

Zeolithe: Katalysatoren für die Synthese organischer Verbindungen

Von Wolfgang Hölderich*, Michael Hesse und Fritz Nümann

Professor Helmut Dörfel zum 60. Geburtstag gewidmet

Zeolithe als Katalysatoren haben sich in der Petrochemie und Mineralölverarbeitung großtechnisch bewährt. Die Zeolitheigenschaften wie Acidität, Formselektivität und Temperaturstabilität lassen sich auch für gezielte, hochselektive Synthesen im Zwischenprodukt- und Feinchemikalienbereich nutzen. Dieses interessante Einsatzgebiet hat sich in den letzten Jahren stetig ausgeweitet. Der vorliegende Beitrag faßt die in der organischen Synthese üblichen Reaktionstypen zusammen, die mit Zeolithen katalysiert werden können; dazu gehören z. B. elektro- und nucleophile Substitutionen, Doppelbindungs- und Skelettisomerisierungen sowie Additions-, Eliminierungs- und Hydrierungsreaktionen.

1. Einleitung

1.1. Anwendungsmöglichkeiten

Die industrielle Anwendung von Zeolithen als Katalysatoren begann Anfang der sechziger Jahre mit dem Ersatz der Crack-Katalysatoren auf Basis amorpher Aluminosilicate^[1-4]. Im Bereich des Hydrocrackens setzten sich metalldotierte Y-Zeolithe als bifunktionelle Katalysatoren durch^[4-7]. Ein Meilenstein war die Entdeckung des Zeoliths ZSM-5^[8], des ersten Pentasilzeoliths^[9, 10]. Der Einsatz dieser Pentasilzeolithe als hochacide, außerordentlich formselektive und temperaturstabile Katalysatoren mündete in neuen technischen Prozessen der Petrochemie^[11, 12]. So gesellten sich Selectoforming^[13], Olefinoligomerisierung^[15], Dewaxing^[4, 16, 17] und der MTG (= methanol to gasoline)-Prozeß^[4, 18, 21] als industrielle Prozesse zum Cracken und Hydrocracken. Hinzu kommen voraussichtlich die Dehydrocyclisierung von Ethan, Propan oder LPG (= Liquefied Petroleum Gas) zu Arenen^[14, 19, 20] und in etwas fernerer Zukunft der MTO (= methanol to olefins)-Prozeß^[4, 21, 22]. All diesen Verfahren gemeinsam ist ein breites Produktspektrum. Aber auch gezielte Reaktionen wie der Mobil-Badger-Prozeß zur Alkylierung von Arenen^[4, 23, 24] und die in *p*-Stellung dirigierte Isomerisierung von *o*- und *m*-Xylol^[4, 25] sowie Disproportionierung^[25-27] und Alkylierung von monosubstituierten Arenen^[28] werden in der Petrochemie ausgeübt.

Wichtig für die organische Chemie ist die Verknüpfung von Acidität und Formselektivität der zeolithischen Katalysatoren. Die Tendenz, dieses Potential für gezielte, hochselektive Synthesen im Zwischenprodukt- und Feinchemikalienbereich zu nutzen, setzte sich in den letzten Jahren stetig fort^[29]. Die vielfältigen Modifikationen an Zeolithen hinsichtlich Zahl und Stärke der aciden Zentren sowie isomorpher Substitution^[47] und Metalldotierung bieten die Möglichkeit, für gewünschte Reaktionen maßgeschneiderte Katalysatoren einzusetzen, wobei die Erfahrungen bei den zeolithkatalysierten Prozessen der Petrochemie wertvolle Dienste leisten.

1.2. Struktur und Eigenschaften

Zeolithe im ursprünglichen Sinne sind kristalline Aluminosilicate mit hochgeordneter Kristallstruktur. Ihr starres, dreidimensionales Netzwerk aus SiO₄- und AlO₄-Tetra-

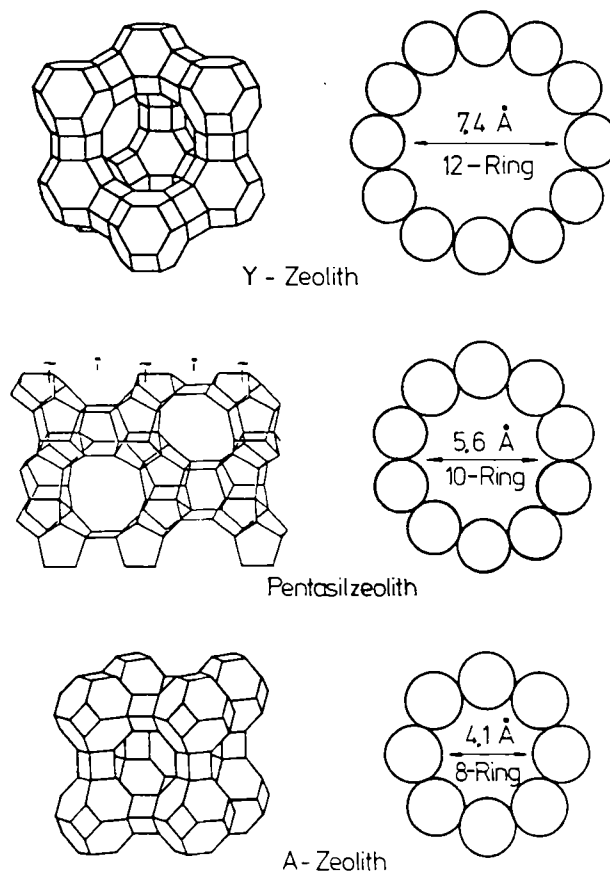


Abb. 1. Zeolithstrukturen (siehe Text).

edern enthält Hohlräume von definierter Größe; der Durchmesser der Hohlräume hängt vom Zeolithtyp ab^[30]. Man unterscheidet weit-, mittel- und engporige Zeolithe (Abb. 1, Tabelle 1). Beispielsweise wird im Falle des weit-

[*] Dr. W. Hölderich, Dr. M. Hesse, Dr. F. Nümann
BASF Aktiengesellschaft, Ammoniaklaboratorium
D-6700 Ludwigshafen

Tabelle 1. Klassifizierung der Zeolithe nach Porengröße.

eng-porige	Lit.	mittelporige [a]	Lit.	weit-porige	Lit.
A	[31-36]	ZSM-5	[8]	Faujasit	[31-36]
Erionit	[32-34]	ZSM-11	[32-34]	X-/Y-Zeolith	[31-36]
Chabazit	[32-34]	ZSM-22	[41-44]	Mordenit	[32-34]
		NU-10	[41-44]	Offretit	[32-34]
		Theta 1	[41-44]	L	[32-34]
		ZSM-23	[42, 45, 46]	Omega	[32-34]
		ZSM-48	[32-34]	ZSM-4	[31-36]
		TS-1	[397]	ZSM-12	[31-36]
		Silicalit	[59]	Z	[102]

[a] Alle mittelporigen Zeolithe sind Pentasilzeolithe.

porigen Y-Zeoliths ein derartiger Hohlraum mit 7.4 Å Durchmesser von zwölf SiO₄-Tetraedern gebildet^[31-36]. Beim engporigen A-Zeolith bilden acht Tetraeder einen Ring mit 4.1 Å Durchmesser^[31-36]. Die mittelporigen Pentasilzeolithe enthalten ein Ringsystem mit einem ellipsoiden Röhrendurchmesser von 5.5 Å × 5.6 Å, das aus zehn Tetraedern besteht^[8, 31-40]. Der Strukturaufbau aus gleichförmigen Kanälen (Abb. 2) ist eine vorteilhafte Besonderheit der Pentasilzeolithe^[41-46] gegenüber den anderen Zeolithtypen, bei denen sich hinter den Porenöffnungen größere Hohlräume aufbauen.

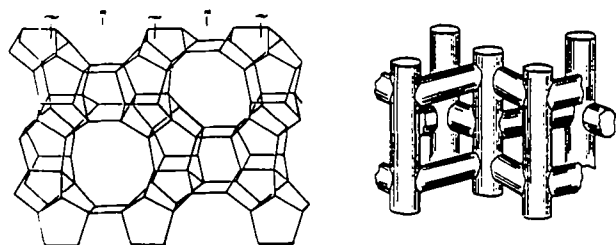


Abb. 2. Pentasilzeolith mit hervorgehobenem Kanalsystem (rechts).

Die Zentralatome der Tetraeder im Zeolithgitter können isomorph durch eine Vielzahl anderer drei- und vierwertiger Atome ersetzt werden^[47]. Statt Al lassen sich beispielsweise B, Fe, Cr, Sb, As und Ga^[51-56], statt Si beispielsweise Ge, Ti, Zr und Hf^[51-58] in das Zeolithgerüst einbauen. Auch ist der reine SiO₂-Pentasilzeolith (Silicalit®) bekannt^[59]. Die isomorphe Substitution führt zu veränderten Gitterkonstanten und kann daher durch Röntgenbeugungsuntersuchungen überprüft werden. Auch mit der MAS-NMR-Spektroskopie läßt sich der Einbau einiger Elemente – z. B. Bor – beweisen^[48, 49]. Art und Einbaugrad des isomorphen Ersatzes verändern z. B. die Acidität und damit die katalytischen Eigenschaften der Zeolithe. Zur Quantifizierung sind Testreaktionen erforderlich^[50].

Ein wichtiger Schritt zur hydrothermalen Synthese siliciumreicher Zeolithe, die sich durch hohe Acidität, hohe Resistenz gegen Wasser und Säuren sowie durch hohe thermische Stabilität auszeichnen, ist die Verwendung organischer Kationen^[31, 60, 61]. Unter der Vielzahl der als Templat bezeichneten organischen Komponenten, die die Kristallisation von neuen Zeolithstrukturen steuern, dominieren die organischen Amine (z. B. [8, 31-46]). Auch Synthesen in Alkoholen^[54, 62], Ethern^[54, 64], Dodecylbenzolsulfonat^[65] und Wasser^[63] sind bekannt. Weitere wichtige strukturbestimmende

Einflußgrößen sind das Si/Al-Verhältnis^[66-69] und der Zustand des für die Synthese verwendeten Silicats, der sich z. B. durch Menge und Polymerisationsgrad der gelösten Silicat-Ionen beschreiben läßt^[70, 71].

Zeolithe sind anorganische Kationentauscher. Ihre katalytische Aktivität ist mit dem Vorhandensein acider Zentren in der intrakristallinen Oberfläche verknüpft. Die Zeolithe lassen sich in ihrer aciden H-Form direkt als Katalysatoren einsetzen oder dienen als Trägermaterial für Aktivkomponenten. Als Vorteile der zeolithischen Katalysatoren sind zu nennen:

- Säurestärke und Anzahl der aciden Zentren (Brønsted- und Lewis-Säure-Zentren) können gezielt bei der Synthese und/oder durch einen nachfolgenden Ionenaustausch eingestellt werden. Auch können die aciden Zentren im Zeolithgerüst regelmäßig angeordnet sein^[32-34, 72, 74-81].
- Im Zeolithkatalysator können nur solche Moleküle umgesetzt werden, die kleiner als der Porendurchmesser des Zeoliths sind. Diese Eigenschaft wird als Formselektivität („shape selectivity“) bezeichnet. Es können auch nur solche Moleküle gebildet werden, deren Übergangszustand bei der Bildung kleiner als der Porendurchmesser ist („transition state shape selectivity“)^[32, 33, 36, 82-90].

Diese vorteilhaften Eigenschaften ermöglichen die breite Anwendung von Zeolithen sowohl bei petrochemischen Prozessen als auch bei organischen Synthesen von Zwischenprodukten und Feinchemikalien:

- Ihr breitestes Einsatzgebiet finden Zeolithe bei protonen- und Lewis-Säure-katalysierten Reaktionen, wobei der Übergang von homogener zu heterogener Verfahrensweise Vorteile hinsichtlich Abtrennbarkeit und Entsorgung des Katalysators, Vermeidung von Korrosivität etc. mit sich bringt. Ihre Formselektivität wirkt sich hierbei vorteilhaft auf die Produktzusammensetzung aus; z. B. führen Isomerisierungen an Arenen bevorzugt zum *p*-Isomer (siehe Abschnitt 4).
- Zeolithe eignen sich als Trägermaterial für Aktivkomponenten wie Seltene Erden und Metalle. Mit Seltenen Erden lassen sich die Aktivität des Katalysators und seine Stabilität gegen Dampf und Temperatur steigern^[3, 72-74], während geeignete Metalle Hydrierungen (Abschnitt 7) und Oxidationen (Abschnitt 8) ermöglichen, wobei die Formselektivität des Trägers als zusätzliches reaktionssteuerndes Element erhalten bleibt. Die Aktivkomponenten können durch Ionenaustausch oder Imprägnierung aufgebracht werden. Hierbei wird beispielsweise die acide H-Form des Zeoliths (H-Y-Zeolith, H-ZSM-5 etc.) in die dotierte Form (Ce-Y-Zeolith, Pd-ZSM-5 etc.) überführt.
- Die Temperaturstabilität der Zeolithe erlaubt den Einsatz oberhalb 150°C. Daher sind sie vorteilhaft für Reaktionen, deren thermodynamisches Gleichgewicht hohe Temperaturen verlangt. Zugleich ermöglicht die Reaktionsführung auf hohem Temperaturniveau eine wirksame Prozeßwärmegewinnung.
- Zeolithische Katalysatoren lassen sich durch einfaches Abbrennen des Koks, der vielfach für die Desaktivierung maßgeblich ist, mit Luft leicht regenerieren und erhalten ihre Anfangsaktivität zurück.

2. Substitutionsreaktionen an Arenen

2.1. Alkylierung von Arenen

Die Friedel-Crafts-Alkylierung von Arenen wird in der Flüssigphase mit Lewis-Säure-Katalysatoren (AlCl_3 , FeCl_3 , BF_3) technisch in großem Umfang durchgeführt, z. B. für die Herstellung von Ethylbenzol. Der Einsatz derartiger Katalysatoren bringt Probleme hinsichtlich Korrosivität, Toxizität, Aufarbeitung und Abwasserverschmutzung mit sich. Daher ist es wünschenswert, diese homogenkatalysierten elektrophilen Substitutionsreaktionen auf Heterogenkatalyse umzustellen, wobei die Gasphase auch verfahrenstechnische Vorteile wie die Nutzung der Reaktionswärme bietet^[4, 91, 92].

Als herausragendes, technisch erprobtes Beispiel für die Alkylierung von Arenen gilt der Mobil-Badger-Prozess^[24, 93, 94]; in den USA wird seit 1980 in einer 500 000-t/a-Anlage Ethylbenzol aus Ethylen und Benzol an Phosphor-dotiertem ZSM-5-Zeolith bei ca. 400°C produziert. Hierbei ist die Formselektivität des mittelporigen Pentasilzeoliths für die ausgezeichnete Produktselektivität (>98% bei ca. 20% Benzolumsatz) von großer Bedeutung.

Während die Ethylierung optimal in der Gasphase abläuft, muß man bei zahlreichen Alkylierungen mit länger-kettigen Alkenen in die Flüssigphase übergehen; mit steigender Kettenlänge ist in der Gasphase mit Crackreaktionen zu rechnen. Hierfür werden bevorzugt die weitporigen ZSM-12-, X- und Y-Zeolithe eingesetzt^[95–98]. Beispielsweise werden an H-ZSM-12 bei 150–250°C und Drücken bis 2.5×10^4 kPa Isopropyltoluol (32% *p*-, 62% *m*-, 6% *o*-Isomer) oder *tert*-Butylethylbenzol (90% *p*-, 10% *m*-Isomer) mit ca. 95% Selektivität bei Umsätzen >95% gebildet^[95]. Der hohe Anteil des *p*-Isomers bei *tert*-Butylethylbenzol im Vergleich zu Isopropyltoluol läßt sich durch die Formselektivität von H-ZSM-12 erklären. Behandlung eines Y-Zeoliths mit Ammoniumsalzen verringert die Kristallinität, wodurch vermutlich die Porosität erhöht und damit die Diffusion großer Moleküle erleichtert werden; ein derartiger Zeolith liefert aus Toluol und 1-Hexadecen Hexadecyltoluol mit 98.5% Selektivität bei 94.5% Umsatz^[97]. Ein weitporiges, amorphes Aluminosilicat bewirkt hingegen nur 65.5% Selektivität bei 94% Umsatz^[98]. Die Zugabe von SO_2 zur Reaktionsmischung steigert die Aktivität; im Falle der Alkylierung von Benzol mit Propylen an einem Ce-X-Zeolith werden bei 120°C 96% Umsatz und 96% Selektivität erreicht gegenüber 53% bzw. 90% in Abwesenheit von SO_2 ^[96].

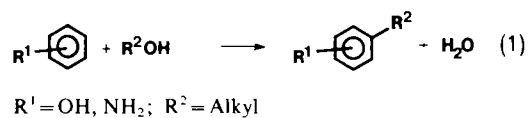
Die selektive Gasphasenalkylierung von oligocyclischen Arenen konzentriert sich auf die Methylierung von Naphthalin^[106]. Bei 460°C erzielt man mit H-ZSM-5 90% Selektivität bei 20% Umsatz, wobei das Verhältnis von 2-Methylnaphthalin zu sämtlichen methylierten Naphthalinen insgesamt 0.93:1 beträgt. Mit Ce- oder Li-ZSM-5 ist ebenfalls die β -Selektivität bevorzugt; die Methylierung von 2-Methylnaphthalin liefert 76% 2,6-Dimethylnaphthalin und 24% andere Isomere (78% Selektivität bei 14% Umsatz). An $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hingegen wird etwa die halbe β -Selektivität gefunden, was als Beweis der Formselektivität des Zeoliths gewertet werden kann.

Große Bedeutung hat die Fähigkeit der Pentasilzeolithe, die Alkylierung von Alkylbenzolen selektiv in die *p*-Stel-

lung zu lenken^[28]. Reine Pentasilzeolithe verfügen meist noch nicht über eine ausreichende *p*-Selektivität. Durch Modifizierung z. B. mit Metallen oder durch Zugabe von N-Heterocyclen^[99, 100] können jedoch die thermodynamisch bevorzugten *m*- und *o*-Isomere zugunsten der *p*-Isomere zurückgedrängt werden. Bei der Methylierung von Toluol erhält man mit Mg-ZSM-5 99% *p*-Selektivität bei 86% Umsatz^[101] und mit Ca-P-ZSM-5 oder Mg-P-ZSM-5 86% *p*-Selektivität bei 19% Umsatz^[102, 103].

Die Rolle der Dotierung zur Erhöhung der *p*-Selektivität wurde bereits in mehreren Aufsätzen umfassend diskutiert^[92, 104, 105].

Alkylierungen von Arenen mit funktionellen Gruppen gemäß Reaktion (1) lassen sich mit Zeolithkatalysatoren ebenfalls durchführen. Bei der Methylierung von Phenol an Zeolithen wird ein breites Produktspektrum im wesentlichen aus Kresolen, Xylenolen, Anisolen und Diphenyl-ether erhalten^[107–110]. Durch Dotierung der Zeolithe mit Alkali und Seltenen Erden kann die Bildung des am sauren Zeolith bevorzugten, schwer abtrennbaren *m*-Isomers zurückgedrängt werden. Jedoch die erhoffte *p*-Selektivität, wie sie bei der Methylierung von Toluol gefunden wird, bleibt aus. Allein an einem K-Y-Zeolith wird bei 250°C bevorzugt *p*-Kresol mit 22% Ausbeute gebildet. Bei größeren Molekülen wie Amylphenol^[111] oder Octylphenol^[112] führt die Umsetzung, bevorzugt in der Flüssigphase an weitporigen Zeolithen, zu hohen *p*-Anteilen.



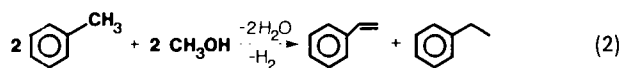
Anilin kann an Faujasitzeolithen sowohl in der Gasphase^[113] als auch in der Flüssigphase^[114] ebenso wie an Pentasilzeolithen^[115] alkyliert werden, wobei sich kein direkter Vorteil für eine der beiden Varianten ergibt. Bei 350°C und einem Molverhältnis MeOH:Anilin von 3:1 beträgt an H-ZSM-5 die Selektivität für Toluidine 20% (bei 70% Umsatz), an Cs-ZSM-5 jedoch nur 3% (bei 78% Umsatz), wobei sich allerdings die Selektivität für *N,N*-Dimethylanilin von 20% auf 59% erhöht; eine Alkalidotierung steigert die *N*-Alkylierung, während saure Zentren die *C*-Alkylierung bewirken.

Bei zeolithkatalysierten Kernalkylierungen ist zukünftig aufgrund des breiten Einsatzgebietes, der hohen Selektivität und der umweltfreundlichen und energiesparenden Verfahrensweise ein großes Potential für die industrielle Realisierung gegeben.

2.2. Seitenkettenalkylierung

Bei der Alkylierung von Alkylbenzolen steht die Reaktion an der Seitenkette in Konkurrenz zur Reaktion am Benzolkern. Bei Verwendung von Alkylierungsmitteln kleiner Molekülgröße wie Methanol werden zur selektiven Kernalkylierung in den meisten Fällen mittelporige Pentasilzeolithe, hingegen für die Seitenkettenalkylierung großporige, alkali- oder erdalkalidotierte Zeolithe^[116–125] eingesetzt. Auch eine zusätzliche Behandlung des Zeolithkatalysators mit Borsäure, Boraten oder Phosphaten kann die Selektivität für die Seitenkettenalkylierung verbessern^[126, 127].

Von technischem Interesse ist die Seitenkettenalkylierung von Toluol mit Methanol oder Formaldehyd zu Styrol und Ethylbenzol gemäß Reaktion (2); ein mit CsOH, H₃BO₃ und LiOH behandelter NaX-Zeolith ergibt bei 430°C Ethylbenzol und Styrol in zusammen 49% Ausbeute^[116]. Auch die Dotierung der Katalysatoren mit Nebengruppenelementen wird vorgeschlagen^[117-119, 126, 127], ohne daß ein Vorteil gegenüber obigen Modifizierungen ersichtlich ist.

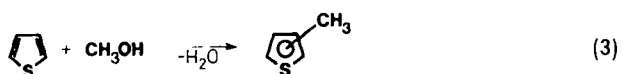


Die Seitenkettenalkylierung von Picolinen mit Methanol führt an Alkali-ausgetauschten X- und Y-Zeolithen (ausgenommen Li) bei 400–450°C zu Ethylpyridin (bevorzugt am Cs-Y-Zeolith) und Vinylpyridin (bevorzugt am Cs-X-Zeolith)^[131]. Hierbei ist es charakteristisch, daß im Gegensatz zur Seitenkettenalkylierung von Toluol auch Kernalkylierung auftritt. Am Cs-Y-Zeolith erhält man 28% Ausbeute an Ethylpyridin, 7% an Vinylpyridin und 2% an Lutidin. Der Li-X- oder Li-Y-Zeolith liefert nur Kernalkylierung. Wird H₂ statt N₂ als Trägergas genutzt, so kann der Ethylpyridingehalt zu Lasten des Vinylpyridingehalts erhöht werden (vgl. Abschnitt 2.3).

Eine eindeutige Erklärung, ob für die selektive Seitenkettenalkylierung an X- oder Y-Zeolithen eine spezielle Anordnung von aciden und basischen Zentren^[118, 121, 123], durch Reduktion erhaltenes Alkalimetall^[124] oder die Abschirmung des aromatischen Kerns durch Wechselwirkung mit Alkalimetall-Ionen im Zeolithhohlraum^[120] verantwortlich ist, kann noch nicht gegeben werden. Die Problematik der technischen Realisierung dieser interessanten Reaktionen liegt darin, daß Methanol unter den erforderlichen Reaktionsbedingungen z. B. zu Olefinen und Arenen reagieren kann. Dies läßt sich auch durch die Neutralisation der Zeolithe nicht völlig vermeiden.

2.3. Alkylierung von Heteroarenen

Auch für die Alkylierung von Heteroarenen bietet sich die Umstellung von Homogenkatalyse mit Lewis-Säuren auf Heterogenkatalyse mit Zeolithen an. Thiophen kann beispielsweise mit Methanol an H-ZSM-5 gemäß Reaktion (3) alkyliert werden. Bei 450°C sind im Austrag 10% 2-Methyl-, 10% 3-Methyl- und 9% Dimethylthiophen enthalten^[128, 129]. Die Zweitmethylierung^[130] geht bevorzugt in die 5-Stellung mit einer Ausbeute über 65%. Die Kernalkylierung von Pyridinen^[131] gelingt an Faujasiten, wobei am H-Y- oder Li-Y-Zeolith bevorzugt die β- und an erdalkalidotierten Y-Zeolithen bevorzugt die α- und γ-Position angegriffen werden. Bei 400°C erhält man am H-Y-Zeolith 3% α-, 12% β- und 3% γ-Picolin bei 32% Umsatz, am Ba-Y-Zeolith hingegen 23% α-, 4% β- und 8% γ-Picolin bei 63% Umsatz (vgl. Abschnitt 2.2).



Die zeolithkatalysierte Synthese von alkylierten Heteroarenen wird zukünftig aus umweltpolitischen Gründen Be-

deutung erlangen, wenngleich Ausbeute und Standzeit der Katalysatoren noch verbessert werden müssen.

2.4. Acylierung von Arenen

Wie die Alkylierung gelingt auch die Acylierung von Arenen mit zeolithischen Heterogenkatalysatoren. Detaillierte Untersuchungen zur Acylierung von Toluol mit C₁- bis C₂₀-Carbonsäuren wurden am Ce-Y-Zeolith in der Flüssigphase bei 150°C durchgeführt. Die Ausbeute nimmt mit steigender Kettenlänge des Acylierungsmittels zu. Bei Dodecansäure wird mit 96% Ausbeute ein Maximum erreicht, wobei das *p*-Isomer mit 93% weit überwiegt^[132].

Acylierungen von Arenen an Zeolithen können aufgrund der hohen Selektivität große technische Bedeutung erlangen, insbesondere für das wirtschaftlich interessante Produkt Anthrachinon aus Benzol und Phthalsäureanhydrid; ein mit 0.1% Pt beladener Na-X-Zeolith liefert bei 350 bis 550°C ein Produktgemisch, das 98% Anthrachinon und 2% Benzophenon enthält^[133-135].

2.5. Halogenierung und Nitrierung von Arenen

Halogen- und Nitroarene werden technisch in Gegenwart von Lewis- oder Mineralsäuren bei 20–80°C hergestellt. Umfangreiche Bemühungen zielen darauf, die Halogenierung^[136-149] und Nitrierung der Arene^[150-152] in Gas- und Flüssigphase an Aluminosilicaten, insbesondere an Zeolithen, durchzuführen, um Korrosivität und Entsorgungsprobleme zu vermeiden.

Überraschend ist bei der Chlorierung von Benzol die Tatsache, daß am Y-Zeolith das Substitutionsprodukt Chlorbenzol (CB), hingegen am Zeolith ZSM-5 das Additionsprodukt Hexachlorcyclohexan (HCCH) entsteht^[137]; bei 175°C werden an H-ZSM-5 87% HCCH und 13% CB (86% Umsatz) und am mit Seltenen Erden dotierten Y-Zeolith 3% HCCH und 97% CB (100% Umsatz) erhalten. Aufgrund der Formselektivität ist das Gegenteil zu erwarten. Offenbar induziert H-ZSM-5 jedoch eine Radikalreaktion, die sich hauptsächlich auf seiner äußeren Oberfläche und/oder an seinen Porenöffnungen abspielt. X-, Y- und L-Zeolithe können bei 70–100°C zur Chlorierung von Anisol^[138], Toluol^[139, 140] und Halogentoluol^[141, 142] eingesetzt werden. Hierbei ist aufgrund der Formselektivität das *p*-/*o*-Isomerenverhältnis höher als bei konventionellen Katalysatoren wie FeCl₃. Bromierungen werden analog durchgeführt^[143]. Bei der Chlorierung von Toluol in der Gasphase zeigt ein Vergleich von Aluminosilicat, Kieselgel, Faujasit und Montmorillonit (Schichtsilicat), daß mit Montmorillonit eine um 10% höhere Chlortoluol-Ausbeute als mit Faujasit erzielt wird^[144]. Da auch das Isomerenverhältnis bei Anwendung dieser Katalysatoren vergleichbar ist, bringt der Zeolith hier keine Vorteile gegenüber dem preislich günstigeren Schichtsilicat.

Untersuchungen zur Halogenierung von Halogenbenzolen zeigen, daß Y-Zeolithe mit durch Alkali abgeschwächter Acidität in der Flüssigphase eine höhere *p*-Selektivität als der H-Y-Zeolith aufweisen^[142]. Dibrombenzol kann durch Bromierung aus Brombenzol oder Benzol an Li-Faujasit hergestellt werden; bei 200°C betragen der Um-

satz 100% und die *p*-Selektivität 92%^[145]. Das *p*-/*o*-Verhältnis ist bei den alkalidotierten Y-Zeolithen deutlich höher als bei den konventionellen Katalysatoren; dies beruht auf sterischen Faktoren, die den Übergangszustand für die *p*-Selektivität im Zeolithgerüst begünstigen. Der Desaktivierung des Katalysators durch HBr kann durch Zugabe von NaHCO₃ und K-A-Zeolith entgegengewirkt werden^[148].

Für die oxidative Chlorierung^[146, 147] und Bromierung^[145] von Arenen eignen sich Cu-Faujasite und für die Iodierung Ca-ZSM-5^[149]. Iodobenzol wird mit 97,5% Selektivität bei nahezu vollständigem Umsatz erhalten.

Arene, Halogenarene und Alkoxyarene werden in der Gasphase an zeolithischen Katalysatoren mit NO₂ nitriert^[150, 151]. Beispielsweise erhält man bei der Nitrierung von Chlorbenzol an Mordenit bei 175°C 10% *o*-, 0,3% *m*- und 33% *p*-Chlornitrobenzol bei ca. 43% Umsatz^[150]. Mit N₂O₄ als Nitrierungsmittel für Benzol wird an H-ZSM-5 Nitrobenzol mit 98% Selektivität bei 64% Umsatz gebildet^[151, 152].

Während die Zeolithe bei der Halogenierung von Arenen irreversibel durch Halogenwasserstoffe geschädigt werden und somit eine technische Realisierung insbesondere in der Gasphase problematisch erscheint, bietet sich die Gasphasennitrierung als vorteilhafte Alternative zur Homogenkatalyse an, sofern eine Umsatzerhöhung unter Beibehaltung hoher Selektivität gelingt.

3. Substitutionsreaktionen an Aliphaten

Die nucleophile Substitution – ein in der Aliphatenchemie häufig vorkommender Reaktionstyp – wird wie die elektrophile Substitution von Arenen durch Zeolithe katalysiert und ist häufig untersucht worden.

3.1. Ether- und Esterbildung

Alkohole reagieren an einer Vielzahl von zeolithischen Kontakten zu Ethern. So läßt sich Dimethylether an kristallinem Aluminosilicat bei 390°C mit 80% Umsatz und 100% Selektivität aus Methanol herstellen^[154]. Analog entstehen allgemein Ether aus Alkoholen^[155–157]. Zeolithe bieten hierbei keine Vorteile gegenüber Montmorillonit (Schichtsilicat)^[153]. Dies gilt auch für die Umsetzung von Diolen zu cyclischen Ethern; 1,4-Butandiol reagiert an Al-dotiertem Montmorillonit bei 200°C mit 100% Umsatz zu Tetrahydrofuran^[157]. Funktionalisierte Ether sind ebenso zugänglich, wie die Cyclisierung von 1,2,4-Butantriol zu Tetrahydrofuran-3-ol zeigt^[158].

Die zeolithkatalysierte Veresterung von Säuren mit Alkoholen wird vielfach beschrieben^[159–164]. Beispielsweise reagieren Essigsäure und Alkohole an weitporigem H-Z-Zeolith bei 100°C mit Ausbeuten über 93%^[162]. Die Ausnutzung der aktiven Zentren auf der inneren Oberfläche der mittelporigen Pentasilzeolithe scheint auf kleine Moleküle beschränkt zu sein; eine kinetische Studie der mit ZSM-5 katalysierten Umsetzung von Essigsäure mit Butanolen kommt zu dem Schluß, daß die beobachtete Aktivität nur den acidischen Zentren auf der Kristallitoberfläche entspricht^[160, 161]. Analog zur Estersynthese wird die Umesterung an Zeolithen beschrieben^[165, 166]. Ausbeuten von ca. 50% werden z. B. für die Herstellung von Methylacetat aus

Essigsäure und Methylformiat an Pentasilzeolithen bei 150°C gefunden.

Wie bei der Homogenkatalyse erhält man bei all diesen Reaktionen nur die Gleichgewichtsverteilung, die durch die üblichen Methoden verschoben werden kann. Da es hier keine energie- und umweltpolitischen Gründe für einen Übergang auf Heterogenkatalyse gibt und eine kostspielige Umstellung der Verfahrenstechnik erforderlich wäre, wird eine technische Realisierung nur bei einzelnen Veretherungsreaktionen möglich sein, bei denen die Zeolithe geringere Verkokung und damit längere Standzeiten als die konventionellen Kontakte wie Al₂O₃, Al₂O₃/H₃PO₄ etc. aufweisen.

3.2. Thiole aus Alkoholen und Schwefelwasserstoff

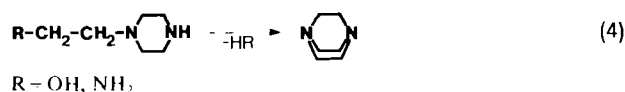
Alkohole ROH reagieren mit H₂S im Überschuß am H-Y-, Na-Y-^[167] und L-Zeolith^[168] bei Temperaturen unterhalb 300°C zu Thiolen ($\leq 65\%$ Ausbeute), bei höheren Temperaturen und einem niedrigeren H₂S/Alkohol-Verhältnis jedoch zu Dialkylsulfiden (R=CH₃: 56% Ausbeute)^[167, 169–172]. Bei Zusatz von Schwefel können bei 310°C sogar Dialkyldisulfide, R–S–S–R, in guten Ausbeuten hergestellt werden^[173]. Die Chemie der Thiole ähnelt auch hier der der Alkohole, und es gelten hierfür die bereits genannten Überlegungen, wobei der geringere Markt für Thiole eine Umstellung zusätzlich erschwert, obgleich Zeolithe bessere Ausbeuten und Standzeiten als konventionelle Heterogenkatalysatoren liefern.

3.3. Amine aus Alkoholen und Ammoniak

Das technisch bedeutendste Produkt in diesem Kapitel sind die Methyllamine, die aus Methanol und NH₃ hergestellt werden. Ziel ist meist eine von der Gleichgewichtsverteilung abweichende Zusammensetzung des Reaktionsaustrages mit möglichst hohem Anteil an Mono- oder Dimethylamin (MMA, DMA)^[174–180]. So kann der Anteil an Trimethylamin bei der Umsetzung an Mordenit bei 350°C auf unter 20% gesenkt werden, allerdings nur bei Umsätzen < 80%^[180, 181]. Das besonders gesuchte DMA wird an desaluminierten Mordeniten oder Erioniten^[182] oder an Zeolith A und Rho^[183, 184] bei ca. 60% Umsatz mit einer Selektivität bis zu 70% hergestellt. Die Steuerung der Reaktion ausschließlich auf eine Komponente hin ist noch nicht erreicht, jedoch ist die Zusammensetzung des Produktgemisches besser steuerbar als bei der klassischen Umsetzung an Al₂O₃^[185, 186]. Auch die Synthese höherer Alkylamine z. B. aus NH₃ und Ethanol an H-Y- und RE-Y-Zeolith (RE=Seltene Erden)^[187] oder aus NH₃ und Butanol an Na-X- und Na-Y-Zeolith^[188] ist möglich, jedoch nur bei kleinen Umsätzen; EtNH₂ wird bei 55°C und 18 bar mit 85% Selektivität bei 6% Umsatz gebildet. Von technischem Interesse ist die Synthese von Anilinen aus Phenolen und NH₃ an ZSM-5 (evtl. mit Cu dotiert) bei 400–500°C unter Druck^[189–191]. Es werden Anilineselektivitäten bis 99% bei Umsätzen > 90% erzielt.

Analog zu cyclischen Ethern lassen sich durch H₂O- oder NH₃-Abspaltung aus entsprechenden Edukten cyclische Amine herstellen. So entsteht Morpholin aus Diglycolaminen^[192] oder 1-Azabicyclo[2.2.2]octan oder 2,4-Diaza-

bicyclo[2.2.2]octan aus substituierten Piperidinen bzw. Piperazinen an H-ZSM-5 bei 400°C nach Reaktion (4) mit bis zu 87% Ausbeute^[193].



Mit einer technischen Anwendung der Aminierung von Alkoholen an Zeolithkatalysatoren, die von vielen Forschungsgruppen untersucht wird, ist insbesondere bei den Methylaminen zu rechnen; dies setzt allerdings voraus, daß die Reaktionssteuerung zu Methylamin oder Dimethylamin weiter verbessert wird.

4. Isomerisierungsreaktionen von Arenen

Die Überführung substituierter Arenen in ihre Stellungs-isomere ist von technischem Interesse und dient vielfach als Modellreaktion für die Formselektivität der Zeolithe^[50, 87]. Ein wichtiges Beispiel ist die Isomerisierung von Xylol. Sie gehört zu den bereits mit Zeolithkatalysatoren realisierten großtechnischen Verfahren, ist Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen^[84, 194-199] und wird in England in einer 250 000-t/a-Anlage praktiziert. Dabei wird die Formselektivität der Zeolithe zur Erhöhung des *p*-Xylol-Anteiles in C₈-Arenfraktionen genutzt^[200-202].

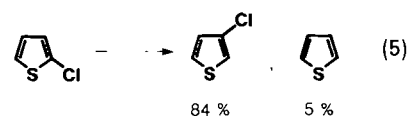
Dieses Reaktionsprinzip ist auf eine Reihe von aromatischen Zwischenprodukten übertragbar. Untersucht wird in der Regel die Äquilibrierung der *o*-Verbindung zu einem Gemisch aus *o*-, *m*-, *p*-Isomeren. Die Isomerisierung von Toluidin (bei 340-430°C an Zirkoniumzeolith zu 51% *o*-, 37% *m*- und 12% *p*-Toluidin)^[203], Bromtoluol^[208] oder Chlortoluol (bei 250-340°C an Zirkoniumzeolith zu 85% *o*-, 12% *m*- und 1,8% *p*-Chlortoluol)^[203, 206] sind Beispiele. Für die Isomerisierung von 3,4-Dichlortoluol zu 2,5-Dichlortoluol bei 310°C ist ZSM-5 geeignet und bietet Vorteile gegenüber dem klassischen Katalysator AlCl₃, der zu sechs Isomeren führt^[207].

Ein Vergleich der Isomerisierung von Tolunitrilen und Dimethylbenzonitrilen zeigt bei Tolunitril die thermodynamische Gleichgewichtsverteilung zwischen allen drei Isomeren^[205], während bei den Dimethylbenzonitrilen aufgrund der Formselektivität eine Diskriminierung nach dem Substitutionsmuster erfolgt; es werden keine 1,2,3- und 1,3,5-Isomere gebildet. Diese Einschränkung gilt nicht für Trimethylbenzole; hierbei entstehen aus 1,2,4-Trimethylbenzol das 1,2,3- und das 1,3,5-Isomer im Verhältnis 1,3:1:2,7:1^[201].

Besonders ausgeprägt ist die Formselektivität der Zeolithe bei der Isomerisierung substituierter Phenole. 2,4-Dichlorphenol reagiert bei 400°C an Pentasil-, Mordenit- oder Faujasitzeolithen zu 2,5-Dichlorphenol mit 26% Ausbeute^[204]. Das 2,5-Isomer ist auf konventionellem Wege durch Chlorierung von Phenol nicht zugänglich.

Weiterhin werden mit Zeolithen Isomerisierungen von Heteroarenen, z. B. Alkyl- oder Halogenthiophenen, katalysiert^[211, 453]; 2-Chlorthiophen kann nach Reaktion (5) an Na-ZSM-5 bei 250°C in 3-Chlorthiophen umgewandelt werden; teilweise tritt auch Dechlorierung auf. Auf diese Weise kann das bei der Chlorierung von Thiophen bevor-

zugt gebildete 2-Chlorthiophen in 3-Chlorthiophen überführt werden.



Auch oligocyclische Arene lassen sich mit Zeolithen isomerisieren. 1-Methylnaphthalin wird an H-Na-Y-Zeolith bei 270°C im H₂-Strom mit 40% Ausbeute und 95% Selektivität zu 2-Methylnaphthalin umgesetzt, wobei allerdings ca. 50% der Aktivität innerhalb 10 h verloren gehen^[209]. 2,6-Dimethylnaphthalin wird in Benzollösung an Pentasilzeolithen bei 350°C mit 65% Umsatz in ein Gemisch aus Naphthalin, Methylnaphthalin (6,5%) und Dimethylnaphthalin-Isomeren (42% 1,6- und 1,5-DMN sowie 16% 1,7- und 1,8-DMN) überführt^[210].

Bei einigen dieser Reaktionen sei kritisch angemerkt, daß es sich um reine Äquilibrierungen handelt. Bei den Isomerisierungen werden durchweg Produktgemische erhalten. Ist die Trennung der Isomere gut durchführbar wie im Falle des 2-/3-Chlorthiophens, so lassen sich auch die Verbindungen gewinnen, die zunächst nur in geringen Anteilen gebildet werden. Daneben bietet die Isomerisierung mit Zeolithen anstelle von Lewis-Säuren die üblichen Vorteile eines heterogenen Verfahrens. Im Gegensatz zur Isomerisierung von Xylol hat sich die Isomerisierung funktionalisierter Arene technisch noch nicht realisieren lassen. Hiermit ist jedoch bei ausreichenden Katalysatorstandzeiten zu rechnen.

5. Isomerisierungsreaktionen von Aliphaten

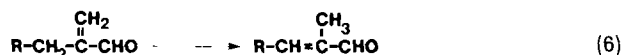
Bei den Isomerisierungen von Aliphaten muß zwischen Skelettlagerungen, bei denen C-C-Einfachbindungen gelöst und gebildet werden, und Doppelbindungsisomerisierungen, bei denen das C-Gerüst erhalten bleibt, aber Wasserstoffverschiebungen auftreten, unterschieden werden. Die Formselektivität der Zeolithe soll einen gezielten Verlauf der Reaktionen bewirken.

5.1. Doppelbindungsisomerisierung bei Olefinen

Beim Steamcracken von Naphtha fällt nach Abtrennung von Butadien und Isobuten eine C₄-Fraktion mit unterschiedlichem 2-Buten-/1-Buten-Gehalt an, der wahlweise in einer Isomerisierungsstufe erhöht werden kann. Durch Einstellung der Acidität des Katalysators und der Temperatur läßt sich die Reaktion zum gewünschten Isomer steuern. Bei 175-200°C werden am aciden Borpentasilzeolith 88% des eingesetzten 1-Buten zu *trans*-/*cis*-2-Buten im Verhältnis 5:3 umgesetzt. Für die Isomerisierung in umgekehrter Richtung eignet sich der Na-Borzeolith; bei 450°C wird *trans*-2-Buten zu 60% in 1-Buten und *cis*-2-Buten im Verhältnis 7:5 umgewandelt^[226-229]. Die Isomerisierung von Buten ist wie die Isomerisierung längerer Olefine an Zeolithen Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen^[212-220, 224, 225].

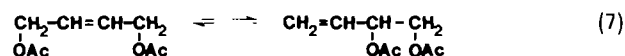
Bei Einsatz von Zeolithen für die Doppelbindungsisomerisierung bei linearen Olefinen mit funktionellen Gruppen ist auch ein Angriff an diesen Gruppen denkbar. Die

Isomerisierung von 2-Alkylacroleinen zu 2-Methyl-2-alkanen nach Reaktion (6) gelingt mit Borzeolith. Dabei wird die Doppelbindung der Methylengruppe in die Hauptkette verschoben, ohne daß Skelettisomerisierung oder Reaktionen an der Aldehydgruppe die Selektivität herabsetzen^[230]. Der Ce-Borzeolith ist ein leistungskräftiger Heterogenkatalysator, der bei 300 °C 82% Selektivität für Tiglinaldehyd [Reaktion (6), R = CH₃] bei 20% Umsatz liefert^[230]; konventionelle Katalysatoren wie S-vergifteter Pd-Trägerkatalysator in Gegenwart von H₂^[231] zeigen den grundsätzlichen Nachteil beträchtlicher Mengen Hydrierprodukt.



R = Alkyl, Aryl, Arylalkyl

Wird das Olefin mit einer Acetoxygruppe funktionalisiert, dann vermögen die Pentasilzeolithe nicht nur die Doppelbindung, sondern auch die funktionelle Gruppe zu verschieben^[233]. Ein Beispiel ist die wechselseitige Allylumlagerung von „Diacetoxybutenen“ nach Reaktion (7). An Bor- und Aluminopentasilzeolithen wird bei 300 °C 2-Butenylendiacetat mit ca. 50% Umsatz in 2-Vinylethylenendiacetat umgewandelt. Die Selektivität beträgt 50–60%. Diese Umwandlung ist reversibel; bei Einsatz des Vinylderivats am Borzeolith bei 200 °C reagieren 25% mit 80% Selektivität zum Butenylenderivat. Derartige Allylumlagerungen werden bislang nur in der Flüssigphase an SeO₂^[234] oder Pt- oder Pd-Halogeniden in Gegenwart von O₂^[235, 236] durchgeführt. Die Verwendung der Pentasilzeolithe in der Gasphase bietet hierzu eine Alternative, wenngleich die dort erzielten Ausbeuten nicht immer erreicht werden.



Eine selektive Doppelbindungsisomerisierung wird nur in beschränktem Maße erreicht, da im allgemeinen Isomerenmische entstehen. Jedoch kann durch Abtrennung und Rückführung der unerwünschten Isomere das Zielprodukt erhalten werden. Die Doppelbindungsisomerisierung von Butenen hat technische Bedeutung für die Herstellung von 1-Buten, das zu l-LDPE (l-Low Density Polyethylene) polymerisiert wird, sowie auch für die Herstellung von Isopren via Hydroformylierung von 2-Buten (vgl. Abschnitt 6.2), wobei Zeolithe eine Alternative zu Ionenaustauscherharzen bieten. Inwieweit sich die Isomerisierung von funktionalisierten Olefinen technisch verwirklichen läßt, kann derzeit nicht abgeschätzt werden.

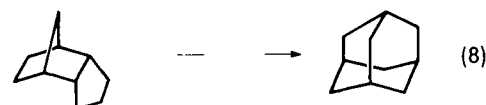
5.2. Skelettumlagerungen bei Paraffinen und Olefinen

Skelettumlagerungsreaktionen spielen bei petrochemischen Crackreaktionen an Zeolithen eine bedeutende Rolle, wobei eine Vielfalt von Produkten erhalten wird. In der Zwischenproduktchemie strebt man jedoch eine gezielte Umlagerung des Kohlenstoffgerüsts an. Skelettisomerisierungen von Alkanen treten an stark sauren Zeolithen unter erstaunlich milden Bedingungen auf. Bei geringen Umsätzen können dabei hohe Selektivitäten erzielt werden. So

wird *n*-Butan bei 200 °C an H-Y- oder La-Y-Zeolith mit 15% Umsatz und ca. 85% Selektivität in Isobutan überführt; als Nebenprodukte treten Propan und Pentane auf^[215]. Beim Isomerisieren langkettiger Alkane an bifunktionellen Katalysatoren entstehen als primäre Produkte Alkane mit nur einer Verzweigung. So isomerisiert *n*-Undecan an Pt/Ce-Y-Zeolith im H₂-Strom bei 275 °C mit Umsätzen bis zu 40% zu einem Gemisch aus Isoundecanen, ohne daß Crackprozesse auftreten^[221]. Derartige Reaktionen können auch zur Charakterisierung formselektiver Zeolithe herangezogen werden^[87].

Weiterhin ist die Isomerisierung linearer Olefine zu verzweigten Olefinen, insbesondere von *n*-Butenen zu Isobuten^[214], von Interesse. Bei 2-Buten verschiebt sich aber auch die Doppelbindung, z. B. an Silicalit bei 300 °C; bei 86% Umsatz beträgt die Isobutenausbeute nur 11%.

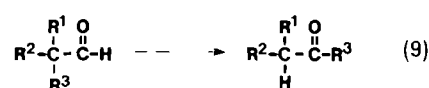
Als weiteres Beispiel sei die komplexe Umlagerung von Tetrahydrodicyclopentadien zu Adamantan nach Reaktion (8) genannt. Bei 250 °C weist ein La-Y-Zeolith mit Pt und Co als Promotoren in Gegenwart von H₂ 41% Selektivität bei 81% Umsatz auf^[222, 223]. Wirtschaftlich interessant ist diese Umlagerung nicht.



Mit Ausnahme der *n*-Buten/Isobuten-Isomerisierung, die allerdings nur mit niedrigen Ausbeuten abläuft, haben die genannten Skelettisomerisierungen keine wirtschaftliche Bedeutung für die Zwischenproduktchemie.

5.3. Skelettumlagerungen bei funktionalisierten Verbindungen

Die Allylumlagerung von „Diacetoxybutenen“ zeigte bereits (Abschnitt 5.2), daß eine Skelettisomerisierung bei Kohlenwasserstoffen mit Carbonylgruppen an Pentasilzeolithen möglich ist, ohne daß die Carbonylfunktionen angegriffen werden. Ein weiteres Beispiel ist die Aldehyd-Keton-Umlagerung nach Reaktion (9). Hierfür eignen sich besonders Pentasilzeolithe^[240]. Beispielsweise reagiert 2-Phenylpropanal bei 400 °C an einem Borzeolith mit 97% Selektivität bei 63% Umsatz zu Phenylacetone. Der Eisenzeolith ist hier, wie bei anderen Reaktionen^[242], aktiver als der Borzeolith; es werden unter gleichen Bedingungen 98% Selektivität bei 95% Umsatz gefunden. Beim Aluminazeolith ZSM-5 findet man bei hohen Umsätzen nur geringe Selektivität^[241]. Wenn Phenyl-, Benzyl- und Methylgruppe konkurrieren, beobachtet man überraschenderweise ausschließlich die Wanderung der Methylgruppe; dies könnte durch die hohe Formselektivität der Pentasilzeolithe begünstigt sein.



R¹–R³ = Alkyl, Aryl, Arylalkyl

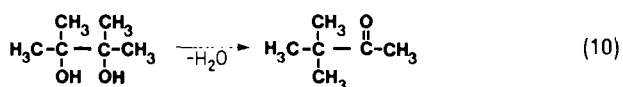
Die Herstellung von Ketonen aus Aldehyden ist wünschenswert, da Aldehyde über die Oxosynthese leicht zu-

gänglich sind. Isomerisierungen dieser Art sind an konventionellen Katalysatoren aus Zinn, Molybdän und Kupfer enthaltenden Mischoxiden^[237], an Ceroxid auf Aluminiumoxid^[238] oder an Al₂O₃ mit 10% ZnF₂^[232] bekannt. Dabei werden bei befriedigenden Umsätzen nur niedrige Selektivitäten erzielt, und die besten Ergebnisse hinsichtlich Selektivität und Standzeit lassen sich nur mit Wasserdampfzusatz erreichen. Man ist deshalb bei der technischen Herstellung von unsymmetrisch substituierten Ketonen in der Regel auf die Kondensation zweier organischer Säuren unter Decarboxylierung angewiesen^[239], wobei der Zwangsangriff von symmetrisch substituierten Ketonen und von Kohlendioxid nachteilig ist. All diese Nachteile können durch Einsatz der Zeolithkatalysatoren vermieden werden, woraus ein hohes Potential für die technische Ausübung resultiert.

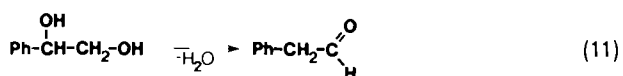
Eine Reaktion, bei der sowohl Wasserstoffverschiebungen als auch eine Methylwanderung auftreten, ist die Umlagerung von 3,5,5-Trimethylcyclohex-2-en-1,4-dion zu Trimethylhydrochinon, die am H-Y-Zeolith bei 450°C im H₂-Strom mit 23% Umsatz und 50% Selektivität erfolgt. Mit amorphen Aluminosilicaten findet man 33% Umsatz und 50% Selektivität^[243]. In diesem Fall ist der herkömmliche Katalysator dem Zeolith überlegen.

5.4. Pinakolon-Umlagerung

Die Dehydratisierung von 1,2-Diolen führt an sauren Katalysatoren zu einer Carbonylverbindung, und nur in wenigen Fällen erhält man konjugierte Diene. Dies gilt für die homogen- wie für die heterogenkatalysierte Verfahrensweise und somit auch für Zeolithe. Werden die Temperaturen auf 400°C und mehr erhöht, so findet man Diene, wie man am Beispiel der Isoprenbildung aus 2-Methylbutanal sieht (vgl. Abschnitt 6.2).



Bei der Pinakolon-Umlagerung nach Reaktion (10) mit Zeolithen des Faujasit- und Pentasiltyps^[744] stabilisiert sich das intermediär gebildete Carbenium-Ion durch Wanderung einer Alkylgruppe. Bei 105°C werden Ausbeuten zwischen 41 und 83% erzielt, wobei der H-Y-Zeolith am besten abschneidet. 1,2-Diole mit einer primären OH-Gruppe lagern nach einer Dehydratisierung zu Aldehyden um. Beispielsweise setzen sich Phenylglycole, die am aromatischen Kern vielfältig substituiert sein können, an Almino- und Borpentasilzeolithen bei 250–300°C nach Reaktion (11) zu Phenylacetaldehyden um. Die Selektivität liegt



zwischen 88 und 96% bei vollständigem Umsatz^[250]. Die Zeolithe sind hierbei den amorphen, teilweise mit Metallen dotierten Aluminosilicaten, mit denen Ausbeuten zwischen 50 und 86% erzielt werden, überlegen^[245]. Ebenso wie Phenylglycol können dessen Ether und Ester mit hohen Ausbeuten (91–96%) isomerisiert werden^[250]. Diese

Reaktionen sind nur von akademischem Interesse und werden wahrscheinlich technisch nicht genutzt werden, da die 1,2-Diole üblicherweise aus den entsprechenden Epoxiden hergestellt werden, die an Zeolithen ebenso zu Aldehyden umlagern (vgl. Abschnitt 5.6).

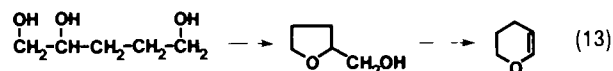
5.5. Wagner-Meerwein-Umlagerung

Sehr eng verwandt mit der Pinakolon-Umlagerung ist die Wagner-Meerwein-Umlagerung (=Retropinakolon-Umlagerung). Die Umsetzung von Dihydro-5-(hydroxymethyl)-2-furanonen führt an Zeolithen und Schichtsilicaten nach Reaktion (12) zu 3,4-Dihydro-2-pyrenen, die



R¹–R³ = Alkyl; R⁴ = OH, OAlkyl

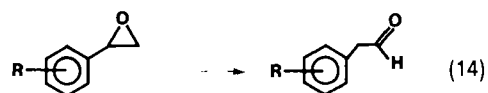
wichtige Zwischenprodukte unter anderem für Insektizide sind^[246]. Auch ist bekannt^[247], daß man 2,3-Dihydro-1H-pyran aus 1,2,5-Pentantriol direkt oder über die Zwischenstufe des Tetrahydrofurfurylalkohols nach Reaktion (13) an Zeolithkatalysatoren erhält. An einem W-Borzeolith wird bei 350°C das Pentantriol vollständig umgesetzt und das Dihdropyran mit ca. 88proz. Selektivität erhalten. Die Vorteile des zeolithischen Katalysators gegenüber Al₂O₃



sind die Durchführung der Dehydratisierung und Wagner-Meerwein-Umlagerung in einem Reaktionsschritt und die hohe Ausbeute, die deutlich über dem mit Al₂O₃ erzielten Wert von 50% liegt^[248].

5.6. Epoxidumlagerung

Für die Öffnung des Epoxidringes zu Aldehyden an aciden Heterogenkatalysatoren wie den Zeolithen in der Flüssig- und Gasphase gelten die gleichen Überlegungen wie für die Pinakolon-Umlagerung (Abschnitt 5.4). Die Reaktion von Styroloxid (Phenylloxiran) oder von alkyl- oder alkoxy-substituierten Styroloxiden führt an Titanzeolithen in Aceton oder Methanol bei 30–100°C zu Phenylacetaldehyden [Reaktion (14)] mit Selektivitäten >90% bei Umsät-



R = Alkyl, Aryl, Arylalkyl, Halogen, Halogenalkyl, Alkoxy, Alkylthio

zen zwischen 90 und 100%^[249]. Die Herstellung von Phenylacetaldehyden mit einer breiten Vielfalt an Substituenten gelingt an Zeolithen auch ohne Verwendung von Lösungsmitteln in der Gasphase, wobei sich insbesondere die

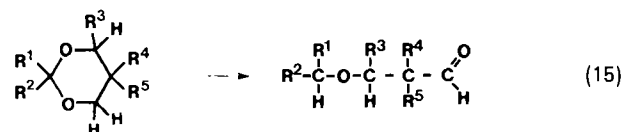
aciden Bor-, Eisen- und Aluminopentasilzeolithe durch hohe Standzeiten und Ausbeuten (>90%) hervortun^[250, 251].

Die Umlagerung von Butylenoxid (Ethyloxiran) wurde auch an Zn-, Cd-, Ag-ionenausgetauschten A-Zeolithen untersucht^[252]; hierbei entstehen jedoch außer dem gewünschten Butyraldehyd (55–72%) noch eine Reihe von Nebenprodukten wie 2-Butanon, *cis*- und *trans*-Crotylalkohol und 3-Buten-1-ol. Für die Umlagerung an X-Zeolith ist es notwendig, durch Alkalidotierung die Anzahl der stark aciden Zentren herabzusetzen, wie das Beispiel der Umlagerung von Propylenoxid zu Aceton und Propionaldehyd zeigt^[253]. Die Bildung des Acetons wird durch die basischen Zentren, die des Propionaldehyds durch die schwach sauren Zentren katalysiert. Zwar katalysieren Zeolithe wie Faujasit die Umlagerung von cyclischen Epoxiden wie 1-Methylcyclopentenoxid^[254] zu 2-Methylcyclopentanon, jedoch treten hierbei noch Methylcyclopentenol und Methylcyclopentadien auf. Im Falle von Cyclododecenoxid^[255] sind Zeolithe den Pd- oder Rh-dotierten Al₂O₃-Katalysatoren unterlegen.

Eine mechanistische Betrachtung der Epoxidumlagerung an Mineralien und SiO₂–Al₂O₃-Oberflächen^[256] beweist, daß die (OH)Si–O–Al-Gruppierung als aktives Zentrum wirkt. Dieses Modell ist auch auf Zeolithe anwendbar. Zeolithe dürften Chancen auf technischen Einsatz für die Isomerisierung von Epoxiden haben, die wohl schon zu den etablierten Synthesewegen für Aldehyde zählt, denn Zeolithe erlauben im Gegensatz zu sauren Homogen- oder anderen sauren Heterogenkatalysatoren selektivere Reaktionsbedingungen.

5.7. Umlagerung cyclischer Acetale

Die Isomerisierung von 1,3-Dioxanen zu 3-Alkoxypropionaldehyden [Reaktion (15)] wurde erstmals an Bimsstein und Kieselgelen gefunden^[257] und auf saure Katalysatoreigenschaften zurückgeführt. Es wurde aber auch gezeigt, daß basische Katalysatoren wie Didymiumoxid auf SiO₂ diese Reaktion katalysieren^[258]. Die Zeolithe als saure



R¹ = R² = R⁴ = R⁵ = H, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Arylalkyl, Alkylaryl, Arylalkenyl, Alkenylaryl, heterocyclischer Rest; R³ = H; Alkyl

Katalysatoren unterstreichen hier einmal mehr, daß sie den konventionellen Katalysatoren überlegen sind^[259]; ihre Formselektivität wirkt sich auf die Ausbeute der langgestreckten Produktmoleküle besonders vorteilhaft aus. Es werden bei 250–400 °C Selektivitäten bis über 90% bei 50–80% Umsatz erzielt.

5.8. Beckmann-Umlagerung

ε-Caprolactam – eines der bedeutendsten Faservorprodukte – wird vorwiegend durch Beckmann-Umlagerung

von Cyclohexanonoxim hergestellt, wobei ein Zwangsanfall von ca. 2.3 t Ammoniumsulfat/t Lactam in der Oximierungs- und Umlagerungsstufe entsteht. Bei heterogenkatalysierter Reaktionsführung an sauren Kontakten würde in der Umlagerungsstufe dieser Nachteil eliminiert.

Die Beckmann-Umlagerung wurde bereits in den sechziger Jahren an H-Y-Zeolith untersucht, wobei als prinzipielle Probleme die unzureichende Selektivität und Standzeit des Katalysators auftraten^[260]. An H-ZSM-5 mit Si/Al-Verhältnis > 1400:1 werden bei 350 °C in Benzollösung bei anfangs quantitativem Umsatz Selektivitäten von maximal 80% erreicht, jedoch verlieren auch diese Kontakte innerhalb von 12 h 50% ihrer Aktivität^[261]. Nebenprodukte der Reaktion sind Hexannitril und Cyclohexanon oder deren ungesättigte Derivate. Der Einfluß des Austauschgrades (H/Alkali) auf Standzeit und Selektivität alkalidotierter Y-Zeolithe zeigt, daß die Umlagerung nur an stark Brønsted-aciden Zentren stattfindet, während Nitrile vorwiegend an den Alkalimetall-Ionen gebildet werden^[262] und die Bildungstendenz in der Reihe Li > Na > K > Cs abnimmt^[263].

Durch die gezielte Belegung der äußeren Oberfläche eines Borpentasilzeoliths mit Na-Ionen kann das Standzeitverhalten zwar verbessert werden^[264], doch ist die Beckmann-Umlagerung von Cyclohexanonoxim mit Zeolithen ebenso wie mit anderen Trägerkatalysatoren und Ionenaustauschern^[265–267] gegenwärtig aufgrund von Standzeit- und Selektivitätsproblemen keine Alternative zum praktisierten Homogenverfahren (>96% Ausbeute).

6. Additions- und Eliminierungsreaktionen

Die säurekatalysierte Addition polarer oder polarisierbarer Verbindungen (z. B. Säuren, Alkohole, Wasser, Halogene) an Olefine ist eine wichtige Grundreaktion. Hier kann der Einsatz von Zeolithen Vorteile bieten; diese beschleunigen aufgrund ihrer Acidität den Primärschritt der Reaktion – die Bildung eines Carbenium-Ions-, und die selektivitätsmindernde Olefinpolymerisation kann zurückgedrängt werden. Die Umkehrreaktion, die Eliminierung, läuft besonders vorteilhaft an Zeolithkatalysatoren ab.

6.1. Hydratisierung und Dehydratisierung

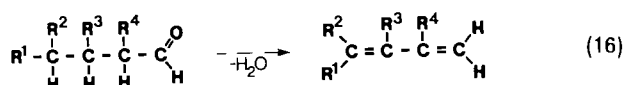
Alkohole werden durch saure katalysierte Hydratisierung von Olefinen hergestellt. Die Katalyse mit H₂SO₄ erfordert den zusätzlichen Schritt der Hydrolyse des gebildeten Schwefelsäureesters; darüber hinaus zeigen saure Heterogen-Kontakte wie WO₃, SiO₂/Al₂O₃ oder Kationenaustauscher oft zu geringe Aktivität. Auch bei Einsatz von Zeolithen muß man geringe Umsätze in Kauf nehmen, um hohe Selektivitäten zu erzielen. Die Umsetzung von C₂- bis C₄-Olefinen mit Wasser an H-ZSM-5^[268, 269], an H-Mordenit oder H-Y-Zeolith^[271], an Offretit, Ferrierit und Erionit^[272] sowie an Pillared Clays^[273] ist bereits beschrieben worden. Die Umsätze bei 100–200 °C und bis zu 200 bar liegen durchweg unter 20% bei Selektivitäten über 97%. Spezielle, mit Cr und Seltenen Erden dotierte Pentasilzeo-

lithe werden bei unwesentlich besseren Ergebnissen verwendet^[274, 275], sind jedoch anfällig für schnelle Desaktivierung durch Verkokung. Wirtschaftlich interessant scheint die Reaktion nur bei einigen cyclischen Alkoholen zu sein, bei denen die Umsätze an den Pentasilzeolithen 20% übersteigen^[270, 276–279].

Mehr Aufmerksamkeit findet die Dehydratisierung von Alkoholen zu Olefinen, die mit deutlich besseren Ausbeuten als die Addition verläuft. An H-ZSM-5 werden 100% Umsatz und >95% Selektivität erzielt^[269, 280–282]. Hierbei führen ein hohes Si/Al-Verhältnis im Zeolith und Wasserzugabe, ebenso der Ersatz von Gerüstaluminium durch Eisen, zu verbesserten Selektivitäten^[281]. Die Dehydratisierung von Cyclohexanol wird als Modellreaktion zur Bestimmung von Zeolithaktivitäten vorgeschlagen^[283]. Neben Alkylalkoholen^[284–289] werden auch aromatische Verbindungen umgesetzt, so z.B. Phenylethanol zu Styrol (bei 220 °C 95% Ausbeute)^[290]. Die Dehydratisierungseigenschaften der Pentasilzeolithe kamen bisher bei den industriell und wissenschaftlich interessanten MTG- und MTO-Prozessen („methanol to gasoline“ bzw. „methanol to olefins“) deutlich zum Ausdruck; aufgrund des breiten Anwendungsgebietes sowie der hohen Ausbeuten und Katalysatorstandzeiten ist zukünftig mit weiteren technischen Verfahren zu rechnen.

6.2. Dehydratisierung von Aldehyden

Die Aldehyd-Keton-Umlagerung an Zeolithen (Abschnitt 5.3) hat ihre Grenzen bei Aldehyden, die neben α - und β - auch γ -Wasserstoffatome haben. Bei derartigen Aldehyden wird die Umlagerung der Alkylgruppe durch die kinetisch bevorzugte Dehydratisierung zu 1,3-Dienen nach Reaktion (16) unterlaufen. Insbesondere bei hohen Temperaturen findet die Enolisierung vor der Alkylwanderung statt, vermutlich weil das Enol über die Allylisomere durch 1,4-Eliminierung von Wasser irreversibel zum Dien weiterreagieren kann.



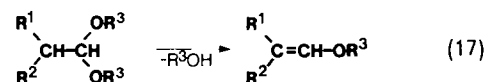
$\text{R}^1 - \text{R}^4 = \text{Alkyl}$

Die Herstellung von Dienen aus Aldehyden durch einfache Dehydratisierung ist wünschenswert, da die Aldehyde über die Oxosynthese leicht zugänglich sind. Dabei werden als Katalysatoren unter anderem Säuren, z.B. Phosphorsäure^[291], oder Borphosphate^[292–294] verwendet. Bei diesen Verfahren ist insbesondere die Wasserdampfverdünnung nachteilig. Diese Nachteile kann man vermeiden, wenn man die katalytische Dehydratisierung an Pentasilzeolithen vornimmt^[295]. Bei 400 °C erhält man am Borzeolith aus 2-Methylbutanol Isopren mit bis zu 95% Selektivität bei 51% Umsatz. Alumino-Zeolithe sind für diese Aldehyddehydratisierung weniger geeignet, denn mit ihnen bilden sich auch Arene. Die Herstellung von Isopren nach diesem Verfahren könnte für die Kautschukindustrie und für Reifenhersteller von wirtschaftlichem Interesse sein.

6.3. Addition und Eliminierung von Alkoholen

Die Direktaddition von Alkoholen an Olefine zur Herstellung insbesondere von gemischt substituierten Ethern ist im Gegensatz zur Hydratisierung in guten Ausbeuten durchführbar. Diese Reaktion ist besonders im Hinblick auf die Herstellung des Klopffestigkeitsverbessers MTBE (Methyl-*tert*-butylether) aus Isobuten und Methanol wirtschaftlich interessant. Die meisten erschienenen Arbeiten beschäftigen sich mit dieser Synthese^[296–299]. Am Borzeolith AMS-1B werden bei ca. 100 °C und 30 bar Ausbeuten von 86% MTBE erzielt^[296], an H-ZSM-5, NU-2, NU-4 und NU-10 Umsätze von ca. 35% mit Selektivitäten >95%^[297, 298]. Höhere Temperaturen verbieten sich wegen der Bildung symmetrisch substituerter Ether (vgl. Abschnitt 9.1). Technisch wird MTBE nach wie vor an sauren Ionenaustauschern hergestellt, da die Zeolithe diesen bezüglich Ausbeute noch unterlegen sind.

Die Herstellung von Olefinen aus Methanol über Dimethylether als Zwischenstufe^[4, 11, 20] und die Umlagerung cyclischer Acetale (vgl. Abschnitt 5.7) weisen bereits auf die Fähigkeit der Zeolithe hin, C–O-Bindungen selektiv zu spalten. Diese Kenntnis wird auch zur Herstellung von Vinylethern aus Acetalen nach Reaktion (17) genutzt^[300, 301].

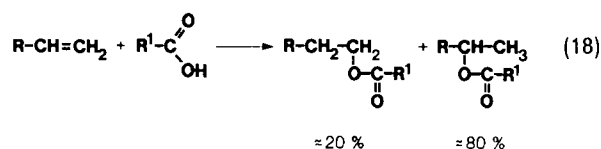


$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}, \text{Alkyl}, \text{Aryl}; \text{R}^3 = \text{Alkyl}$

Hierbei können Ausbeuten bis über 80% im Temperaturbereich von 270–340 °C erzielt werden, wenn die Acidität des Zeoliths durch Alkalidotierung zurückgedrängt oder aufgehoben wird. Vinylether haben große technische Bedeutung sowohl für spezielle Homo- und Copolymerisate als auch als Zwischenprodukte für organische Synthesen wie die Diels-Alder-Reaktion. Sie werden technisch nach *Reppe* aus Acetylen und Alkohol in Flüssigphase produziert. Eine Alternativsynthese an Standorten ohne Acetylenbasis wäre wünschenswert. Der technische Einsatz von Zeolithen ist hierbei erfolgversprechend, da diese den herkömmlichen Katalysatoren (Phosphaten, Sulfaten auf Trägermaterial) in puncto Selektivität und Standzeit überlegen sind.

6.4. Addition und Eliminierung von Säuren

In mehreren Patentschriften wird die Addition von Säuren (meist Essigsäure) an Olefine [Reaktion (18)] beschrieben^[302–304]. Bei 150–200 °C und 25 bar werden an H-ZSM-5 und H-ZSM-12 jedoch nur Umsätze von 30% erzielt. Zudem führt der Einsatz von unsymmetrischen Olefinen zu



Isomerengemischen. So liefern 1-Olefine mit ca. 80% Selektivität die Alkyl- und die 1-Methylalkylester im Verhält-

nis von 1:4^[304]. Hier ermöglichen Schichtsilicate, die mit dreiwertigen Ionen ausgetauscht sind, bessere Ergebnisse als Zeolithe; die Ausbeuten betragen bis zu 90% bezogen auf die Olefine^[305, 306].

Die Dehydrohalogenierung, die technisch besonders im Hinblick auf die Herstellung von Vinylchlorid aus Dichlorethan interessant ist, wird meist thermisch bei 500–600°C durchgeführt. An ZSM-5 oder Silicalit genügen hingegen schon niedrigere Temperaturen für die Dehydrohalogenierung^[307]. Bei 335°C reagieren 1,2-Dichlorethan und 1,1,2-Trichlorethan mit 100 bzw. 50% Umsatz zu Chlor- bzw. Dichlorethan. Nebenprodukt ist Ethen. Analoge Umsetzungen an Offretit/Erionit und Linde L^[308] sind ebenso wie die Reaktion von 1,2-Dichlorethan an La-HFZ-33 zu Vinylchlorid (Umsatz 35%, Selektivität 61%) beschrieben worden^[309]. Standzeitprobleme, hervorgerufen durch Zerstörung des Zeolithgerüsts durch HCl, scheinen jedoch unüberwindbar zu sein, um ein derartiges Verfahren technisch zu realisieren (vgl. Abschnitt 2.5).

6.5. Addition von S-Verbindungen

Sauer katalysierte Umsetzung von Olefinen mit H₂S ergibt Thiole und Sulfide^[310–312]. Nicht dotierte X- und Y-Zeolithe katalysieren die Reaktion verzweigter Olefine zu tertiären Thiolen mit Ausbeuten >85%^[313, 314], geben hingegen bei linearen Olefinen nur Ausbeuten zwischen 30 und 40%^[312]. Hier wird auf RE-Y- und Cd-X-Zeolithe zurückgegriffen, die Umsätze von >99% und Selektivitäten >90% liefern^[310, 311]. Die Reaktionen werden bei 100–250°C und bei erhöhtem Druck (bis 250 bar) durchgeführt. Zeolithe ergeben bessere Ausbeuten und Standzeiten als herkömmliche acide Kontakte.

6.6. Addition von N-Verbindungen

Die Addition von NH₃ oder Aminen an Olefine in Gegenwart von X- und Y-Zeolithen ist bekannt^[315, 316], hat jedoch den Nachteil der schnellen Desaktivierung. RE-Y-Zeolithe^[317, 318] sowie Alumino-, Eisen- und Borzeolithe des Pentasiltyps^[319] liefern hingegen wirtschaftlich akzeptable Ausbeuten und Standzeiten. Bei der Reaktion von Isobuten mit NH₃ werden bei 250–300°C und >100 bar ein Umsatz von ca. 8–15% und eine Selektivität >98% für *tert.*-Butylamin erzielt. Dieses Produkt wurde bisher technisch mehrstufig nach der Ritter-Reaktion aus Isobuten und Blausäure unter Verseifung des entstehenden Formamids gewonnen. Die Vorteile des Zeolith-Einsatzes sind hier evident. Andere Amine wie Ethyl- oder Isopropylamin entstehen in geringerer Ausbeute als *tert.*-Butylamin (Abstufung prim., sek., tert. Carbenium-Ion). Die Direktaddition kann in diesen Fällen mit den konventionellen Herstellungsmethoden nicht konkurrieren.

6.7. Carbonylierungs- und Decarbonylierungsreaktionen

Die Carbonylierung von Methanol ist an Rh- und Ir-dotierten X- und Y-Zeolithen^[320–325] und an H-ZSM-5^[326] beschrieben. Bei Einsatz von H-ZSM-5 bei 200–300°C und 10 bar entstehen Methylacetat und Essigsäure sowie viel Dimethylether; die Umsätze betragen weniger als 2%. Hin-

gegen ermöglichen Co-dotierte Pentasilzeolithe die Bildung von Essigsäure (9%) und Methylacetat (45%) in akzeptablen Ausbeuten^[327] ohne Iodidzusatz, wodurch leidge Korrosionsprobleme vermieden werden. Iodidzusatz verbessert allerdings auch hier die Ausbeuten an Essigsäure. Die Herstellung von Derivaten der 2-Hydroxysäuren in Ausbeuten bis 40% aus Aldehyden, CO und Alkohol oder Säure an diversen Zeolithen wird beschrieben^[328, 329]. Ebenso ist bekannt, daß Edelmetallkatalysatoren verzweigte und unverzweigte Aldehyde decarbonylieren^[330, 331]. In Gegenwart von zeolithischen Katalysatoren werden aufgrund der Formselektivität fast ausschließlich die im Aldehydgemisch enthaltenen unverzweigten Aldehyde zu Olefinen umgesetzt; man erzielt bei Verwendung von *n*-/Isobutyraldehyd-Gemischen *n*-Butyraldehyd-Umsätze von 39–56% und Selektivitäten von 44–73%.

Im gegenwärtigen Stadium kann die Essigsäuresynthese mit Zeolithen trotz umweltfreundlicher Randbedingungen (iodfrei!) nicht mit dem Monsanto-Verfahren konkurrieren, und für die Decarbonylierung der Aldehyde zeichnet sich mit den angegebenen Ausbeuten keine technische Anwendung ab.

6.8. Addition an Epoxide

Die Addition von Wasser an Ethylenoxid oder Cyclohexenoxid liefert am Zeolith H-ZSM-5 bei 25–100°C die entsprechenden Dirole mit Ausbeuten >90%. Die Katalysatorstandzeit ist hierbei wirtschaftlich vertretbar^[332, 333]. Die katalysierte Umsetzung von Epoxiden mit NH₃ oder Aminen liefert Aminoethanole; Ethylenoxid reagiert mit NH₃ bei 110°C an A-Zeolith zu 2-Aminoethanol mit 80% Selektivität bei 82% Umsatz^[334]. Die Ergebnisse mit Faujasitzeolithen und sauren Ionenaustauschern liegen im gleichen Bereich^[335]. Analog sind diverse unsymmetrische Aminoethanole zugänglich^[336]. Die Wirtschaftlichkeit der Verfahrensumstellung auf Zeolithe ist fraglich, da die konventionellen Verfahren sehr hohe Ausbeuten liefern.

7. Reaktionen mit Wasserstoff

Zu den mit Zeolithen katalysierten petrochemischen Großverfahren gehört das Hydrocracken^[4–7]. Derartige bifunktionelle (Hydrierungseigenschaft durch aufgebrauchte Metalle und Acidität durch Zeolithträger), formselektive Hydrierungskatalysatoren werden auch für organische Synthesen eingesetzt.

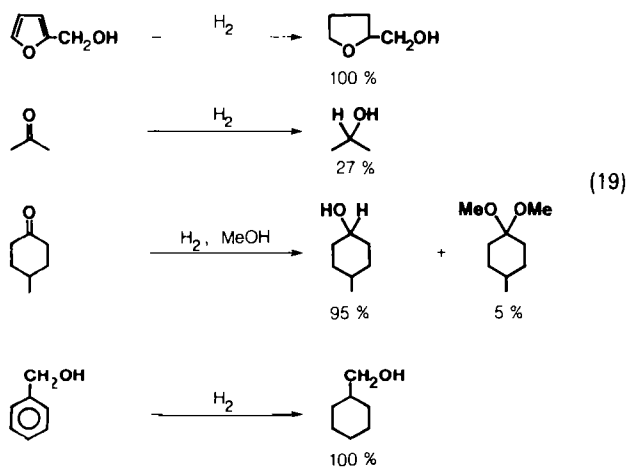
7.1. Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen

Cyclopenten läßt sich im Gemisch mit 4-Methylcyclohexen an den Zeolithen Rh-X oder Rh-ZSM-11 selektiv zu Cyclopentan hydrieren. Kinetische Studien zeigen, daß Cyclopenten an Rh-ZSM-11 47mal schneller als 4-Methylcyclohexen reagiert^[337]. Auch 1-Hexen wird in Gegenwart von 4,4-Dimethyl-1-hexen an Pt/Cs-, Pd/Cs- oder Ni/Cs-ZSM-5 oder β -Zeolith zu Hexan hydriert; aufgrund der Formselektivität von Pd/Cs-ZSM-5 ist der Umsatz an 4,4-Dimethyl-1-hexen kleiner als 1% bei 90% Umsatz von 1-Hexen^[338]. Für die Polyethylenherstellung eingesetztes

Ethylen darf nur geringe Mengen Acetylen enthalten, zu dessen Hydrierung in der Praxis Pd auf γ -Al₂O₃ verwendet wird. Hohe Ansprüche werden dabei an die Unterdrückung der Ethylenhydrierung und -oligomerisierung gestellt. Pd-Zeolithe sind zwar etwas weniger aktiv als die herkömmlichen Katalysatoren, aber insbesondere an Pd-ZSM-5 werden vergleichbare Selektivitäten erhalten^[339, 340].

Aromatische Verbindungen lassen sich teilweise oder vollständig mit Zeolithkatalysatoren hydrieren. Die Hydrierung von Benzol ist praktisch die einzige Quelle für Cyclohexan, das als Ausgangsstoff für ϵ -Caprolactam dient. Diese Hydrierung wird heutzutage vorwiegend mit Nickel-Homogenkatalysatoren durchgeführt. Aktivitätsvergleiche zwischen zeolithischen und nichtzeolithischen Katalysatoren bei der Hydrierung von Arenen liegen bereits vor^[341–345]. Mit edelmetalldotierten Zeolithen wird eine Abnahme der katalytischen Aktivität in der Reihe Pt > Rh > Ru > Ir gefunden, die von der an SiO₂-Trägern festgestellten Aktivitätsfolge (Rh > Ru > Pt > Ir) abweicht^[343]. Die partielle Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen an Ru-Zeolithen ist bei 100–200 °C und 10–100 bar H₂ gelungen^[346]. Aus der Patentschrift geht jedoch nicht hervor, ob Umsatz und Selektivität an die mit amorphen Trägern erzielten Werte heranreichen (Ru/SiO₂; 175 °C, 50 bar H₂; 57% Umsatz, 56% Selektivität für Cyclohexen).

Vollständige Hydrierungen von Furfurylalkohol, Aceton, 4-Methylcyclohexanon und Benzylalkohol werden an 5% Ru auf LZY52-Zeolith in Methanol gemäß Reaktion (19) beschrieben^[347]. Bei 45–55 °C werden Ausbeuten bis zu 100% erzielt.



C₂- bis C₅-Alkane lassen sich mit und ohne Sauerstoff an metalldotierten Zeolithen zu Monoolefinen dehydrieren^[348–357]. Propan beispielsweise wird an Pt/Mg- oder Pt/Mn-ZSM-5 unter nichtoxidierenden Bedingungen zu Propylen dehydriert; bei 550 °C werden 23% Umsatz und 87% Propylen-Selektivität erreicht^[349]. Auch Ga-Theta-1-Zeolith wird für die Dehydrierung von C₂- bis C₅-Alkanen verwendet. Bei 600 °C wird Butan zu 50% umgesetzt, die Buten-Selektivität beträgt aber nur 34%, die Gesamtolefin-Selektivität 63%; daneben entstehen Crack- und Skelettisomerisierungsprodukte^[358]. Ein V-, Sn-, P- und alkalihaltiger Zeolith eignet sich zur oxidativen Dehydrierung von C₄- bis C₈-Monoolefinen zu konjugierten Dienen,

z. B. von 1-Buten zu 1,3-Butadien; bei 400 °C werden 61% Umsatz und 91% Selektivität gefunden^[254].

Das durch Cyclodimerisation von Butadien (vgl. Abschnitt 10) zugängliche Vinylcyclohexen kann bei 210 °C z. B. an Pd-3A-Zeolith mit 99% Umsatz und 99% Selektivität oxidativ zu Ethylbenzol dehydriert werden^[360], dessen weitere Dehydrierung zu Styrol an Na-dotierten eng- und weitporigen Zeolithen im O₂-Strom gelingt^[359]. Mit hoher Selektivität verläuft auch die Dehydrierung von (+)-Limonen zu *p*-Cymol bei 200 °C an einem Pd/Ce-Borpentasilzeolith (Umsatz 100%, Selektivität 84%); hierbei reorientieren sich die Doppelbindungen zu einem aromatischen System^[365]. Für die Dehydroisomerisierung von *n*-Butan zu Isobuten in bifunktionaler Katalyse werden edelmetalldotierte Bor-^[361, 362] oder Galliumpentasilzeolithe bei 500–700 °C eingesetzt^[363]. Es entstehen Gemische aus *n*-Butenen, Isobuten, Butadien und Isobutan. An einem Pt-Borzeolith betrug der maximale Isobuten-Anteil ca. 27% bei 85% Umsatz^[364].

Obleich die Hydrierung an zeolithischen Katalysatoren bisher nicht in allen Fällen (z. B. Hydrierung von Benzol) mit sehr hohen Ausbeuten abläuft, ist im allgemeinen damit zu rechnen, daß Hydrierungskatalysatoren auf Basis formselektiver Trägermaterialien wie den Zeolithen für die Synthese von Zwischenprodukten und Feinchemikalien wachsende Bedeutung erlangen. Für Dehydrierungsreaktionen an zeolithischen Katalysatoren läßt sich allerdings nur ein eingeschränkter technischer Einsatz voraussehen, denn diese Reaktionen führen oft zu einem breiten Produktspektrum.

7.2. Dehydrocyclisierung

Mit dem Ziel einer besseren Ausnutzung der Rohstoffquellen Erdgas und Erdöl werden Cyclisierungen niederer Alkane und Olefine zu aromatischen Kohlenwasserstoffen untersucht. Die Reaktion von Methan zu Arenen ist aus thermodynamischen Gründen nicht möglich, und unter oxidierenden Bedingungen (O₂, N₂O) überwiegt stets die Totaloxidation zu CO₂^[366–369]. Die Dehydrocyclisierung von Ethan verläuft hingegen unter nicht oxidierenden Bedingungen bei 570–620 °C an Zn/Cu- oder Ga-ZSM-5 mit 35% Umsatz und 60% Selektivität, wobei der Benzolanteil im Arengemisch ca. 65% beträgt^[369–371]. Mit höheren Ausbeuten läßt sich Propan aromatisieren; bei 550 °C werden 83% Umsatz und 60% Selektivität erzielt^[372, 373]. Noch höhere Ausbeuten an Arenen können beim Einsatz von Olefinen erreicht werden; Propen an Ga-ZSM-5 liefert 81% aromatische Produkte mit den Hauptbestandteilen Toluol und Xylol^[374]. Bei veränderter Rohstoffsituation und steigendem Arenbedarf können diese Reaktionen wirtschaftlich interessant werden und neue Arenquellen erschließen.

7.3. Hydroformylierung

Großes Interesse finden die Untersuchungen von immobilisierten Carbonylübergangsmetallverbindungen für Hydroformylierungsreaktionen^[375]. Die klassische Hydroformylierung von Olefinen an Carbonylcobalt- oder -rhodiumverbindungen führt zu Gemischen aus linearen und verzweigten Aldehyden. Ein Ziel der Verwendung zeolithge-

bundener Hydroformylierungskatalysatoren ist es, aufgrund der Formselektivität das Verhältnis dieser Aldehyde in Richtung linearer Isomere zu verschieben^[376-380]. Bei der Umsetzung von Ethylen (200°C, 100 bar, C₂H₄/CO/H₂ = 1.5:2.1:2.5) wird an einem Ru-X-Zeolith ein fast vollständiger Umsatz und die Bildung von ca. 12% Propionaldehyd, 36% 1-Propanol und 12% 2-Methylbutyraldehyd festgestellt, ein Teil des Rutheniums wird als Carbonylkomplex ausgetragen und der gebrauchte Katalysator enthält nichtextrahierbare Carbonylrutheniumverbindungen. In einem weiteren Hydroformylierungszyklus unterbleibt der Ru-Austrag nahezu^[376]. Die Hydroformylierung an Rh-Zeolithen bei Atmosphärendruck^[381-389] bringt bei minimalen Umsätzen Verhältnisse von linearen zu verzweigten Aldehyden, die die mit Homogenkatalysatoren erzielten Werte nicht übersteigen.

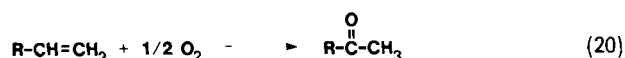
Prinzipielle Probleme bei der Hydroformylierung an Zeolithkatalysatoren sind das Auftreten sauer katalysierter Nebenreaktionen (Oligomerisierung, Aldolkondensation) und der Austrag der aktiven Übergangsmetallkomponente. Eine technische Realisierung scheint daher vorerst nicht möglich.

8. Oxidationsreaktionen

Zeolithe übernehmen bei Oxidationsreaktionen – wie auch bei den Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen – die Aufgabe des Trägermaterials für Aktivkomponenten und beeinflussen aufgrund ihrer Formselektivität das Produktspektrum.

8.1. Oxidationsreaktionen mit Sauerstoff

Die Oxidation von niederen Olefinen zu Carbonylverbindungen gelingt in der Gasphase gemäß Reaktion (20) an Pd/Cu-Y-Zeolithen. Um hohe Selektivität und Katalysatorstandzeit zu gewährleisten, ist Wasserzusatz unentbehrlich. Mit zunehmender Kettenlänge sinkt die Oxidationsgeschwindigkeit, wie man es von der homogenkatalysierten Reaktion an Pd- und Cu-Salzen kennt^[390, 391]. Bei der oxidativen Acetoxylierung von Propylen zu Allylacetat sind Pd/Cu-Erionit (ca. 92% Selektivität bei 71% Ausbeute) und Pd/Cu-Mordenit (ca. 71% Selektivität bei 29% Ausbeute) dem Pd/Cu-Faujasit (ca. 40% Selektivität bei 30% Ausbeute) überlegen. Aktivität und Selektivität hängen hierbei allerdings davon ab, welches Alkalimetall-Ion vor dem Austausch mit Pd und Cu im Zeolith vorhanden war^[392, 393].



Die selektive partielle Oxidation von C₄- bis C₁₀-Kohlenwasserstoffen zu Maleinsäureanhydrid bietet eine wirtschaftlich interessante Alternative zu den konventionellen Herstellungsverfahren über Oxidation von Benzol, 2-Buten oder Crotonaldehyd. An Zeolithen, die mit V, P und wahlweise mit Zn dotiert sind, wird aus *n*-Butan bei 525°C Maleinsäureanhydrid mit 80% Selektivität bei 17% Umsatz erhalten^[395].

Monochlorierte gesättigte Kohlenwasserstoffe lassen sich an Cu-Pentasilzeolith bei 225–325°C zu dihalogenierten Verbindungen halogenieren^[394]. Chlorethan wird zu 60% umgesetzt, und das Reaktionsgemisch besteht aus 43 Vol.-% 1,2-Dichlorethan, 40 Vol.-% Chlorethan und 16 Vol.-% Ethen. Höher halogenierte Ethane werden wegen der Formselektivität nicht beobachtet. Auch läßt sich die Reaktion bei niedrigeren Temperaturen als die Verfahren mit konventionellen Katalysatoren ausführen, wodurch die Bildung von Vinylchlorid und damit auftretende Trennprobleme vermieden werden. Die irreversible Schädigung des Zeoliths durch HCl stellt aber die technische Anwendung in Frage.

1987 erschien eine umfassende Übersicht über Oxidationsreaktionen, die auch oxidative Dehydrierungsreaktionen an Zeolithen einschließt^[396].

8.2. Oxidationsreaktionen mit Peroxiden

Mit der Entdeckung des Titanzeoliths TS-1 wurden in den letzten Jahren bemerkenswerte Fortschritte bei Oxidationsreaktionen mit H₂O₂ erzielt^[397, 398]. Die Epoxidierung von Olefinen und Diolefinen^[399, 402] mit H₂O₂ erfolgt in flüssiger Phase (in Methanol oder Aceton) zwischen 0 und 80°C an TS-1 mit Selektivitäten von 75–96% (bezogen auf Olefin), wobei der H₂O₂-Umsatz meist vollständig ist. Als Nebenprodukt tritt vornehmlich ein Glycolmonomethylether (in Methanol) oder ein Glycolketal (in Aceton) auf. Ein großer Vorteil von TS-1 gegenüber den konventionellen Oxidationskatalysatoren wie OsO₄ und V₂O₅^[400] ist, daß man verdünnte wäßrige Peroxidlösung in nahezu stöchiometrischen Verhältnissen einsetzen kann. Besonders interessant ist diese Reaktion für die Herstellung von Propylenoxid mit 98% Selektivität bei 15°C in Methanol. Die Nebenreaktion zum Glycolmonomethylether kann man auch zur Hauptreaktion machen, wenn oberhalb 100°C gearbeitet wird [Reaktion (21), R = CH₃]^[401].



R = R¹ = H, Alkyl, Aryl, Alkylaryl, Cycloalkyl, Alkylcycloalkyl

TS-1 ermöglicht die direkte Hydroxylierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit H₂O₂^[403]; aus Phenol entsteht in acetonischer Lösung Hydrochinon mit 92% Selektivität bezogen auf Phenol und 80% Selektivität bezogen auf H₂O₂ bei 100% H₂O₂-Umsatz. Dieser Prozeß wird in Italien bereits großtechnisch ausgeübt. Weitere Anwendungsbeispiele sind die Hydroxylierungen von Toluol, Ethylbenzol, Anisol und Kresol. Die Tendenz zur bevorzugten Bildung des *p*-Isomers und die Minimierung unerwünschter Nebenreaktionen zu oligocyclischen Arenen deuten auf die Formselektivität des Titanzeoliths hin. Die Hydroxylierung von Phenol gelingt auch in Gegenwart der Aluminazeolithe H-ZSM-5 und H-ZSM-11, die mit Münzmetallen oder Fe, Co und Ni oder deren Homologen dotiert sind, mit 99% Selektivität für Hydrochinon^[404].

Die Ausweitung dieses Reaktionsprinzips auf primäre und sekundäre Alkohole eröffnet neue Wege zur Herstellung von Aldehyden und Ketonen^[405]. Beispielsweise wer-

den an TS-1 bei 70–90°C mit H₂O₂ Benzylalkohol zu Benzaldehyd und Cyclohexanol zu Cyclohexanon mit Ausbeuten von ca. 90% (bezogen auf H₂O₂) oxidiert. In diesem Zusammenhang sei auch auf die Umwandlung von Hydroperoxiden hingewiesen. Cyclohexylhydroperoxid reagiert an Co-4Å-Zeolith bei 30–160°C zu Cyclohexanol und Cyclohexanon mit >95% Selektivität bei 100% Umsatz^[406]. Hingegen liefert Co auf Graphit nur 82% Selektivität bei 94% Peroxidumsatz. Die Zersetzung von Cumolhydroperoxid zu Phenol (96% Selektivität) und Aceton gelingt an einem gemischten Alumino-Borzeolith bei 40–60°C^[407].

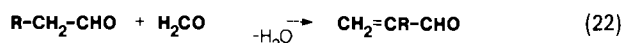
Diese Beispiele rechtfertigen die Voraussage, daß in Zukunft mit einem breiteren Anwendungsbereich der Zeolithe, insbesondere der Titanzeolithe, für Oxidationsreaktionen zu rechnen ist. Ein heterogenkatalysiertes Propylenoxid-Verfahren an TS-1 ist eine wirtschaftlich interessante, umweltfreundliche Alternative zum Chlorhydrinweg.

9. Kondensationsreaktionen

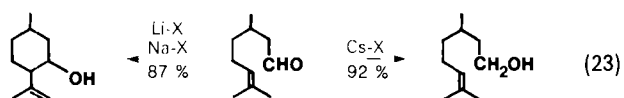
Kondensationsreaktionen werden sauer oder basisch katalysiert. Hier ist ein geeignetes Anwendungsgebiet für Zeolithe, da ihre Acidität gut zu steuern ist; d. h. sie können unter Erhaltung der Formselektivität basisch dotiert werden, um die Katalysatoreigenschaft an die gewünschte Reaktion anzupassen.

9.1. Aldolkondensationen

Eine klassische Dehydratisierungsreaktion an Carbonylverbindungen ist die basisch oder sauer katalysierte Aldolkondensation. Aceton reagiert an sauren Aluminozeolithen zu Mesityloxid, Isobuten, Phoronen, Mesitylen und Alkylphenolen^[408–412]. In einer detaillierten Untersuchung^[411] wird gezeigt, daß ein mit Eisenoxid verunreinigter ZSM-5-Zeolith Aceton selektiv zu 2,4-Dimethylphenol umsetzt. Die Herstellung von α , β -ungesättigten Aldehyden aus Formaldehyd und einem anderen Aldehyd nach Reaktion (22) gelingt in hoher Selektivität am Borzeolith H-AMS-



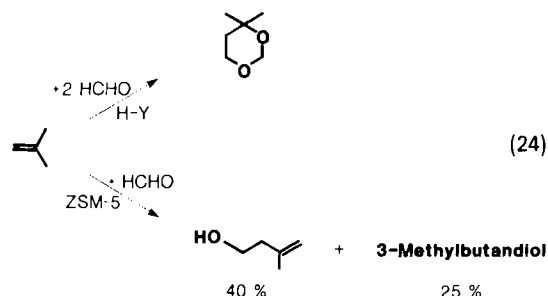
1B^[413]. Beispielsweise wird bei 300°C ein Gemisch aus Propanal und Formaldehyd (Molverhältnis 1:1) in Methacrolein mit 98% Selektivität bei 58% Propanalumsatz umgewandelt. In einer Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion läßt sich Citronellal mit Isopropylalkohol an alkalischen X-Zeolithen bei 150°C je nach Metalldotierung zu Isopulegol oder zu Citronellol umsetzen [Reaktion (23)]^[414].



Mehrfach untersucht wurden Aldolkondensationen unter hydrierenden Bedingungen. So wird Butyraldehyd an Pd/Pt-X-Zeolithen mit H₂ bei 100–200°C zu 2-Ethylhexanal und 2-Ethylhexanol umgesetzt (80% Umsatz, > 70% Selektivität)^[415–417]. Hier treten Dehydratation und Hydrie-

rung in einem Schritt ein. Auch liefern Ketone mit H₂ hydrierte gesättigte Verbindungen^[418–419]; Aceton reagiert mit H₂ bei 180°C an Pd-ZSM-5 zu Methylisobutylketon mit 98% Selektivität und an Pd-Y nur mit ca. 30% Selektivität^[418], wobei der Umsatz in beiden Fällen 30% beträgt. Eine kinetische Studie^[419] kommt zum Schluß, daß die Kondensation von Aceton an Zeolithen über an der Oberfläche gebundene Intermediate verläuft, während bei höheren Ketonen die intermolekulare Dehydratisierung ohne merklichen Zeolitheinfluß vorherrscht.

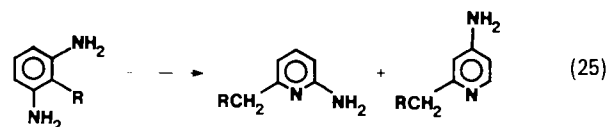
Die Umsetzung von Olefinen mit Formaldehyd, z. B. zur Synthese von Isopren aus Isobuten, ist bekannt^[420]. An großporigen Zeolithen entsteht nach Reaktion (24) 4,4-Di-



methyl-1,3-dioxan, das in zweiter Stufe zu Isopren umgesetzt wird^[421, 422]. Im Gegensatz dazu liefert die Reaktion an ZSM-5 oder ZSM-11 (70°C, 10 bar) 3-Methyl-3-buten-1-ol (40%) und eine Mischung von 3-Methylbutandiol (25%) bei 50% Umsatz^[423]. Dies spiegelt die Formselektivität der Zeolithe wider. Die Umsetzung von Methylacetat oder Acetanhydrid mit Formaldehyd an ZSM-5 zu Methylacrylat (50% Ausbeute) und Acrylsäure (9% Ausbeute) bietet eine mögliche Alternative zur bestehenden großtechnischen Herstellungsweise^[424]. Im Hinblick auf die technische Bedeutung wird an beiden Verfahren verstärkt gearbeitet, da die Ausbeuten derzeit noch nicht befriedigend sind.

9.2. Synthese aromatischer N-Heterocyclen

Klassische Kondensationsverfahren kleiner Moleküle zum Aufbau von N-Heterocyclen sind den Reaktionen an Zeolithen deutlich überlegen, insbesondere bei kompliziert substituierten Verbindungen^[425–428]; so reagiert Acetaldehyd mit NH₃ zu Picolin an H-ZSM-5, Cd-H-ZSM-5^[425] und Cd-Y^[426] bei 300–400°C mit Ausbeuten von 20 bis 60% relativ unspezifisch. Acetaldehyd, Formaldehyd und NH₃ ergeben an Zeolithen bei 450°C ein Gemisch aus Pyridin und β -Picolin (Molverhältnis 2:1, 83% Ausbeute)^[427].



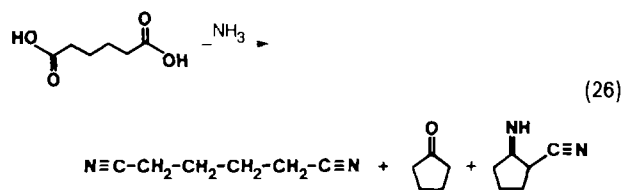
Eine interessante Alternative zu den obengenannten Reaktionen bildet die Picolinsynthese durch Umlagerung von aminierten Arenen. So läßt sich Anilin mit NH₃ bei 500°C und erhöhtem Druck an H-ZSM-5 in β -Picolin umwandeln (52% Selektivität, 13% Umsatz)^[429]. 1,3-Diaminoarene erge-

ben an ZSM-5 bei 350–400°C gemäß Reaktion (25) eine Mischung aus 2- und 4-Aminopyridinen (98% Selektivität, 40% Umsatz, R=H, CH₃)^[430]. Diese Verbindungen waren bisher nur durch Umsetzung von Natriumamid mit Pyridinen in guten Ausbeuten zugänglich.

9.3. Synthese von Isocyanaten und Nitrilen

Aromatische Isocyanate lassen sich aus (Nitromethyl)arenen^[434] und Nitrile aus Amiden (ZSM-5, 400°C, 85% Ausbeute) oder aus Formaldehyd und Alkoholen mit Aminen herstellen^[435, 436].

Die Herstellung aliphatischer Dinitrile wie Adipodinitril aus Dicarbonsäuren und Ammoniak wird in der Gasphase großtechnisch in Wirbel- und Festbettverfahren ausgeführt. An konventionellen Katalysatoren^[431, 432] wird die Selektivität dabei nach Reaktion (26) durch Cyclisierung zu Cyclopentanon und 2-Iminocyclopentanonitril vermindert. Derartige Nebenreaktionen werden zurückgedrängt, wenn z. B. ein Borzeolith, der mit 5.6 Gew.-% Na und 7.6 Gew.-% P beladen ist, eingesetzt wird^[433]. Wie der Vergleich mit einem Katalysator auf SiO₂-Basis zeigt, wird



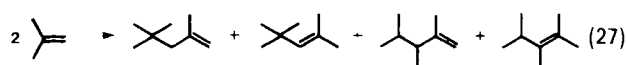
der Gehalt an cyclischen Verbindungen von 6.7 auf 1.4% gesenkt, wodurch sich die Selektivität zu Adipodinitril von 83 auf 94% erhöht. Hierfür ist offensichtlich die „transition state selectivity“ des Zeoliths maßgeblich, die die Cyclisierung nicht zulässt. Dieses Beispiel zeigt erneut den Synergismus von Dehydratisierungseigenschaft und Formselektivität der Pentasilzeolithe. Die Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens wird durch die Zeolithkatalysatoren deutlich erhöht.

9.4. O-/N-Austausch in cyclischen Verbindungen

Die Umsetzung von Lactonen und cyclischen Ethern mit Ammoniak führt, wie von anderen sauren Heterogenkatalysatoren bekannt, auch an Zeolithkatalysatoren zu Lactamen bzw. cyclischen Aminen^[437–441]. Tetrahydrofuran wird bei 350°C am H-L-Zeolith mit 91% Selektivität in Pyrrolidin überführt, am H-Y-Zeolith nur mit 82% Selektivität. Für die Herstellung von Piperidin aus Tetrahydropyran ist der H-L-Zeolith nicht gut geeignet^[437]. Erst die Desaluminierung dieses Zeoliths verbessert die katalytische Aktivität und die Selektivität für die Ringumwandlung^[439]; der H-L-Zeolith (Si/Al=3.2:1) liefert bei 460°C 24% Umsatz und 58% Piperidin-Selektivität, der desaluminierte Kontakt (Si:Al=6.0:1) hingegen 25% Umsatz und 80% Piperidin-Selektivität. Butyrolacton wird am Cu-Y-Zeolith bei 230–260°C mit 80–90% Selektivität zu 2-Pyrrolidon umgesetzt^[440, 441]. Die Zeolithe bieten für den N/O-Austausch in Heterocyclen eine interessante Alternative zu herkömmlichen sauren, nicht formselektiven Katalysatoren.

10. Oligomerisierungsreaktionen

Als Oligomerisierungen sollen hier nur solche Reaktionen beschrieben werden, die zu offenkettigen und cyclischen aliphatischen Kohlenwasserstoffen führen (vgl. auch Abschnitt 7.3). Aus Olefinen entstehen an Zeolithen im allgemeinen Gemische von Di-, Tri- und Tetrameren. Die Ablagerung höherer Oligomere hingegen kann zur Verkokung und Desaktivierung des Katalysators führen. Isobuten kann an Bi- oder Pb-Pentasilzeolithen bei 100–150°C mit bis zu 88% Selektivität zu Trimethylpenten-Isomeren gemäß Reaktion (27) dimerisiert werden, wobei auch Methylwanderungen auftreten^[443]. Ni- oder Ni/Zn-ZSM-5 oder ZSM-11 eignen sich zur Oligomerisierung von C₂- bis C₂₀-Olefinen; mit Propylen wird bei ca. 60°C 71% Dimerenselektivität bei nahezu quantitativem Umsatz erzielt^[442, 445]. Durch ein zweistufiges Verfahren können C₃- und C₄-Olefine an Ni-ZSM-5 mit einer Selektivität über 60% bei 120–230°C tetramerisiert werden^[444].



Die gezielte Oligomerisierung niederer Olefine zu terminalen C₈- bis C₁₂-Monoolefinen ist von Interesse, da sich durch anschließende Hydroformylierung zu Aldehyden und deren Weiterreaktion zu Alkoholen Zwischenprodukte herstellen lassen, die in der Tensid- und Schmiermittelsynthese Verwendung finden. Technisch werden derartige Oligomerisierungen^[15] schon ausgeübt.

11. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegenden Ausführungen sollen die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten zeolithischer Katalysatoren demonstrieren, die Chancen, die sich mit diesen formselektiven, aciden Kontakten bieten, verdeutlichen und die zukünftige Bedeutung solcher Katalysatorsysteme unterstreichen. Zahlreiche wirtschaftlich interessante organische Reaktionen, die sich bislang technisch nicht haben durchsetzen können, weil die hierfür eingesetzten Katalysatoren nicht ausreichend aktiv, selektiv und/oder standfest waren, können nunmehr erfolgreich in die Technik eingeführt werden. Die Umstellung von homogenkatalysierten auf heterogenkatalysierte Verfahren wird erleichtert. Eine solche Umstellung kann erforderlich werden, wenn umwelt- und verfahrenstechnische Probleme bei der Abtrennung, Aufarbeitung oder eventuellen Rückführung des Homogenkatalysators auftreten. Bestehende Verfahren können durch einfachen Ersatz des konventionellen Heterogenkatalysators verbessert werden.

Weiterhin weisen vereinzelte Veröffentlichungen schon auf die Bedeutung von Zeolithkatalysatoren in der Stereochemie^[446, 447] und von Zeolithen als Trägermaterial für Enzyme und Mikroorganismen in der Biotechnologie^[448] hin. Hier öffnet sich ein weites Betätigungsfeld.

Neuentwicklungen auf dem Gebiet von Phosphaten mit Zeolithstruktur^[449–452], von künstlich aufgeweiteten Tonmineralien („Pillared Clays“)^[453], von modifizierten Kohlenstoff-Molekularsieben^[124] oder von gewissen kristallinen Cyanometallaten^[454] bieten Möglichkeiten, katalytische Ei-

genschaften mit formselektivem Verhalten zu verbinden. Die Festkörperchemie wird demnach Materialien bereitstellen, die der formselektiven Katalyse neue Impulse geben können, um somit auf dem Weg der Annäherung an die Enzymkatalyse, der subtilsten Art der formselektiven Katalyse, weiter voranzuschreiten.

Im Bestreben, der Natur hierbei über die Schulter zu schauen und zu lernen, wird uns die Zukunft noch Überraschungen und ein tieferes Verständnis für formselektive Katalyse bringen. Auch wenn wir die Perfektion unserer Lehrmeisterin nie ganz erreichen werden, so tun sich dennoch neue Horizonte auf.

Die Autoren sind Herrn Dr. H. Lerner, BASF, zu Dank verpflichtet für die hilfreiche Unterstützung bei der Literatursichtung und der Diskussion zum Erstellen des Kapitels 2.

Eingegangen am 19. August 1987 [A654]

- [1] P. B. Weisz, V. J. Frilette, R. W. Maatman, E. B. Mower, *J. Catal.* **1** (1962) 307.
- [2] C. J. Plank, E. J. Rosinski, M. P. Howthorne, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **3** (1964) 165.
- [3] B. P. Venuto, E. T. Habib, Jr.: *Chemical Industries, Vol. 1*, Marcel Dekker, New York 1979.
- [4] W. Hölderich, E. Gallei, *Chem.-Ing.-Tech.* **56** (1984) 908.
- [5] A. P. Bolton, *ACS Monogr.* **171** (1976) 714.
- [6] E. Gallei, *Chem.-Ing.-Tech.* **52** (1980) 99.
- [7] K. Hedden, J. Weitkamp, *Chem.-Ing.-Tech.* **55** (1983) 907.
- [8] R. J. Argauer, G. R. Landolt, *US-Pat.* 3 702 886 (14. Apr. 1967), Mobil Oil Corp.
- [9] T. E. Whyte, Jr., R. A. Dalls, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **24** (1982) 567.
- [10] G. T. Kokotailo, W. M. Meier, *Spec. Publ. Chem. Soc.* **33** (1980) 133.
- [11] P. B. Weisz, *Pure Appl. Chem.* **52** (1980) 2091.
- [12] N. Y. Chen, W. E. Garwood, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **28** (1986) 185.
- [13] N. Y. Chen, J. Maziuk, A. B. Schwartz, P. B. Weisz, *Oil-Gas J.* **66** (1968) 154.
- [14] N. Y. Chen, *US-Pat.* 3 729 409 (4. Nov. 1971), Mobil Oil Corp.
- [15] W. E. Garwood, *ACS Symp. Ser.* **218** (1983) 383.
- [16] K. W. Smith, W. C. Starr, N. Y. Chen, *Oil Gas J.* **78** (1980) 75.
- [17] N. Y. Chen, R. L. Gorring, H. R. Ireland, T. R. Stein, *Oil Gas J.* **75** (1977) 165.
- [18] S. C. Meisel, J. P. McCullough, C. J. Lechthaler, P. B. Weisz, *CIEM-TECH* **6** (1976) 86.
- [19] A. W. Chester, F. C. Yung, *US-Pat.* 4 350 835 (21. Sept. 1982), Mobil Oil Corp.
- [20] W. J. Ball, D. G. Stewart, *US-Pat.* 4 376 104 (6. Aug. 1980), BP Co. Ltd.
- [21] W. O. Haag in D. H. Olson, A. Bisio (Hrsg.): *Proceedings of the 6th International Zeolite Conference, Reno, NV (USA) 1983*, Butterworth, Guildford 1984, S. 466.
- [22] W. Hölderich, H. Eichhorn, R. Lehnert, L. Marosi, W. D. Mroß, R. Reinke, W. Ruppel, H. Schlimper in [21], S. 545.
- [23] F. G. Dwyer, P. J. Lewis, F. M. Schneider, *Chem. Eng. (N.Y.)* **83** (1976) 90.
- [24] F. G. Dwyer: "Catalysis of Organic Reactions" in W. R. Moser (Hrsg.): *Chemical Industries, Vol. 5*, Marcel Dekker, New York 1981, S. 39.
- [25] W. O. Haag, F. G. Dwyer, *Am. Inst. Chem. Eng., 8th Meeting*, Boston, MA (USA) 1979.
- [26] J. Weitkamp, S. Ernst, P. A. Jacobs, H. G. Karge, *Erdöl-Kohle-Erdgas-Petrochem.* **39** (1986) 13.
- [27] W. W. Keady, C. Chu, L. B. Young, S. A. Butter, *J. Catal.* **69** (1981) 392.
- [28] D. G. Parker, *Appl. Cat.* **9** (1984) 53.
- [29] a) W. Hölderich in Y. Murakami, A. Iijima, J. W. Ward (Hrsg.): *Proceedings of the 7th International Zeolite Conference, Tokyo 1986*, Kodansha-Elsevier, Tokyo 1986, S. 827; b) *Pure Appl. Chem.* **58** (1986) 1383.
- [30] R. Gramlich, W. M. Meier, *J. Solid State Chem.* **44** (1982) 41.
- [31] L. Puppe, *Chem. Unserer Zeit* **20** (1986) 117.
- [32] D. W. Breck: *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York 1974.
- [33] R. M. Barrer: *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press, London 1978.
- [34] J. A. Rabo, *ACS Monogr.* **171** (1976) 332.
- [35] F. Schwochow, L. Puppe, *Angew. Chem.* **87** (1975) 659; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 620.
- [36] E. G. Derouane: *Diffusional Limitations and Shape Selective Catalysis in Zeolites*, Academic Press, New York 1982, S. 101.
- [37] G. T. Kokotailo, W. M. Meier, *Spec. Publ. Chem. Soc.* **33** (1980) 133.
- [38] Z. Gabelica, E. G. Derouane, N. Blom, *Appl. Catal.* **5** (1983) 109, 227.
- [39] E. M. Flanigen, *Adv. Chem. Ser.* **121** (1973) 119.
- [40] S. B. Kulkarni, V. P. Shiralkar, A. N. Kotasthane, R. B. Borade, P. Ratnasamy, *Zeolites* **2** (1982) 313.
- [41] G. T. Kokotailo, J. L. Schlenker, F. G. Dwyer, E. W. Valyocik, *Zeolites* **5** (1985) 349.
- [42] L. M. Parker, D. M. Bibb, *Zeolites* **3** (1983) 8.
- [43] A. Araya, B. M. Lowe, *Zeolites* **4** (1984) 280.
- [44] S. A. I. Barri, G. W. Smith, D. White, D. Young, *Nature (London)* **312** (1984) 533.
- [45] A. C. Rohrmann, Jr., R. B. La Pierre, J. L. Schlenker, J. D. Wood, E. W. Valyocik, M. K. Rubin, J. B. Higgins, W. I. Rohrbach, *Zeolites* **5** (1985) 352.
- [46] P. A. Wright, J. M. Thomas, G. R. Millward, S. Ramdas, S. A. I. Barri, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1117.
- [47] M. Thielen, M. Geelen, P. A. Jacobs, *Proc. ZEOCAT Symp., Siofok (Ungarn) 1985, Acta Phys. Chem. (Szeged) 1985*, S. 1.
- [48] Z. Gabelica, J. B. Nagy, P. Bodart, G. Debras, *Chem. Lett.* **1984**, 1059.
- [49] S. Hayashi, K. Suzuki, S. Shin, K. Hayamizu, O. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58** (1985) 52.
- [50] J. A. Martens, M. Thielen, P. A. Jacobs, J. Weitkamp, *Zeolites* **4** (1984) 98.
- [51] H. W. Kouwenhoven, W. H. J. Stork, L. Schapert, DOS 2755770 (16. Dez. 1976), Shell Int. Res. Maatschappij B. V.
- [52] M. R. Klotz, DOS 2746790, (20. Apr. 1978), Standard Oil Corp.
- [53] L. Marosi, J. Stabenow, M. Schwarzmänn, DBP 2830787, DBP 2830830 (beide 31. Jan. 1980), BASF AG.
- [54] W. Hölderich, W. D. Mroß, M. Schwarzmänn, Eur. Pat. 77946 (4. Mai 1983), Eur. Pat. 91508 (19. Okt. 1983), BASF AG.
- [55] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari in L. V. C. Rees (Hrsg.): *Proceedings of the 5th International Zeolite Conference, Naples 1980*, Heyden and Sons, London 1980, S. 40.
- [56] E. E. Davies, A. J. Kolombos, DBP 2755901 (6. Juli 1978), BP Co. Ltd.
- [57] H. Baltes, H. Litterer, E. Leupold, F. Wunder, DBP 3217323, DBP 3217324 (beide 10. Nov. 1983), DBP 3141283 (28. Apr. 1983), Hoechst AG.
- [58] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, Belg. Pat. 886812 (22. Juni 1981), Snamprogetti.
- [59] E. M. Flanigen, J. H. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner, J. V. Smith, *Nature (London)* **271** (1978) 512.
- [60] E. Moretti, S. Contessa, M. Padovan, *Chim. Ind. (Milan)* **67** (1985) 21.
- [61] B. M. Lok, T. R. Cannan, C. A. Messina, *Zeolites* **3** (1983) 282.
- [62] J. L. Casci, B. M. Lowe, T. V. Whittam, Eur. Pat. 42225 (23. Dez. 1981), ICI Ltd.
- [63] R. W. Grose, E. M. Flanigen, US-Pat. 4257885 (24. März 1981), Union Carbide Corp.
- [64] W. Hölderich, L. Marosi, W. D. Mroß, M. Schwarzmänn, Eur. Pat. 51741 (19. Mai 1982), BASF AG.
- [65] H. Hagiwara, Y. Kiyozumi, M. Kurita, T. Sato, H. Shimada, K. Suzuki, S. Shin, A. Nishijima, N. Todo, *Chem. Lett.* **1981**, 1653.
- [66] L. D. Rollmann, E. W. Valyocik, Eur. Pat. 15132 (3. Sept. 1980), Mobil Oil Corp.
- [67] L. D. Rollmann, E. W. Valyocik, DBP 2817576 (2. Nov. 1978), Mobil Oil Corp.
- [68] L. Marosi, J. Stabenow, M. Schwarzmänn, Eur. Pat. 7098 (23. Jan. 1981), Eur. Pat. 46504 (3. März 1982), DBP 2830787 (31. Jan. 1980), BASF AG.
- [69] L. D. Rollmann, E. W. Valyocik, US-Pat. 4108881 (22. Aug. 1978), Mobil Oil Corp.
- [70] E. G. Derouane, S. Detremmerie, Z. Gabelica, N. Blom, *Appl. Catal.* **1** (1981) 201.
- [71] Z. Gabelica, E. G. Derouane, *ACS Symp. Ser.* **248** (1984) 229.
- [72] P. A. Jacobs: *Carboniogenic Activity of Zeolites*, Elsevier, Amsterdam 1977.
- [73] J. N. Miale, N. Y. Chen, P. B. Weisz, *J. Catal.* **5** (1966) 278.
- [74] J. S. Magee, J. J. Blazek, *ACS Monogr.* **171** (1976) 615.
- [75] R. A. Morrison, DBP 2848849 (22. Mai 1980), Mobil Oil Corp.
- [76] S. T. Butter, W. W. Keady, US-Pat. 3906054 (16. Sept. 1975), Mobil Oil Corp.
- [77] V. S. Nayak, V. R. Choudhary, *J. Catal.* **81** (1983) 26.
- [78] H. Nakamoto, H. Takahashi, *Zeolites* **2** (1982) 67.
- [79] J. S. Sherry, *Adv. Chem. Ser.* **101** (1971) 350.
- [80] D. Barthomeuf, *ACS Symp. Ser.* **40** (1977) 453.
- [81] L. Marosi, J. Stabenow, M. Schwarzmänn, DBP 3006471 (27. Aug. 1981), BASF.

- [82] P. B. Weisz, V. J. Frilette, *J. Phys. Chem.* **64** (1960) 382.
- [83] P. B. Weisz, *Catal. Proc. Int. Congr. 7th, 1980, Part A*, 3.
- [84] W. O. Haag, R. Lago, P. B. Weisz, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **72** (1981) 317.
- [85] S. M. Cicisery, *ACS Monogr.* **171** (1976) 680; *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* **28** (1983) 116; *Chem. Br.* **5** (1985) 473.
- [86] E. G. Derouane, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **5** (1980) 5.
- [87] J. Weitkamp, S. Ernst, H. Dauns, E. Gallei, *Chem.-Ing.-Tech.* **58** (1986) 623.
- [88] E. G. Derouane, *J. Catal.* **100** (1986) 541.
- [89] I. E. Maxwell, *J. Inclusion Phenom.* **4** (1986) 1.
- [90] N. Y. Chen, W. E. Garwood, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **28** (1986) 185.
- [91] J. Weitkamp, *Acta Phys. Chem.* **31** (1985) 271.
- [92] W. W. Keating, G. C. Barile, M. M. Wu, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **26** (1984) 597.
- [93] P. E. Keown, C. C. Meyers, R. G. Wetherold, US-Pat. 3751 504 (7. Aug. 1973), Mobil Oil Corp.
- [94] P. J. Lewis, F. G. Dwyer, *Oil Gas J.* **75** (1977) 55.
- [95] G. T. Burrell, Eur. Pat. 12514 (25. Juni 1980), Mobil Oil Corp.
- [96] R. Q. Klutetz, L. H. Slauch, US-Pat. 4395372 (26. Juli 1983), Shell Oil Co.
- [97] H. A. Bouncer, I. A. Cody, Eur. Pat. 160144 (6. Nov. 1985), Exxon Comp.
- [98] H. A. Bouncer, Eur. Pat. 160145 (6. Nov. 1985), Exxon Comp.
- [99] L. D. Rollmann, Eur. Pat. 39205 (4. Nov. 1981), Mobil Oil Corp.
- [100] X. Qinhuai, J. Zhu, *Acta Phys. Chem.* **31** (1985) 181.
- [101] J. P. McWilliams, US-Pat. 4447666 (8. Mai 1984), Mobil Oil Corp.
- [102] C. C. Chu, US-Pat. 4420418 (13. Dez. 1983), Mobil Oil Corp.
- [103] N. P. Forbus, W. W. Keating, Eur. Pat. 89787 (28. Sept. 1983), Mobil Oil Corp.
- [104] W. W. Keating, L. B. Young, C. C. Chu, *J. Catal.* **89** (1984) 267.
- [105] K. H. Chandavar, S. G. Hedge, S. B. Kulkarni, P. Ratnasamy, G. Chitlangia, A. Singh, A. V. Deo, in [21], S. 325.
- [106] K. Eichler, E. Leupold, DBP 3334084 (28. Apr. 1985), Hoechst AG.
- [107] P. D. Chantal, S. Kaliaguine, J. L. Grandmaison, *Appl. Catal.* **18** (1985) 133; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **19** (1984) 93.
- [108] S. Namba, T. Yashima, Y. Itaba, N. Hara, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **5** (1980) 105.
- [109] S. Balsama, P. Beltrame, P. L. Beltrame, P. Carniti, L. Forni, G. Zuretti, *Appl. Catal.* **13** (1984) 161.
- [110] T. G. Dakuchaeva, S. A. Kozhevnikov, D. A. Sibarov, V. F. Timofeer, *Neftekhimiya* **1985**, 57.
- [111] H. Miki, T. Shihahata, Y. Iwase, Jap. Pat. 60181042 (24. Sept. 1985), Mitsui Petrochem. Ind.
- [112] L. B. Young, Eur. Pat. 29333 (27. Mai 1981), Mobil Oil Corp.
- [113] G. O. Chivadze, L. Z. Chkheidze, *Izv. Akad. Nauk Gruz. SSR, Ser. Khim.* **10** (1984) 232.
- [114] M. N. Magerramov, A. G. Lyutfaliev, R. A. Khalilova, I. Sh. Dadasheva, *Azerb. Khim. Zh.* **1985**, 25.
- [115] P. Y. Chen, M. C. Chen, H. Y. Chu, N. S. Chang, T. K. Chuang, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **28** (1986) 739.
- [116] K. Eichler, E. Leupold, DBP 3330790 (14. März 1985), DBP 3316929 (15. Nov. 1984), Hoechst AG.
- [117] Jap. Pat. 58020233 (5. Febr. 1983), Jap. Pat. 58189039 (4. Nov. 1983), Jap. Pat. 60097922 (31. Mai 1985), Mitsubishi Chem. Ind.
- [118] T. Yashima, K. Sato, T. Hayasaka, N. Hara, *J. Catal.* **26** (1972) 303.
- [119] Jap. Pat. 57068144 (26. Apr. 1982), Jap. Pat. 8281419 (21. Mai 1982), Ube Ind.
- [120] M. L. Unland, G. E. Barker in [24], S. 51.
- [121] H. Itoh, A. Miyamoto, Y. Murakami, *J. Catal.* **64** (1980) 284.
- [122] J. Engelhardt, J. Szanyi, B. Jover, *Actas Simp. Iberoam. Catal.* **9th**, **2**, (1984) 1435.
- [123] H. Itoh, T. Hattori, K. Suzuki, Y. Murakami, *J. Catal.* **79** (1983) 21.
- [124] J. M. Garces, G. E. Vrieland, S. I. Bates, F. M. Scheidt, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **20** (1985) 67.
- [125] C. Lacroix, A. Deluzarche, A. Kiennemann, A. Boyer, *Zeolites* **4** (1984) 109; *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **81** (1984) 413, 481, 486.
- [126] H. C. Liu, Eur. Pat. 123536 (31. Okt. 1984), Exxon Comp.
- [127] H. C. Liu, R. J. Spohn, US-Pat. 4483936 (20. Nov. 1984), Exxon Comp.
- [128] K. Eichler, E. Leupold, Eur. Pat. 175969 (20. März 1986), Hoechst AG.
- [129] V. Solinas, R. Monaci, G. Longu, L. Forni, *Acta Phys. Chem.* **31** (1985) 291.
- [130] V. B. Abramovich, M. F. Pankratova, R. M. Masagutov, *Russ. Pat.* 278708 (21. Aug. 1970).
- [131] H. Kashiwagi, Y. Fujiki, S. Enomoto, *Chem. Pharm. Bull.* **30** (1982) 404, 2575; *Nippon Kagaku Kaishi* **4** (1980) 551.
- [132] B. Chiche, A. Finiels, C. Gauthier, P. Geneste, J. Graille, D. Pioch, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 2128.
- [133] Jap. Pat. 56142233 (6. Nov. 1981), Mitsui Toatsu Chem. Inc.
- [134] G. Leston, DBP 2616583 (28. Okt. 1976), Koppers Co., Inc.
- [135] G. Friedhofen, O. Immel, H. H. Schwarz, DBP 2633458 (26. Jan. 1978), Bayer AG.
- [136] Jap. Pat. 57077631 (15. Mai 1982), Kureha Chem. Ind. KK.
- [137] T. Huizinga, J. J. F. Scholten, T. M. Wortel, H. van Bekkum, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 3809.
- [138] Jap. Pat. 6048943 (16. März 1985), Ihara Chem. Ind.
- [139] Y. Higuchi, T. Suzuki, Eur. Pat. 112722 (4. Juli 1984), Ihara Chem. Ind.
- [140] K. Sekizawa, T. Hironaka, Y. Tsutsumi, Eur. Pat. 171265 (12. Febr. 1986), Toyo Soda Mfg.
- [141] Y. Higuchi, T. Suzuki, Eur. Pat. 118851 (19. Sept. 1984), Eur. Pat. 154236 (11. Sept. 1985), Ihara Chem. Ind.
- [142] T. Miyake, K. Sekizawa, T. Hironaka, M. Nakano, S. Fujii, Y. Tsutsumi, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **28** (1986) 747.
- [143] T. Suzuki, C. Komatsu, Jap. Pat. 6153234 (17. März 1986), Ihara Chem. Ind.
- [144] J. M. Bakke, J. Liaskar, G. B. Lorentzen, *J. Prakt. Chem.* **324** (1983) 488.
- [145] S. Kai, Jap. Pat. 60224644, Jap. Pat. 60224645 (9. Nov. 1985), Asahi Chem. Ind.
- [146] Y. Sasaki, M. Fushida, N. Hatto, Jap. Pat. 74010658 (12. März 1974), Hodogaya Co.
- [147] M. Vadekar, DBP 1915393 (4. Dez. 1969), Esso AG.
- [148] T. M. Mortel, D. Oudijn, C. J. Vleugel, D. P. Roelofsens, H. van Bekkum, *J. Catal.* **60** (1979) 110.
- [149] G. Papavatto, M. Saetti, Eur. Pat. 181790 (21. Mai 1986), Montedipe S.p.A.
- [150] J. Schumacher, K. Wang, Eur. Pat. 53031 (2. Juni 1982), Eur. Pat. 78247 (4. Mai 1983), US-Pat. 4107220 (15. Aug. 1978), Monsanto.
- [151] Jap. Pat. 59216851 (1984), Japan Synthetic Rubber.
- [152] Jap. Pat. 58157748 (1983), Sumitomo Chem. Co.
- [153] T. Kometoku, T. Nozawa, Jap. Pat. 60215642 (28. Okt. 1985), Shoma Deuko.
- [154] J. Topp-Jorgensen, Eur. Pat. 148626 (17. Juli 1985), Haldor Topsoe.
- [155] L. D. Brake, Eur. Pat. 99676 (1. Feb. 1984), DuPont de Nemours Comp.
- [156] S. W. Kaiser, Eur. Pat. 115071 (8. Aug. 1984), Union Carbide Corp.
- [157] D. Kotkar, P. K. Ghosh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 650.
- [158] H. Müller, D. Voges, DBP 3308931 (12. März 1983), BASF AG.
- [159] E. Santacesaria, D. Gelosa, P. Danise, S. Carra, *J. Catal.* **80** (1983) 427.
- [160] S. Namba, Y. Wakushima, T. Shimizu, H. Mosumoto, T. Yashima, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **20** (1985) 205.
- [161] R. Gregory, D. J. Westlake, Eur. Pat. 45618 (26. März 1986), BP Comp.
- [162] Zh. Yurni, H. Lijun, C. Shuxing, *Shiyou Huagong* **15** (1986) 411.
- [163] Zh. Huaibin, Zh. Baozhen, L. Hexuan, *Shiyou Huagong* **15** (1986) 476.
- [164] E. Santacesaria, G. Carra, F. Silva, *J. Catal.* **85** (1984) 519.
- [165] H. Eckhardt, K. Halbritter, W. Hölderich, W. D. Mroß, DBP 3506632 (26. Febr. 1985), BASF AG.
- [166] L. A. Hamilton, US-Pat. 3328439 (27. Juni 1967), Mobil Oil Corp.
- [167] M. Ziolek, J. Bresinska, *Zeolites* **5** (1985) 245.
- [168] R. B. Hager, US-Pat. 4313006 (26. Jan. 1982), Eur. Pat. 82500 (19. Juni 1983), Pennwalt Corp.
- [169] B. Buchholz, E. J. Dzierza, Eur. Pat. 38540 (28. Okt. 1981), Pennwalt Corp.
- [170] T. F. Doumani, US-Pat. 2816146 (10. Dez. 1957), Union Oil Co.
- [171] K. Eichler, E. Leupold, Eur. Pat. 175969 (2. Apr. 1986), Hoechst AG.
- [172] M. Ziolek, J. Bresinska, H. G. Karge in [47], S. 551.
- [173] R. S. Custer, P. G. Haines, Eur. Pat. 171092 (17. Okt. 1985), Pennwalt Corp.
- [174] F. J. Weigert, Eur. Pat. 25693 (3. März 1981), Eur. Pat. 26071 (1. Apr. 1981), DuPont de Nemours Comp.
- [175] L. D. Brake, Eur. Pat. 62428 (13. Okt. 1982), DuPont de Nemours Comp.
- [176] G. E. Heinsohn, Eur. Pat. 64380 (10. Nov. 1982), DuPont de Nemours Comp.
- [177] A. J. Tompsett, Eur. Pat. 76034 (6. Apr. 1983), ICI PLC.
- [178] M. Deeba, R. N. Cochran, Eur. Pat. 85408 (10. Aug. 1983), Air Prod. Chem. Inc.
- [179] A. J. Tompsett, A. Stewart, Eur. Pat. 107457 (2. Mai 1984), Eur. Pat. 118193 (12. Sept. 1984), ICI PLC.
- [180] Y. Ashina, T. Fujita, M. Fukatsu, J. Yagi, Eur. Pat. 125616 (21. Nov. 1984), Jap. Pat. 57169444 (19. Okt. 1982), Jap. Pat. 59227841 (8. Juni 1983), Jap. Pat. 60045550 (22. Aug. 1983), Niederl. Pat. 8201523 (10. Apr. 1981), Nitto Chem. Ind.
- [181] Jap. Pat. 5849340 (23. März 1983), Toyo Soda Co.

- [182] Y. Ashina, T. Fujita, M. Fukatsu, J. Yagi, *Eur. Pat.* 130407 (9. Jan. 1985), Nitto Chem. Ind.
- [183] L. Abrams, T. E. Gier, R. D. Shannon, G. C. Sonnichson, *Eur. Pat.* 183423 (4. Juni 1983), DuPont de Nemours Comp.
- [184] M. Deeba, W. J. Ambis, R. N. Cochran, *US-Pat.* 4434300 (28. Febr. 1984), Air Prod. Chem. Inc.
- [185] G. Schmitz, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* 77 (1980) 393.
- [186] I. Machida, A. Yatsutake, H. Fujitsu, *J. Catal.* 82 (1983) 313.
- [187] M. Deeba, *Eur. Pat.* 180983 (6. Nov. 1985), Air Prod. Chem. Inc.
- [188] A. I. Maksimov, K. H. Minachev, I. V. Mishin, I. I. Levitskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 280 (1985) 1154.
- [189] C. D. Chang, W. H. Lang, *US-Pat.* 4434299 (12. Nov. 1982), *Eur. Pat.* 062542 (13. Okt. 1982), Mobil Oil Corp.
- [190] K. K. Pitale, M. G. Warawdekar, R. A. Rajadhyasaka, *Advances in Catalysis, Science and Technology*, Wiley Eastern Ltd., New York 1985, S. 263.
- [191] K. K. Pitale, R. A. Rajadhyasaka, *Curr. Sci.* 54 (1985) 447.
- [192] V. Eskinazi, J. E. Wells, *US-Pat.* 4446320 (20. Dez. 1982), Air Prod. Chem. Inc.
- [193] R. A. Budnik, M. R. Sandner, *Eur. Pat.* 158319 (16. Okt. 1985), Union Carbide Corp.
- [194] L. B. Young, S. A. Butter, W. W. Kaeding, *J. Catal.* 76 (1982) 418.
- [195] J. Nunan, J. Cronin, J. Cunningham, *J. Catal.* 87 (1984) 77.
- [196] R. A. Morrison, *US-Pat.* 3856872 (14. Dez. 1974), Mobil Oil Corp.
- [197] W. W. Kaeding, L. B. Young, *US-Pat.* 4034053 (5. Juni 1977), Mobil Oil Corp.
- [198] F. A. Smith, A. B. Schwartz, L. L. Breckenridge, *Eur. Pat.* 0000432 (15. Febr. 1979), Mobil Oil Corp.
- [199] *Chem. Age* (London) (15. Mai 1981), S. 19.
- [200] D. Seddon, *J. Catal.* 98 (1986) 1.
- [201] P. Cartraud, A. Cointot, M. Dufour, N. S. Gnet, G. Joly, J. Tejada, *Appl. Catal.* 21 (1986) 85.
- [202] D. H. Olson, R. B. Calvert, E. W. Valyocsik, *Eur. Pat.* 102716 (14. März 1984), Mobil Oil Corp.
- [203] K. Eichler, E. Leupold, H. J. Arpe, H. Baltes, *DBP* 3420707, *DBP* 3420706 (5. Dez. 1985), Hoechst AG.
- [204] H. Baltes, E. Leupold, *DBP* 3345808 (27. Juni 1985), Hoechst AG.
- [205] F. J. Weigert, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 2653.
- [206] H. J. Arpe, H. Litterer, N. Mayer, *Eur. Pat.* 72008 (16. Febr. 1983), Hoechst AG.
- [207] *Jap. Pat.* 6042340 (6. März 1985), Toray Ind.
- [208] G. A. Olah, M. W. Meyer, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 3464.
- [209] V. Solinas, R. Monaci, B. Marongiu, L. Forni, *Appl. Catal.* 9 (1984) 109.
- [210] T. Maki, T. Masuyama, Y. Asahi, *US-Pat.* 4556751 (3. Dez. 1985), Mitsubishi Chem.
- [211] K. Eichler, E. Leupold, *DBP* 3433813 (20. März 1986), *DBP* 3419555 (28. Nov. 1985), *Eur. Pat.* 166182 (2. Jan. 1986), Hoechst AG.
- [212] A. V. Timofeev, L. Ya. Romanchenko, *Khim. Prom-st. (Moscow)* 1986, 146.
- [213] J. A. Martens, P. J. Grobet, W. J. Vermeiren, R. H. Jacobs in [29a], S. 935.
- [214] G. E. M. J. DeClippelleir, R. M. Cahen, G. L. G. Debras, *DBP* 3512057 (3. Okt. 1985), Labofina S.A.
- [215] M. Stoecker, P. Hemmersbach, J. H. Raeder, J. K. Grepstad, *Appl. Catal.* 25 (1986) 223.
- [216] M. M. Ermilova, Z. V. Gryaznova, *Russ. J. Phys. Chem (Engl. Transl.)* 44 (1970) 985, 987.
- [217] K. Otsuka, A. Morikawa, *J. Catal.* 46 (1977) 71; 56 (1979) 88.
- [218] K. Otsuka, N. Kazuo, A. Morikawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 76* (1980) 1196.
- [219] T. Nishizawa, H. Hattori, T. Uenatsu, T. Shiba in J. W. Hightower (Hrsg.): *Proc. 4th Int. Congr. Catal. Moscow*, Rice University Printing and Reproduction Department, Houston, TX 1969, S. 994.
- [220] V. Y. Volf, M. N. Zhavoronkov, A. Z. Dorojochinski, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhol.* 28 (1985) 21.
- [221] J. Weitkamp, W. Gerhard, P. A. Jacobs in [47], S. 261.
- [222] K. Honna, M. Sugimoto, N. Shimizu, K. Kurisaki, *Chem. Lett.* 1986, 315.
- [223] H. Iida, K. Honna, *Jap. Pat.* 60246333 (6. Dez. 1985), Idemitsu Kosan Co.
- [224] J. D. N. Irving, H. F. Leach, D. A. Whan, M. S. Spencer, *J. Chem. Res. Synop.* 1983, 66, 108.
- [225] R. M. Dessau, *J. Catal.* 80 (1984) 520.
- [226] W. Hölderich, A. Lindner, W. D. Mroß, M. Schwarzmann, K. Volkamer, L. Wagner, *Eur. Pat.* 129899 (2. Jan. 1985), BASF AG.
- [227] A. Lindner, U. Wagner, K. Volkamer, W. Hölderich, W. Hochstein, W. Immel, *Eur. Pat.* 129000 (2. Jan. 1985), BASF AG.
- [228] W. Hölderich, A. Lindner, W. D. Mroß, M. Strohmeier, *DBP* 3427979 (30. Jan. 1986), BASF AG.
- [229] D. L. Sikkenga, *US-Pat.* 4503282 (5. März 1985), Standard Oil Co.
- [230] R. Fischer, W. Hölderich, W. D. Mroß, H. M. Weitz, *Eur. Pat.* 0167021 (8. Jan. 1986), BASF AG.
- [231] P. Fitton, H. Moffet, *DBP* 2621224 (16. Dez. 1976), Hoffmann-La Roche.
- [232] V. Alexandrov, V. Smirnov, S. Kryukov, *Neftekhimiya* 25 (1985) 645.
- [233] W. Hölderich, R. Fischer, W. D. Mroß, H. M. Weitz, *Eur. Pat.* 0132737 (13. Febr. 1985), BASF AG.
- [234] G. B. Fozzard, J. R. Norell, *US-Pat.* 4182901 (8. Jan. 1980), Phillips Petrol.
- [235] S. Mabuchi, H. Kasaki, *US-Pat.* 3830833 (13. Jan. 1972), Toyo Soda Co.
- [236] Y. Yoshinori, S. Hironobu, *Br. Pat.* 2051805 (18. Dez. 1980), Japan Synthetic Rubber Co.
- [237] L. J. Velenyi, A. S. Krupa, *US-Pat.* 4329506 (11. Mai 1982), Standard Oil Co.
- [238] J. W. Reynolds, H. S. Young, *US-Pat.* 3466334 (14. Juni 1968), Eastman Kodak Co.
- [239] H. Fröhlich, M. Schneider, W. Himmele, M. Strohmeier, G. Sandrock, K. Baer, *DBP* 2758113 (5. Juli 1979), BASF AG.
- [240] W. Hölderich, F. Merger, W. D. Mroß, R. Fischer, *Eur. Pat.* 0162387 (27. Nov. 1985), BASF AG.
- [241] H. C. Linstid, G. S. Koerner, *US-Pat.* 4537995 (27. Aug. 1985), Celanese Co.
- [242] K. G. Ione, L. A. Vostrikova, A. V. Petrova, V. M. Mastikin, *Catal., Proc. Int. Congr. 8th*, Berlin 1984, Vol. 4, S. 519.
- [243] M. Baudoin, R. Perrony, *DBP* 2646172 (28. Apr. 1977), Rhône Poulenc Ind.
- [244] Q. Wang, Z. Chen, *Kexue Tongbao* 29 (1984) 1130.
- [245] *Jap. Pat.* 74025654 (2. Juli 1974), Mitsubishi Petrochem. Co.
- [246] H. G. Schmidt, *Eur. Pat.* 75680 (20. Nov. 1986), Dynamit Nobel AG.
- [247] W. Hölderich, R. Fischer, W. Mesch, *DOS* 3636430 (5. Febr. 1986), BASF AG.
- [248] J. Colange, G. Descotes, B. Girond-Abel, J. C. Martin, C. R. *Hebd. Séances Acad. Sci.* 258 (1964) 2096.
- [249] C. Neri, F. Buonomo, *Eur. Pat.* 100117 (13. Juli 1983), Enichem Anic S.p.A.
- [250] W. Hölderich, N. Götz, L. Hupfer, R. Kropp, H. Theobald, B. Wolf, *DOS* 3546372 (2. Juli 1987), BASF AG.
- [251] M. Orisaku, K. Sano, *Jap. Pat.* 61112040 (30. Mai 1986), Mitsubishi Gas Chem.
- [252] K. Aomura, M. Nitta, S. Matsumoto, *Kogakubu Kenkyu Hokoku (Hokkaido Daigaku)* 67 (1973) 171.
- [253] S. Fujii, S. Mori, *Rikogaku Kenkyusho Hokoku, Waseda Daigaku* 67 (1974) 26.
- [254] M. R. Musaev, E. S. Guseinova, F. M. Mamedov, *Azerb. Khim. Zh.* 5 (1976) 21.
- [255] F. A. Chernyshkova, D. V. Mushenko, *Neftekhimiya* 16 (1976) 250.
- [256] E. Ruiz-Hitzky, B. Casal, *J. Catal.* 92 (1985) 291.
- [257] C. S. Rondestvedt, G. J. Mantell, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 6419; 84 (1962) 3307.
- [258] H. J. Arpe, *DOS* 2922698 (11. Dez. 1980), Hoechst AG.
- [259] W. Hölderich, F. Merger, R. Fischer, *Eur. Pat.* 199210 (29. Okt. 1986), BASF AG.
- [260] P. S. Landis, P. B. Venuto, *J. Catal.* 6 (1966) 245.
- [261] M. Sato, N. Ishii, K. Hirose, S. Nakamura in [29a], S. 755.
- [262] A. Acejo, M. Burguet, A. Corma, V. Fornes, *Appl. Catal.* 22 (1986) 187.
- [263] J. Ward, *J. Catal.* 13 (1969) 321.
- [264] P. M. G. Frenken, *Eur. Pat.* 86543 (7. Mai 1986), Stamicarbon B. V.
- [265] H. Fuchs, O. A. Brand-Grosskinsky, R. Schmitz, *DBP* 2837793 (13. März 1980), BASF AG.
- [266] O. Immel, B. U. Kaiser, W. Litz, H. H. Schwarz, K. Starke, *DBP* 2641408 (16. März 1978), Bayer AG.
- [267] A. DeRoos, J. Elmendorp, W. J. Wassen, *DBP* 2223643 (30. Dez. 1972), Stamicarbon N.V.
- [268] C. D. Chang, N. J. Morgan, *US-Pat.* 4214107 (22. Juli 1980), Mobil Oil Corp.
- [269] L. B. Young, *US-Pat.* 4461729, *US-Pat.* 4461730 (beide 24. Juli 1984), Mobil Oil Corp.
- [270] *Jap. Pat.* 57070828 (1. Mai 1982), Maruzen Oil.
- [271] Y. Okumura, S. Kamiyama, H. Furukawa, K. Kaneko, *Eur. Pat.* 130697 (31. Mai 1983), *Eur. Pat.* 127486 (31. Mai 1984), Toa Nenryo.
- [272] T. Sakamoto, *DBP* 3337301 (19. Apr. 1984), Toyo Soda Mfg.
- [273] R. Gregory, D. J. Westlake, *Eur. Pat.* 45618 (10. Febr. 1982), BP Co. Ltd.
- [274] C. Gueguen, F. Figueras, F. Fajula, *Fr. Pat.* 2545480 (9. Nov. 1984), Elf Co.

- [275] L. N. Tolkacheva, L. A. Novikova, I. D. Mikheikin, L. M. Kuster, K. M. Minachev, *Neftekhimiya* 25 (1985) 610.
- [276] M. Tojo, Y. Fukuoka, Eur. Pat. 162475 (24. Mai 1985), Asahi Chem. Ind.
- [277] O. Mitsui, Y. Fukuoka, O. Kurashiki, DBP 3441072 (23. Mai 1985), Asahi Chem. Ind.
- [278] O. Mitsui, Y. Fukuoka, Fr. Pat. 2554440 (10. Mai 1985), Asahi Chem. Ind.
- [279] Jap. Pat. 60104029 (8. Juni 1985), Asahi Chem. Ind.
- [280] J. Jacobs, P. A. Jacobs, J. Uytterhoeven, Eur. Pat. 175399 (13. Aug. 1985).
- [281] R. M. Cursetji, A. N. Singh, A. V. Deo: *Advances in Catal.* 1985, S. 345.
- [282] P. Lurang, J. Delin, L. Hexuan, *Shiyou Huagong* 15 (1986) 155.
- [283] H. G. Karge, H. Koesters, Y. Wada in [21], S. 308.
- [284] Union Carbide Corp., *Res. Discl.* 264 (1986) 222.
- [285] A. Molnar, I. Bucsi, M. Bartok, *Acta Phys. Chem.* 31 (1985) 571.
- [286] P. L. Yue, O. Olaofe, *Chem. Eng. Res. Des.* 62 (1984) 81.
- [287] M. R. Musaev, B. A. Dadashev, K. G. Mirzoeva, *Azerb. Khim. Zh.* 1983, 30.
- [288] L. N. Malashevich, A. V. Pismennaya, *Neftekhimiya* 24 (1984) 664.
- [289] E. Paukstis, K. Jiratova, R. V. Soltanov, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 50 (1985) 643.
- [290] Y. Aoki, Jap. Pat. 6107272 (14. Apr. 1986), Nippon Sheet Class Co.
- [291] H. Fischer, G. Schnuchel, DBP 2163396 (28. Juni 1973), Erdölchemie GmbH.
- [292] D. Forster, G. F. Barker, Eur. Pat. 80449 (3. Juli 1985), Monsanto Comp.
- [293] A. Vavere, US-Pat. 4547614 (15. Okt. 1985), Monsanto Comp.
- [294] W. L. Hsu, N. A. Maly, B. A. Matrana, L. G. Wideman, US-Pat. 4524233 (18. Juni 1985), Goodyear Tire and Rubber.
- [295] W. Hölderich, F. Merger, W. D. Mroß, G. Fouquet, Eur. Pat. 0162385 (27. Nov. 1985), BASF AG.
- [296] M. R. Klotz, US-Pat. 4584415 (22. Apr. 1986), Amoco.
- [297] P. Chu, G. H. Kuehl, US-Pat. 4605787 (12. Aug. 1986), Mobil Oil Corp.
- [298] J. A. Daniels, A. Stewart, Eur. Pat. 55045 (19. Dez. 1986), ICI Ltd.
- [299] V. Macho, M. Kavala, M. Matas, C. Hybl, Czech. Pat. 189071 (15. Dez. 1981), Ustav pre Petrochemin.
- [300] J. A. Bogod, V. R. Gurevich, L. E. Mezklumyan, *Khim. Prom-st. (Moscow)* 1972, 657; Russ. Pat.-Ann. 232967 (Aug. 1969).
- [301] D. Arntz, M. Baacke in [29a], Poster 2 D-13.
- [302] L. B. Young, US-Pat. 4365084 (21. Dez. 1982), US-Pat. 4447642 (8. Mai 1984), Mobil Oil Corp.
- [303] Jap. Pat. 56092833 (27. Dez. 1979), Mitsubishi Gas Chem. Ind.
- [304] S. Haruhito, DBP 3149979 (22. Juli 1982), Idemitsu Kosan Co., Ltd.
- [305] R. Gregory, D. J. Westlake, J. J. Harry, Eur. Pat. 45618 (26. März 1986), BP Co.
- [306] J. A. Ballantine, M. Davies, R. M. O'Neill, I. Patel, J. H. Purnell, M. Rayanakorn, K. J. Williams, *J. Mol. Catal.* 26 (1984) 57.
- [307] R. W. Diesen, US-Pat. 4384159 (17. Mai 1983), Dow Chemical Co.
- [308] K. Sekizawa, S. Fujii, Y. Tsutumi, Jap. Pat. 60252433 (29. Mai 1984), Toyo Soda.
- [309] A. J. Magistro, Eur. Pat. 162457 (27. Nov. 1985), Goodrich, B. F., Co.
- [310] H. E. Fried, Eur. Pat. 122654 (24. Okt. 1984), Shell Int. Research.
- [311] D. Kallo, G. Onyestiyak, J. Papp in [21], S. 444.
- [312] G. Onyestiyak, D. Kallo, J. Papp, J. E. Detrekoy, Ung. Pat. 29972 (28. Febr. 1984).
- [313] G. T. Kerr, P. S. Landis, US-Pat. 3312751 (4. Apr. 1967), Mobil Oil Corp.
- [314] B. Buchholz, US-Pat. 4102931 (25. Juli 1978), Pennwalt Corp.
- [315] J. Peterson, H. S. Fales, US-Pat. 4307250 (8. Apr. 1981), Eur. Pat. 39918 (29. Febr. 1984), Air Prod. Chem. Inc.
- [316] M. E. Deeba, W. J. Ambs, Eur. Pat. 77016 (19. Juni 1985), Air Prod. Chem. Inc.
- [317] J. Peterson, H. S. Fales, US-Pat. 4375002 (22. Febr. 1983), Air Prod. Chem. Inc.
- [318] W. J. Ambs, M. E. Deeba, J. F. White, Eur. Pat. 101921 (16. Apr. 1986), Air Prod. Chem. Inc.
- [319] V. Taglieber, W. Hölderich, R. Kummer, W. D. Mroß, G. Saladin, DBP 3326579 (31. Jan. 1985), DBP 3327000 (7. Febr. 1985), BASF AG.
- [320] S. L. Andersson, M. Scurrall, *J. Mol. Catal.* 18 (1983) 375.
- [321] R. Gelin, F. Lefebvre, B. Elleuch, C. Naccache, Y. Ben Taarit, *ACS Symp. Ser.* 218 (1983) 455.
- [322] D. R. Denley, R. H. Raymond, S. C. Tang, *J. Catal.* 87 (1984) 414; *Springer Ser. Chem. Phys.* 27 (1983) 325.
- [323] S. L. Andersson, M. Scurrall, *Zeolites* 3 (1983) 261.
- [324] M. Scurrall, S. K. Johnsen, H. Svendsen, *Getorg. Katal.* 5th 1983, Pt. 2, 39.
- [325] F. Kaoru, S. Tsutomu, O. Kohji, T. Hiro, *Chem. Lett.* 1984, 2047.
- [326] D. Feitler, US-Pat. 4612387 (16. Sept. 1986), Air Prod. Chem. Inc.
- [327] W. Hölderich, G. Fouquet, W. Harder, F. Cäsar, DOS 3606169 (26. Febr. 1986), BASF AG.
- [328] T. Suzuki, I. Nakana, Jap. Pat. 59161328 (12. Sept. 1984), Mitsubishi Gas Chem.
- [329] T. Suzuki, S. Hashimoto, M. Orisaku, I. Nakana, Eur. Pat. 114567 (1. Aug. 1984), Mitsubishi Gas Chem. Co.
- [330] I. Tsuji, K. Ohno, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 94.
- [331] F. A. Pesa, M. W. Blaskie, I. R. Fox, US-Pat. 4517400 (14. Mai 1985).
- [332] C. D. Chang, S. P. Hellring, US-Pat. 4620044 (16. Okt. 1985), Mobil Oil Corp.
- [333] C. A. Hamilton, US-Pat. 3328467 (27. Juni 1967), Mobil Oil Corp.
- [334] F. L. Johnson, US-Pat. 4438281 (20. März 1984), Texaco.
- [335] L. Vamling, L. Cider, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 25 (1986) 424.
- [336] M. Onaka, M. Kamai, Y. Izumi, *Chem. Lett.* 1985, 779.
- [337] D. R. Corbin, W. C. Seidel, L. Abrams, N. Herron, G. D. Stucky, C. A. Tolman, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1800.
- [338] Jap. Pat. 59156437 (5. Sept. 1984), Mobil Oil Corp.
- [339] W. Kranich, A. Weiss, Z. Schay, L. Guzy, *Appl. Catal.* 13 (1985) 257.
- [340] R. Denkwicz, A. Weiss, W. Kranich, *J. Wash. Acad. Sci.* 74 (1984) 19.
- [341] L. Tebassi, A. Sayari, A. Ghorbel, M. Dufaux, C. Naccache, *J. Mol. Catal.* 25 (1984) 397.
- [342] A. A. Galinskii, V. S. Gutrya, *Nefteperearab. Neftekhim. (Kiev)* 25 (1983) 22.
- [343] M. Goldwasser, C. Naccache, *Actas Simp. Iberoam. Catal.* 9th 2 (1984) 1398.
- [344] G. DelAngel, B. Coq, R. Dutartre, F. Fajula, F. Figueras, C. Leclercq, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 17 (1983) 301.
- [345] M. Dufaux, P. Gelin, C. Naccache, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 5 (1980) 261.
- [346] Jap. Pat. 59186929 (23. Okt. 1984), Asahi Chem. Ind.
- [347] P. D. Seemuth, US-Pat. 4459419 (10. Juli 1984), Ethyl Corp.
- [348] R. Ottana, A. Parmaliana, C. Zipelli, N. Giordano, *Ann. Chim. (Rome)* 73 (1983) 403.
- [349] N. P. Forbus, US-Pat. 4547618 (15. Okt. 1985), Mobil Oil Corp.
- [350] N. M. Page, Eur. Pat. 186399 (2. Juli 1986), Mobil Oil Corp.
- [351] S. A. I. Barri, D. Dave, D. Young, Eur. Pat. 150107 (31. Juli 1985), BP Co. Ltd.
- [352] K. M. Minachev, V. V. Kharlamov, J. B. Tagiev, Z. G. Zul'fugarov, *Zeolites* 4 (1983) 270.
- [353] J. P. Lucien, Eur. Pat. 98622 (5. März 1986), Shell.
- [354] P. R. Robinson, E. L. Moorehead, US-Pat. 4564603 (14. Jan. 1986), Union Oil Co.
- [355] R. Cid, P. Ryes, G. Pecchi, *J. Chem. Res. Synop.* 1986, 64.
- [356] S. D. Mekhtiev, Kh. M. Alimardanov, M. R. Musaev, M. M. Damirov, Russ. Pat. 1074853 (23. Febr. 1984), Inst. Petrochem. Process: *Otkrytiya Isobret.* 1984, 85.
- [357] M. R. Musaev, Kh. M. Alimardanov, G. T. Makhmudova, Russ. Pat. 1133253 (7. Jan. 1985); *Otkrytiya Isobret.* 1985, 93.
- [358] L. S. Marchenko, D. Z. Levin, V. A. Plakhotnik, E. S. Mortikov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1986, 94.
- [359] Kh. M. Minachev, D. B. Tagiev, Z. G. Zul'fugarov, V. V. Kharlamov, *Getorg. Katal.* 4 (1979) 505.
- [360] J. L. Cihonski, US-Pat. 4429175 (31. Jan. 1984), El Paso Products Co.
- [361] D. L. Sikkenga, T. N. Nevitt, N. F. Jerome, US-Pat. 4433190 (21. Febr. 1984), Standard Oil Co.
- [362] D. L. Sikkenga, US-Pat. 4435311 (6. März 1984), Standard Oil Co.
- [363] A. J. Kolombos, C. D. Telford, D. Young, Eur. Pat. 42252 (5. Okt. 1983), BP Co.
- [364] N. A. Kutz in B. L. Shapiro (Hrsg.): *Heterogeneous Catalysis, Proceedings of the Second Symposium*, College Station, Texas A & M University Press, College Station 1984, S. 121.
- [365] W. Hölderich, R. Fischer, W. D. Mroß, F. F. Pape, DBP 3513570 (16. Okt. 1986), BASF AG.
- [366] J. R. Anderson, P. Tsai, *Appl. Catal.* 19 (1985) 141.
- [367] S. Shepelev, K. Ione, *React. Kinet. Catal. Lett.* 23 (1983) 129, 323.
- [368] D. Young, Eur. Pat. 0093543 (26. Febr. 1986), BP Co. Ltd.
- [369] C. Pochen, US-Pat. 4120910 (17. Okt. 1978), Mobil Oil Corp.
- [370] N. Y. Chen, T. Y. Yan, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 25 (1986) 151.
- [371] A. W. Chester, Y. F. Chu, US-Pat. 4350835 (21. Sept. 1982), Mobil Oil Corp.
- [372] W. J. Ball, D. G. Stewart, US-Pat. 4354049 (12. Okt. 1982), BP Co. Ltd.
- [373] T. Inui, Y. Makino, F. Okazumi, A. Miyamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 571.

- [374] G. Sirokman, Y. Sendoda, Y. Ono, *Zeolites* 6 (1986) 299.
- [375] D. C. Bailey, S. H. Langer, *Chem. Rev.* 81 (1981) 109.
- [376] P. F. Jackson, F. G. Brian, J. Lewis, R. Ganzerla, M. Lenarda, M. Graziari, *J. Organomet. Chem.* 190 (1980) C1.
- [377] E. Mantovani, N. Palladino, A. Zanobi, *J. Mol. Catal.* 3 (1978) 285; DBP 2804307 (3. Aug. 1978), Snamprogetti SPA.
- [378] R. J. Davis, J. A. Rossin, M. E. Davis, *J. Catal.* 98 (1986) 477.
- [379] M. E. Davis, P. M. Butler, J. A. Rossin, B. E. Hanson, *J. Mol. Catal.* 31 (1985) 385.
- [380] L. H. Simons, D. C. Alexander, US-Pat. 4435517 (6. März 1984), Texaco Inc.
- [381] N. Takahashi, S. Hasegawa, N. Hanada, M. Kobayashi, *Chem. Lett.* 1983, 945.
- [382] H. Arai, H. Tominaga, *J. Catal.* 75 (1982) 188.
- [383] N. Takahashi, M. Kobayashi, *J. Catal.* 85 (1984) 89.
- [384] N. Takahashi, H. Matsuo, M. Kobayashi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 80 (1984) 629.
- [385] P. Centola, G. Terzaghi, R. DelRosso, I. Pasquon, *Chim. Ind. (Milan)* 54 (1972) 775.
- [386] E. Rode, M. Davis, B. Hanson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1477.
- [387] B. E. Hanson, M. E. Davis, D. Taylor, E. Rode, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 52.
- [388] M. E. Davis, E. Rode, D. Taylor, B. E. Hanson, *J. Catal.* 86 (1984) 67.
- [389] E. J. Rode, M. E. Davis, B. E. Hanson, *J. Catal.* 96 (1985) 563; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 716.
- [390] H. Arai, T. Yamashiro, T. Kubo, H. Tominaga, *Bull. Jpn. Pet. Inst.* 18 (1976) 39.
- [391] Kh. M. Minachev, N. Y. Usachev, A. P. Rodin, V. P. Kalinin, Y. I. Isakov, *Neftekhimiya* 19 (1979) 751; *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1981, 267, 724; 1982, 132.
- [392] Kh. M. Minachev, O. M. Nefedov, V. V. Kharlamov, S. Y. Panov, S. F. Politanskii, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1981, 1490.
- [393] Kh. M. Minachev, V. V. Kharlamov in [47], S. 497.
- [394] R. W. Diesen, Eur. Pat. 106356 (25. Apr. 1984), Dow Chemical Comp.
- [395] E. L. Moorehead, US-Pat. 4604371 (5. Aug. 1986), Union Oil Comp.
- [396] D. B. Tagiev, Kh. M. Minachev, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* 50 (1981) 1009.
- [397] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari, US-Pat. 4410501 (18. Aug. 1983), Snamprogetti S.p.A.
- [398] G. Perego, G. Bellussi, C. Corno, M. Taramasso, F. Buonomo, A. Esposito in [29a], S. 129.
- [399] C. Neri, B. Anfossi, A. Esposito, F. Buonomo, Eur. Pat. 100119 (8. Febr. 1984), Anic S.p.A.
- [400] R. A. Sheldon, *J. Mol. Catal.* 7 (1980) 107.
- [401] C. Neri, F. Buonomo, B. Anfossi, Eur. Pat. 100118 (8. Febr. 1984), Anic S.p.A.
- [402] C. Neri, F. Buonomo, Eur. Pat. 102097 (7. März 1984), Anic S.p.A.
- [403] A. Esposito, M. Taramasso, C. Neri, F. Buonomo, Br. Pat. 2116974 (5. Okt. 1985), Anic S.p.A.
- [404] C. D. Chang, S. D. Hellring, US-Pat. 4578521 (25. März 1986), Mobil Oil Corp.
- [405] A. Eposito, C. Neri, F. Buonomo, US-Pat. 4480135 (30. Okt. 1984), Anic S.p.A.
- [406] J. Hartig, A. Stoessel, G. Herrmann, L. Marosi, DOS 3222144 (15. Dez. 1983), BASF AG.
- [407] U. Romano, M. G. Clerici, G. Bellussi, F. Buonomo, Eur. Pat. 203632 (3. Dez. 1986), Enichem Sintesi S.p.A.
- [408] M. A. Tobias, US-Pat. 3728408 (17. Apr. 1973), Mobil Oil Corp.
- [409] C. J. Plank, E. J. Rosinski, G. T. Kerr, US-Pat. 4011278 (8. März 1977), Mobil Oil Corp.
- [410] J. Novakva, L. Kubelkova, P. Jiru, S. Beran, K. Nevodova in [47], S. 561.
- [411] Y. Servotte, J. Jacobs, P. A. Jacobs in [47], S. 609.
- [412] C. D. Chang, W. H. Lang, W. K. Bell in [24], S. 73.
- [413] G. P. Hagen, US-Pat. 4433174 (21. Febr. 1984), Standard Oil Co.
- [414] J. Shabtai, R. Lazar, E. Biron, *J. Mol. Catal.* 27 (1984) 35.
- [415] Y. Isakov, N. Y. Usachev, T. Isakova, K. Minachev, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1985, 1965.
- [416] Y. Isakov, N. Y. Usachev, T. Isakova, K. Minachev, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1986, 299.
- [417] Y. Isakov, K. Minachev, T. Isakova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1985, 284.
- [418] T. J. Huang, W. O. Haag, US-Pat. 4339606 (13. Juli 1982), Eur. Pat. 112821 (16. Juli 1986), Mobil Oil Corp.
- [419] G. I. Golodets, N. V. Pavlenko, L. F. Korzhova, K. M. Vaisberg, Y. I. Churkin, *Kinet. Katal.* 25 (1984) 1015.
- [420] K. Weissmermel, H.-J. Arpe: *Industrielle Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1978, S. 108.
- [421] D. G. Jones, US-Pat. 3414588 (3. Dez. 1968), Mobil Oil Corp.
- [422] K. Okumura, M. Sasamoto, K. Tanaka, Jap. Pat. 60226834 (12. Nov. 1985), Jap. Pat. 60252432 (28. Mai 1984), Jap. Pat. 60224642 (23. Apr. 1984), Nippon Zeon.
- [423] C. Chang, W. Lang, N. Morgan, Eur. Pat. 13600 (23. Juli 1980), Mobil Oil Corp.
- [424] M. T. Barlow, D. G. Stewart, Eur. Pat. 122782 (24. Okt. 1984), BP Co. Ltd.
- [425] C. D. Chang, W. H. Lang, US-Pat. 4220783 (9. Mai 1979), Mobil Oil Corp.
- [426] S. K. Roy, N. S. Rawat, P. N. Mukherjee, *Proc. Natl. Symp. Catal.* 7th, 1985, 121.
- [427] D. Feitler, W. Schimming, H. Wetstein, Eur. Pat. 131887 (23. Jan. 1985), Nepera.
- [428] Nederlandse Org. voon Zuiver Wetenschappelijk Onderzoek, Nederl. Pat. 8202884 (16. Febr. 1984).
- [429] C. D. Chang, P. D. Perkins, Eur. Pat. 82613 (29. Juni 1983), US-Pat. 4388461 (14. Juni 1983), Mobil Oil Corp.
- [430] H. LeBlanc, L. Puppe, K. Wedemeyer, DBP 3332687 (28. März 1985), Bayer AG.
- [431] K. Baer, M. Decker, J. Schmidt, G. Leibner, H. Sperber, US-Pat. 3324165 (6. Juni 1967), BASF AG.
- [432] F. Foley, F. C. Mawer, DBP 2056295 (27. Mai 1971), ICI Ltd.
- [433] W. Hölderich, H. Lendle, P. Magnussen, H. Leitner, J. H. Manegold, W. Leitenberger, Eur. Pat. 196554 (8. Okt. 1986), BASF AG.
- [434] B. Milligan, R. K. Pinschmidt, US-Pat. 4341898 (27. Juli 1982), Air Prod. Chem.
- [435] A. V. Rao, M. N. Rao, K. Garyali, P. Kumar, *Chem. Ind. (London)* 1984, 270.
- [436] C. D. Chang, W. H. Lang, R. B. Lapierre, US-Pat. 4231955 (4. Nov. 1980), Mobil Oil Corp.
- [437] Y. Ono, K. Hatada, K. Fujita, A. Halgeri, T. Keii, *J. Catal.* 41 (1976) 322.
- [438] K. Fujita, K. Hatada, Y. Ono, T. Keii, *J. Catal.* 35 (1974) 325.
- [439] Y. Ono, A. Halgeri, M. Kaneko, K. Hatada, *ACS Symp. Ser.* 40 (1977) 596.
- [440] K. Hatada, M. Shimada, K. Fujita, Y. Ono, T. Keii, *Chem. Lett.* 1974, 439.
- [441] K. Hatada, M. Shimada, Y. Ono, T. Keii, *J. Catal.* 37 (1975) 166.
- [442] D. Mravec, J. Balko, J. Ilavsky, *Chem. Prum.* 36 (1986) 82.
- [443] W. Hölderich, H. Hoffmann, H. Lermer, Eur. Pat. 2242220 (3. Juni 1987), BASF AG.
- [444] S. J. Miller, US-Pat. 4608450 (26. Aug. 1986), Chevron Res. Co.
- [445] S. J. Miller, US-Pat. 4542251 (17. Sept. 1985), Chevron Res. Co.
- [446] P. J. Garegg, S. Koepper, P. Ossowski, J. Thiem, *J. Carbohydr. Chem.* 5 (1986) 59.
- [447] R. M. Dessau, US-Pat. 4554262 (19. Nov. 1985), Mobil Oil Corp.
- [448] H. Tiltscher, K. Dialer, W. Jaeger, DBP 3421049 (12. Dez. 1985).
- [449] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, E. M. Flanigan in [21], S. 97.
- [450] E. M. Flanigan, B. M. Lok, R. L. Patton, S. T. Wilson in [29a], S. 103.
- [451] *Chem. Eng. News* 63 (1985) Nr. 1, S. 47.
- [452] *Chem. Eng. News* 63 (1985) Nr. 1, S. 15.
- [453] T. J. Pinnavaia, *Science* 220 (1983) 365.
- [454] G. Boxhoorn, J. Moolhuysen, J. G. F. Coolegem, R. A. van Santen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1305.
- [455] U. Dettmeier, K. Eichler, K. Kühlein, E. J. Leupold, H. Litterer, *Angew. Chem.* 99 (1987) 470; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 468.