenstoffatomen C2, C7–C11, C16–C20 verzweigt sein. Für Alkane, mit mehr als 28 Kohlenstoffatomen könnte eine zusätzliche Verzweigung an den Positionen C25–C29 auftreten.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß die äußere Oberfläche von Zeolithkristallen als potentiell formselektiv wirkender Katalysatorbereich angesehen werden muß. Angesichts der Strukturvielfalt der Zeolithe sollten maßgeschneiderte verzweigte Kohlenwasserstoffe nun zugänglich sein.

Eingegangen am 3. Juli 1995 [Z8174]

Stichworte: Alkane • Formselektivität • Isomerisierungen • Katalyse • Zeolithe • ZSM-22

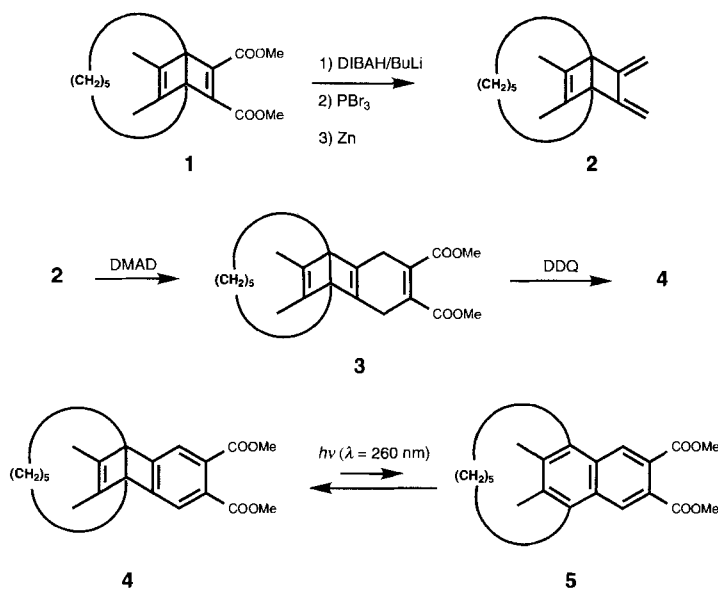
- [1] a) N. Y. Chen, T. F. Degnan, C. M. Smith, *Molecular Transport and Reaction in Zeolites. Design and Application of Shape Selective Catalysts*, VCH, New York, 1994, S. 202; b) I. E. Maxwell, W. H. J. Stork, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 58, 57.
 [2] a) N. Y. Chen, W. W. Keady, F. G. Dwyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 6783; b) P. B. Weisz, *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 2091.
 [3] W. O. Haag, R. M. Lago, P. B. Weisz, *Nature* **1984**, 309, 589.
 [4] S. M. Csicsery, *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 841.
 [5] a) P. B. Venuto, *ACS Symp. Ser.* **1977**, 40, 260; b) E. G. Derouane, *J. Catal.* **1986**, 100, 541; c) E. G. Derouane, J. M. André, A. A. Lucas, *ibid.* **1988**, 110, 58.
 [6] D. Fraenkel, M. Cherniavsky, B. Ittah, M. Levy, *J. Catal.* **1986**, 101, 273.
 [7] J. Weitkamp, M. Neuber, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 60, 291.
 [8] J.-P. Gilson, E. G. Derouane, *J. Catal.* **1984**, 88, 538.
 [9] J. Kärger, M. Petzold, H. Pfeifer, S. Ernst, J. Weitkamp, *J. Catal.* **1992**, 136, 283.
 [10] a) S. A. I. Barri, G. W. Smith, D. White, D. Young, *Nature* **1984**, 312, 534; b) M. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Butterworth-Heinemann, Boston, 1992, S. 178.
 [11] S. Ernst, J. Weitkamp, J. A. Martens, P. A. Jacobs, *Appl. Catal.* **1989**, 48, 137.
 [12] F. G. Ciapetta, J. B. Hunter, *Ind. Eng. Chem.* **1953**, 45, 147.
 [13] J. A. Martens, R. F. Parton, L. Uytterhoeven, P. A. Jacobs, G. F. Froment, *Appl. Catal.* **1991**, 76, 95.
 [14] S. Ernst, G. T. Kokotailo, R. Kumar, J. Weitkamp, *Proc. 9th Int. Zeolite Conf.* **1992**, Montreal, **1993**, S. 388.
 [15] S. J. Miller, *Microporous Mater.* **1994**, 2, 439.

6,7-Bis(methoxycarbonyl)-2,3-dimethyl-[5](1,4)naphthalinophan, das erste benzoanellierte [5]Paracyclophan

Daniël S. van Es, Franciscus J. J. de Kanter, Willem H. de Wolf und Friedrich Bickelhaupt*

Die Chemie der kleinen, gespannten Cyclophane fasziniert sowohl wegen der bemerkenswerten physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen als auch wegen ihrer schwierigen Zugänglichkeit, die für den Synthesechemiker eine Herausforderung ist^[1]. Wir berichteten 1985 über die erste Synthese von [5]Paracyclophan, dem zu diesem Zeitpunkt kleinsten $[n]$ Paracyclophan^[2]. Im Gegensatz zu seinem nächsthöheren Homologen [6]Paracyclophan^[3] ist [5]Paracyclophan bei Raumtemperatur nicht stabil; es konnte nur in verdünnter Lösung und bei tiefer Temperatur aufbewahrt werden^[2]. Die Einführung von Substituenten am Benzolring erhöhte die thermische Stabilität geringfügig^[4]. Eine weitere Erhöhung war daher bei Anellierung eines zusätzlichen Benzolringes zu erwarten, insbesondere da Tobe und Mitarbeiter gezeigt hatten, daß [6](1,4)Naphthalinophan stabiler ist als [6]Paracyclophan^[5]. Wir berichten nun über die Synthese und Charakterisierung eines Derivats von [5](1,4)Naphthalinophan; es ist das kleinste $[n](1,4)$ Naphthalinophan und zugleich das erste benzoanellierte [5]Paracyclophan.

Das Dewar-Benzol **1**^[4b] wurde, wie in Schema 1 angegeben, unter Verwendung bekannter Methoden^[6, 7] über das entspre-



Schema 1. Synthese von **5** aus **1**. DIBALH = Diisobutylaluminiumhydrid.

chende Diol und Dibromid zum Trien **2** umgesetzt. Dieses lieferte in einer Diels-Alder-Reaktion mit Dimethylacetyldicarboxylat (DMAD) das Addukt **3**, welches seinerseits mit Dichlordicyaninon (DDQ) zu **4** oxidiert wurde. Nach präparativer Dünnschichtchromatographie wurde **4** in niedriger Ausbeute, jedoch rein erhalten.

Versuche, **4** durch Bestrahlung mit einer weißen Lichtquelle zu aromatisieren, führten nur zur Bildung von Polymeren.

[*] Prof. Dr. F. Bickelhaupt, Drs. D. S. van Es, Dr. F. J. J. de Kanter, Dr. W. H. de Wolf
 Scheikundig Laboratorium, Vrije Universiteit
 De Boelelaan 1083, NL-1081 HV Amsterdam (Niederlande)
 Telefax: Int. + 20/4447488