

## Experimentelles

Verfahren zur Trägerung und Markierung von Zirconocenen: Alle Experimente wurden unter Argon mit der Schlenk-Technik durchgeführt. Katalysator **B**: 2.50 g SiO<sub>2</sub>/MAO (25% MAO auf Silica, TA 02794/HL, Witco GmbH, Bergkamen) wurden in 100 mL Toluol suspendiert, dann wurden 7 mg **4** in 50 mL Toluol bei Raumtemperatur zugegeben. Diese Mischung wurde 2 h gerührt. Nachfolgend wurde eine Lösung von 60 mg **1** in 50 mL Toluol tropfenweise zugegeben und die Mischung eine weitere Stunde gerührt. Die nahezu farblose überstehende Lösung wurde abfiltriert, das erhaltene Silica/MAO/Zirconocen/Farbstoff-System zweimal mit Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Katalysatoren **C–E** wurden auf die gleiche Weise hergestellt.

Polymerisationen: Allgemeines Verfahren: Zwei Katalysatoren wurden gemischt und gleichzeitig in einem Reaktorbehälter zur Ethenpolymerisation eingesetzt. 400 mL Isobutan und 5 mL TIBA (10% in *n*-Hexan) wurden in einen 1-L-Stahlautoklaven (Büchi) gegeben und mit Ethen gesättigt (Standardbedingungen: 40 bar, 70 °C). Die Mischung der Katalysatoren wurde durch eine Schleuse mittels Argon in den Reaktor gebracht. Nach 90 min wurde die Reaktion durch Ablassen des Druckes beendet.<sup>[10]</sup>

Eingegangen am 17. November 1999,  
veränderte Fassung am 9. August 2000 [Z14287]

## Maßgeschneiderte Alken-Oligomerisierung mit Zeolith H-ZSM-57\*\*

Johan A. Martens,\* Raman Ravishankar,  
Igor E. Mishin und Pierre A. Jacobs

Die Oligomerisierung kurzer Alkene dient in der chemischen Industrie zur Herstellung von C<sub>6</sub> bis C<sub>12</sub>-Alkenen, die ihrerseits zu Weichmachern und Tensidalkoholen hydroformyliert werden.<sup>[1]</sup> Industrielle Alken-Oligomerisierungen in flüssiger Phase liefern mit Übergangsmetallkatalysatoren unverzweigte 1-Alkene.<sup>[1–3]</sup> Für die Synthese verzweigter höherer Alkene werden die Ausgangsalkene in flüssiger, gasförmiger, flüssig-gasförmiger oder überkritischer Phase mit heterogenen sauren Katalysatoren umgesetzt.<sup>[1, 4, 5]</sup>

Der 1935 von Ipatieff und Egloff<sup>[6]</sup> entwickelte Katalysator phosphorige Säure auf Kieselgur wird in der Oligomerisierung von verdünntem Propen und Buten bei Temperaturen und Drücken von bis zu 520 K bzw. 8.5 MPa eingesetzt.<sup>[7]</sup> Der Katalysator ist unselektiv, die Betriebsbedingungen sind kritisch. Saure Zeolithe, insbesondere H-ZSM-5, werden für die Umwandlung leichter Alkene in Kohlenwasserstoff-Treibstoffe und -Schmiermittel genutzt.<sup>[8]</sup> Prozesstemperaturen oberhalb von 473 K sind hierbei erforderlich, um ein Verstopfen der Kanäle durch Ablagerung höherer Oligomere zu vermeiden.<sup>[9]</sup> In ZSM-5 müssen die Oligomerisierungsprodukte zunächst in ihre linearen Isomere umgelagert werden, damit sie aus dem Kanalsystem diffundieren können.<sup>[10]</sup> Des Weiteren katalysiert H-ZSM-5 neben der Oligomerisierung auch Cyclisierungen und Wasserstoffübertragungsreaktionen, die zu komplexen Reaktionsgemischen führen, welche auch Arene, Cycloalkane und Alkane enthalten.<sup>[11]</sup>

Bei der sauer katalysierten Alken-Oligomerisierung sind Alkylcarbeniumionen beteiligt: Die Einzelschritte der Reaktion sind 1) die Protonierung des Alkens unter Bildung eines Alkylcarbeniumions, 2) die Addition eines weiteren Alkens an das Alkylcarbeniumion, 3) eine mögliche Gerüstumlageung und 4) die Deprotonierung. Ist im Schritt 2) die Annäherung der Doppelbindung an das positiv geladene Kohlenstoffatom erschwert, so wandert ein allylisches Wasserstoffatom unter Bildung eines Alkans und eines Allylkations. Letzteres ist eine Vorstufe von den Katalysator deaktivierenden Verbindungen.<sup>[12]</sup> Der ideale Zeolith-Katalysator sollte demnach eine kreuzweise Anordnung des Alkens und des Alkylcarbeniumkations gegenüber einer parallelen begünstigen, um die Wasserstoffübertragung zu unterdrücken (Abbildung 1).

Beim Durchforsten der bekannten Zeolithstrukturen<sup>[13]</sup> nach einem passenden Porensystem stießen wir auf Zeolith ZSM-57 mit MFS-Topologie. Dieser kaum untersuchte Zeo-

- [1] a) S. M. Senkan, *Nature* **1998**, *394*, 350; b) P. Cong, R. D. Doolen, Q. Fan, D. M. Giaquinta, S. Guan, E. W. McFarland, D. M. Poojary, K. Self, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 508; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 484; c) A. Holzwarth, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2788; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2644; d) M. Orschel, J. Klein, H.-W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2961; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2791; M. T. Reetz, M. H. Becker, H.-W. Klein, D. Stöckigt, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1872; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1758; e) B. Jandeleit, D. J. Schäfer, T. S. Powers, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2648; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2495.
- [2] a) S. Broccolini, K. James, V. Tangpasuthadol, J. Kohn, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4553; b) X.-D. Xiang, X. Sung, G. Briceno, Y. Lou, K.-A. Wang, H. Chang, W. G. Wallace-Freedman, S.-W. Chen, P. G. Schulz, *Science* **1995**, *268*, 1738; c) T. R. Boussie, C. Coutard, H. Turner, V. Murphy, T. S. Powers, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3472; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3272; d) C. Hinderling, P. Chen, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2393; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2253.
- [3] a) H.-H. Brintzinger, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143 Berichtigung: *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1652; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1368; b) H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R.-M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143; c) G. Fink, R. Mülhaupt, H.-H. Brintzinger, *Ziegler Catalysts*, Springer, Berlin, **1995**.
- [4] a) S. B. Roscoe, J. M. J. Frechet, J. W. Walzer, A. J. Dias, *Science* **1998**, *280*, 270; b) M. Stork, M. Koch, M. Klapper, K. Müllen, H. Gregorius, U. Rief, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 210.
- [5] M. Stork, A. Herrmann, M. Klapper, K. Müllen, DE-B 199 27 483, **1999**.
- [6] a) G. Fink, B. Steinmetz, B. Tesche, C. Przybyla, J. Zechlin, *Acta Polym.* **1997**, *48*, 392; b) E. Bonini, V. Fraaije, G. Fink, *J. Polym. Sci. Part A* **1995**, *3*, 2393.
- [7] F. O. Holtrup, G. R. J. Müller, H. Quante, S. DeFeyter, F. C. De Schryver, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 219.
- [8] A. Herrmann, M. Stork, K. Müllen, DE-B 199 27 482, **1999**.
- [9] a) Übersicht: H. Langhals, *Heterocycles* **1995**, *40*, 477; b) L. Feiler, H. Langhals, K. Polborn, *Liebigs Ann.* **1995**, *1229*; c) H. Quante, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1487; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1323; d) F. O. Holtrup, G. R. J. Müller, J. Uebe, K. Müllen, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 6847; e) U. Rohr, P. Schlichting, A. Böhm, M. Gross, K. Meerholz, C. Bräuchle, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1463; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1434.
- [10] Alle hier vorgestellten Polymerisationsexperimente wurden mindestens zweimal reproduziert.

[\*] Prof. J. A. Martens, Dr. R. Ravishankar, Dr. I. E. Mishin, Prof. P. A. Jacobs  
Centrum voor Oppervlaktechemie en Katalyse  
Katholieke Universiteit Leuven  
Kardinaal Mercierlaan 92, 3001 Heverlee (Belgien)  
Fax: (+32) 16-321998  
E-mail: johan.martens@agr.kuleuven.ac.be

[\*\*] J.A.M. und P.A.J. danken der flämischen Regierung für die finanzielle Unterstützung (G.O.A.) dieser Arbeit.

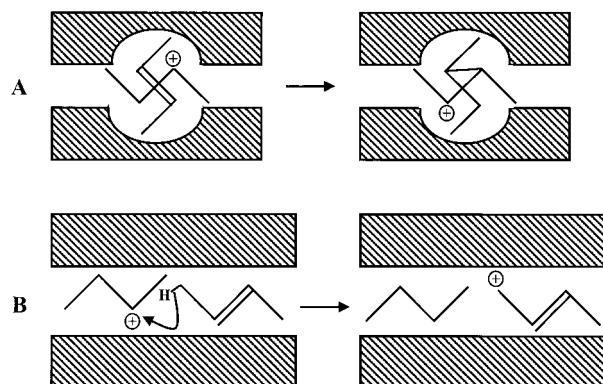


Abbildung 1. A) Durch die kreuzweise Anordnung von *trans*-But-2-en und des 2-Butylkations in Kanal und Nische wird die Addition begünstigt; B) die parallele Anordnung in einem geraden Kanal führt zur Übertragung des allylischen Hydridatoms.

lith<sup>[14, 15]</sup> weist entlang der kristallographischen *a*-Richtung 10-Ring-Kanäle und entlang der *b*-Richtung 8-Ring-Kanäle auf (Abbildung 2). An den Kreuzungspunkten der Kanäle entstehen so in den 10-Ring-Kanälen flache, breite Nischen, die

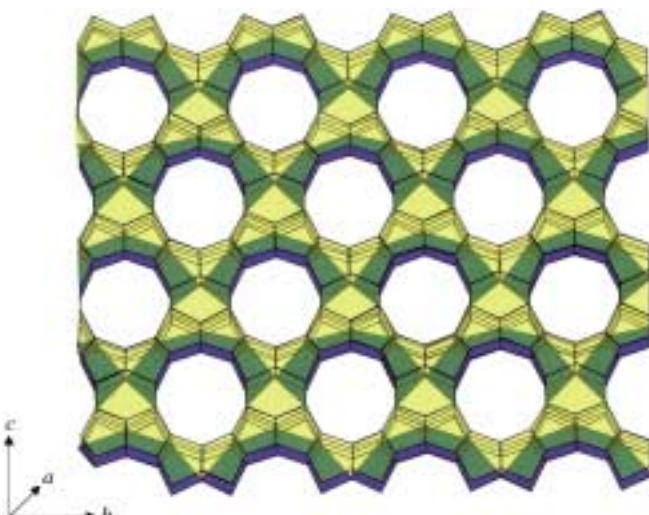


Abbildung 2. Darstellung der MFS-Gerüsttopologie. Die Nischen entlang der 10-Ring-Kanäle sind blau hervorgehoben.

in *b*-Richtung durch die elliptischen 8-Ringe begrenzt werden, da diese mit einem kristallographischen freien Durchmesser von  $0.33 \times 0.48$  nm für Kohlenwasserstoffe zu eng sind. Die Positionen zweier *trans*-But-2-en-Moleküle in einem ZSM-57-Cluster wurden auf der Grundlage ihrer van-der-Waals-Wechselwirkungen optimiert (Abbildung 3). Die Kanal-Nischen-Struktur erzwingt die gewünschte kreuzweise Anordnung der beiden C<sub>4</sub>-Ketten und begünstigt so die nachfolgende Bildung des Dimers *trans*-3,4-Dimethylhex-2-en.

Zeolith ZSM-57 wurde unter Verwendung von N,N,N',N'',N''-Hexaethylpentamethylenammonium-Ionen als Templat hergestellt.<sup>[16]</sup> Molecular-Modeling-Rechnungen zu folge befindet sich das positiv geladene Stickstoffatom dieser organischen Kationen während der Kristallisation direkt vor einer Nische und sorgt dort für den Einbau einer negativen

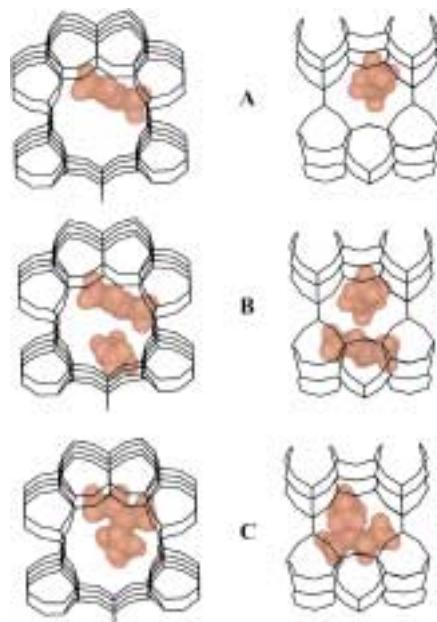


Abbildung 3. Die kreuzweise Anordnung von *trans*-But-2-en-Molekülen in den ZSM-57-Poren führt zur Bildung von *trans*-3,4-Dimethylhex-2-en (Blick entlang der 10-Ring-Kanäle (links) und der 8-Ring-Kanäle (rechts) des Zeoliths). A) Ein einzelnes *trans*-But-2-en-Molekül in bevorzugter Lage in der Nische; B) ein zweites *trans*-But-2-en-Molekül im Kanal; C) optimierte Lage des *trans*-3,4-Dimethylhex-2-en-Moleküls, in dem die ursprüngliche kreuzweise Anordnung der beiden C<sub>4</sub>-Moleküle erhalten ist.

Ladung in das Zeolithgerüst. Beim Calcineren wird dieses anionische Zentrum in ein saures überführt. Zu Vergleichszwecken wurden einige weitere Zeolithe mit anderen Porenstrukturen ausgewählt, und zwar solche mit sich nicht kreuzenden 10-Ring-Kanälen (TON, ZSM-48, AEL-Topologien), mit 10-Ring-Kanälen, die sich mit 8-Ring-Kanälen kreuzen (FER), mit sich kreuzenden 10-Ring-Kanälen (MFI, MEL), mit sich nicht kreuzenden 10- und 12-Ring-Kanälen (MWW) sowie mit sich kreuzenden 12-Ring-Kanälen (BEA\*). Zur experimentellen Bewertung der Aktivität dieser Katalysatoren in der Oligomerisierung von But-2-en (Tabelle 1) wurde die Reaktionstemperatur schrittweise beginnend bei 353 K gesteigert, bis der Umsatz an But-2-en oberhalb von 60 % lag. Mit allen Katalysatoren trat eine rasche Doppelbindungsomerisierung auf, weshalb zur Berechnung des Umsatzes alle C<sub>4</sub>-Doppelbindungsomere zusammengefasst und als nichtumgesetzte behandelt wurden.

Mit dem Katalysator H-ZSM-57 wurde bereits bei 353 K ein Butenumatz von 89 % erzielt. Die anderen Zeolithe benötigten für ähnliche Resultate höhere Temperaturen (383–483 K; Tabelle 1). H-ZSM-57 verband hier eine hohe Aktivität mit einer hohen Selektivität zugunsten der C<sub>8</sub>-Alkene (86 %). C<sub>12</sub>-Alkene wurden nur in geringen Mengen gebildet. Die anderen Katalysatoren waren weitaus weniger C<sub>8</sub>-selektiv.

H-ZSM-57 behält seine Aktivität sogar bei 298 K. Nach einer Stunde bei dieser Temperatur beträgt die Umsatzgeschwindigkeit 33 %, nach einer weiteren Stunde aber weniger als 1 %. Bei 353 K sank die Umsatzgeschwindigkeit wesentlich langsamer. Nach einem Umsatz von etwa 20 g But-2-en pro Gramm Zeolith betrug die Umsatzgeschwindigkeit

Tabelle 1. Oligomerisierung von 2-Buten<sup>[a]</sup> mit verschiedenen Zeolith-Katalysatoren.

Zeolith	Topologie	Si/Al	T [K]	Umsatz [%]	C <sub>6</sub> –C <sub>7</sub>	Produktverteilung [Gew.-%]			
						C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub> –C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub> <sup>[b]</sup>
H-ZSM-57	MFS	27	353	89	0.3	85.7	1.1	12.8	0.0
H-ZSM-48	–	50	383	82	0.9	60.5	9.9	24.9	3.8
H-Beta	BEA*	12.5	393	79	1.2	50.7	14.1	28.9	5.0
H-Ferrierit	FER	6.2	413	66	1.5	69.5	7.6	19.8	1.6
H-SAPO-11	AEL	–	413	73	1.4	60.7	7.7	24.8	5.5
H-ZSM-11	MEL	45	413	90	2.3	56.6	10.8	26.8	3.6
H-ZSM-22	TON	30	423	82	0.9	57.6	4.0	30.4	7.2
H-MCM-22	MWW	45	433	95	6.1	52.2	22.2	19.5	0.0
H-ZSM-5	MFI	26	435	72	5.9	56.8	13.9	23.4	0.0

[a] Zusammensetzung des Zulaufs: 16 Gew.-% 2-Buten, 78 Gew.-% Propan, 6 Gew.-% Pentan;  $W/F_0 = 115 \text{ kg s mol}^{-1}$ . [b] C<sub>13</sub> und höhere Oligomere.

noch 60 % der Anfangsgeschwindigkeit bei einer C<sub>8</sub>-Selektivität von 91 %. Eine Temperaturerhöhung um 20 Grad stellte die ursprüngliche Aktivität wieder her und führte zu einem noch geringeren Abfall der Aktivität mit der Zeit. Die Temperatur wurde schrittweise auf 473 K erhöht, um der Desaktivierung bei gleichbleibender hoher C<sub>8</sub>-Selektivität entgegenzuwirken. Cracking und andere Nebenreaktionen traten erst bei Temperaturen oberhalb von 473 K auf. Zeolith H-ZSM-57 kann periodisch durch Calcination an der Luft regeneriert werden.

Die erwarteten primären Produkte der sauer katalysierten Kondensation von zwei Molekülen But-2-en sowie von je einem Molekül But-1-en und But-2-en sind 3,4-Dimethylhexene bzw. 3-Methylheptene. Bei 298 K bestand die C<sub>8</sub>-Fraktion zu 76 bzw. 9 % aus diesen Verbindungen. Bei den übrigen Produkten handelt es sich um Isomere, die durch Methylgruppenverschiebung hervorgehen. Bei höheren Temperaturen nahm der Anteil dieser Produkte zu. Die Verzweigung oder Linearisierung der C<sub>8</sub>-Produkte war hingegen eingeschränkt: Bei 423 K enthielt die C<sub>8</sub>-Fraktion lediglich 2.8 % lineare und 1.4 % dreifach verzweigte Octenisomere.

Zum Verständnis der Funktion von H-ZSM-57 während der Oligomerisierung wurden Molecular-Modeling-Rechnungen durchgeführt und die Abstoßungspotentiale berechnet (Tabelle 2).<sup>[17]</sup> Propen, n-Buten und n-Penten passen in die Nischen und lassen im Kanal genügend Platz für die Reaktion mit einem linearen oder methylverzweigten Alken. Isobuten kann mit sich selbst oder mit Isopenten dimerisieren, während die Reaktion mit höheren methylverzweigten Alkenen sterisch gehindert ist. n-Hexene, Methylpentene und Methylhe-

xene passen nicht in die Nischen. Befinden sie sich jedoch im Kanal, können sie mit C<sub>3</sub>-, n-C<sub>4</sub>- oder n-C<sub>5</sub>-Alkenen in den Nischen reagieren. Unter den dimethylverzweigten Alkenen werden Dimethylpentene bei der Kombination mit Propen in den Nischen am wenigsten abgestoßen. Eine erhebliche Abstoßung tritt zwischen Dimethylhexenen und einem beliebigen Alken in den Nischen auf.

Damit erklärt sich die experimentelle Beobachtung, dass aus Butenen mit H-ZSM-57 nur geringe Mengen an C<sub>12</sub>-Alkenen gebildet werden (Tabelle 1), die hauptsächlich aus Dimethylhexenen bestehende C<sub>8</sub>-Fraktion ist kaum reaktiv. Die beobachteten C<sub>12</sub>-Produkte waren zwei- oder dreifach verzweigt, was ihre Bildung aus linearen oder einfach verzweigten C<sub>8</sub>-Isomeren belegt.

In einem Experiment mit Pent-1-en bei 373 K und einem Umsatz von 60 % wurden selektiv dimethylverzweigte C<sub>10</sub>-Alkene gebildet. Eine nachfolgende Bildung von C<sub>15</sub>-Alkenen durch Reaktion von Pentenen mit dimethylverzweigten Isodecenen wurde, wie erwartet, unterdrückt.

Weitere Versuche wurden mit Mischungen aus C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Alkenen durchgeführt (Abbildung 4). Propen und Buten waren ähnlich reaktiv. Als primäre Produkte entstehen C<sub>6</sub>- bis C<sub>9</sub>-Alkene durch Dimerisierung und Codimerisierung der

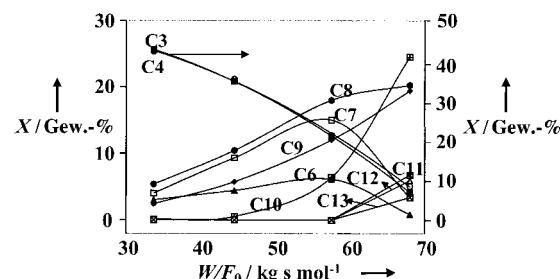


Abbildung 4. Verteilung  $X$  [Gew.-%] der Reaktionsprodukte einer Propen-Buten-Mischung, welche mit H-ZSM-57 nach unterschiedlichen Kontaktzeiten  $W/F_0$  [kg s mol<sup>-1</sup>] ( $W$  = Katalysatorgewicht [kg];  $F_0$  = molare Fließgeschwindigkeit [mol s<sup>-1</sup>] der Alkene am Reaktoreingang) bei 423 K erhalten wurde. Die Zusammensetzung des Zulaufs ist in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 2. Überschuss-Abstoßungspotential [kJ mol<sup>-1</sup>] von Alkenen in ZSM-57.<sup>[a]</sup>

Alken in Kanal	Alken in Nische							
	n-C <sub>3</sub>	n-C <sub>4</sub>	i-C <sub>4</sub>	n-C <sub>5</sub>	i-C <sub>5</sub>	n-C <sub>6</sub>	MB-C <sub>6</sub>	
C <sub>3</sub>	0	0	0	0	1	13	11	25
n-C <sub>4</sub>	0	2	0	0	2	11	6	24
i-C <sub>4</sub>	0	1	0	0	0	12	23	51
n-C <sub>5</sub>	0	1	7	0	3	38	12	51
i-C <sub>5</sub>	0	2	8	1	27	16	23	27
n-C <sub>6</sub>	0	2	0	2	2	35	12	100
MB-C <sub>6</sub>	0	3	11	2	28	16	44	n.b.
n-C <sub>7</sub>	0	2	7	2	2	9	29	n.b.
MB-C <sub>7</sub>	5	5	85	14	28	41	n.b.	n.b.
DB-C <sub>8</sub>	31	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

[a] MB, DB: mono- bzw. dimethylverzweigt; n.b. = nicht bestimmt.

C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Alkene sowie durch Codimerisierung von Methylpentenen mit dem C<sub>3</sub>-Alken, wobei all diese Kombinationen durch das System aus Nischen und Kanälen begünstigt werden (Tabelle 2). Nach langen Kontaktzeiten reagierten die monomethylverzweigten C<sub>6</sub>-Isomere und die mono- sowie

die dimethylverzweigten C<sub>7</sub>-Isomere weiter zu C<sub>8</sub>- bis C<sub>13</sub>-Alkenen. Diese Verbindungen mit zwei oder mehr Methylverzweigungen können nicht mit einem beliebigen kürzeren Molekül coadsorbiert werden und sind daher inert gegenüber diesem Katalysator.

In binären C<sub>3</sub>+C<sub>5</sub>- sowie C<sub>4</sub>+C<sub>5</sub>-Mischungen waren ebenfalls beide Alkene gleich reaktiv (Tabelle 3). Es entstanden die C<sub>6</sub>- bis C<sub>13</sub>-Produkte, wobei die C<sub>8</sub>- bis C<sub>11</sub>-Verbindungen

Tabelle 3. Umsatz und Produktverteilung bei der Oligomerisierung binärer Alken-Mischungen mit H-ZSM-57 bei 423 K.

	C <sub>3</sub> + C <sub>4</sub> <sup>[a]</sup>	C <sub>3</sub> + C <sub>5</sub> <sup>[b]</sup>	C <sub>4</sub> + C <sub>5</sub> <sup>[c]</sup>
Umsatz [%]			
C <sub>3</sub>	86	93	–
C <sub>4</sub>	83	–	90
C <sub>5</sub>	–	85	87
Produktverteilung [Gew.-%]			
C <sub>6</sub>	1	5	0
C <sub>7</sub>	4	0	0
C <sub>8</sub>	24	41	9
C <sub>9</sub>	23	22	36
C <sub>10</sub>	29	10	37
C <sub>11</sub>	8	18	0
C <sub>12</sub>	7	6	12
C <sub>13</sub>	4	0	5

[a] Zusammensetzung des Zulaufs: 7 Gew.-% Propen, 7 Gew.-% 1-Buten, 76 Gew.-% Isobutan, 5 Gew.-% Pentan; W/F<sub>0</sub>=68 kgsmol<sup>-1</sup>. [b] Zusammensetzung des Zulaufs: 9.8 Gew.-% Propen, 8.9 Gew.-% 1-Penten, 74.5 Gew.-% Butan, 6.8 Gew.-% Isobutan; W/F<sub>0</sub>=72 kgsmol<sup>-1</sup>. [c] Zusammensetzung des Zulaufs: 7 Gew.-% 1-Buten, 10 Gew.-% 1-Penten, 10 Gew.-% Propan, 76 Gew.-% Isobutan; W/F<sub>0</sub>=158 kgsmol<sup>-1</sup>.

am häufigsten waren. Die Hauptprodukte der C<sub>3</sub>+C<sub>5</sub>-Mischung lassen sich durch die bevorzugten Di- und Trimerisierung des C<sub>3</sub>-Alkens, die Codimerisierung der C<sub>3</sub>- und der C<sub>5</sub>-Alkene und die Dimerisierung der C<sub>5</sub>-Alkene erklären. Andere Reaktionen traten nur im geringen Umfang auf, da sie ungünstigere Molekulkombinationen erfordern. Die Mischung C<sub>4</sub>+C<sub>5</sub> gibt in energetisch bevorzugten Dimerisierungen und Codimerisierungen C<sub>8</sub>-, C<sub>9</sub>- und C<sub>10</sub>-Alkene. Die kaum signifikante Bildung von C<sub>12</sub>- und C<sub>13</sub>-Produkten kann durch die Kondensation methylverzweigter C<sub>8</sub>-Isomere mit C<sub>4</sub>- bzw. C<sub>5</sub>-Alkenen erklärt werden.

Die Selektivität zugunsten der Hydrierung der eingesetzten Alkene zu den entsprechenden Alkanen war in allen Experimenten kleiner als 0.8%. Alle anderen Zeolithe wiesen für die Sättigung der Doppelbindung eine wesentlich höhere Selektivität auf, z.B. etwa 10% mit H-ZSM-22 (Tabelle 1).

Die außerordentliche Aktivität, Stabilität und Selektivität von H-ZSM-57 für die Alken-Oligomerisierung beruht auf seiner Kanalstruktur mit Seitennischen, die eine kreuzweise Anordnung der Alkene begünstigt und damit einen Hydridtransfer unterbindet. Mit H-ZSM-57 kann das Molekulargewicht der gebildeten Oligomere durch einfaches Mischen der geeigneten Alkene maßgeschneidert werden.

### Experimentelles

Die Katalyseexperimente wurden in einem Stromabwärts-Festbettreaktor durchgeführt, im dem sich zu Partikeln von 250–500 µm Durchmesser gepresstes Zeolithpulver befand. Das Totvolumen im Reaktorrohr wurde

mit Glaskugeln ähnlicher Größe verfüllt. Die flüssigen reinen Komponenten wurden in einer Mischkammer mit Magnetrührer bei einem Druck von 7 MPa gemischt und dann mit Hilfe eines elektronischen Massenflussreglers für Flüssigkeiten in den Reaktor überführt. Dort wurde ein Druck von 6 MPa aufrechterhalten. Proben des flüssigen Produktes wurden am Reaktorausgang über ein Probenventil mit einem Innenvolumen von 0.1 µL genommen und mit einem angeschlossenen Gaschromatographen direkt untersucht. Die Gerüstverzweigung und die Kohlenstoffzahl der Oligomere wurden mit einem separaten Gaschromatographen mit Hydrierseinheit bestimmt.

Für die Berechnung des Lennard-Jones-(12,6)-Potentials zwischen Zeolith H-ZSM-57 und einem Alken wurde ein starres reines SiO<sub>2</sub>-MSF-Gerüst angenommen. Die Dispersions- und Abstoßungskonstanten stammen aus Lit. [17]. Alle Rechnungen wurden an einem Gerüstfragment mit 1280 Sauerstoffatomen durchgeführt. Die Geometrie des organischen Moleküls wurde mit dem Programm Hyperchem von Hypercube Inc. optimiert. Die optimierten Moleküle wurden in das Gerüstfragment eingebracht und hinsichtlich ihrer Lage optimiert. Hierzu diente eine Translations-Rotations-Prozedur, die sich an der stärksten Energieabnahme in drei Dimensionen orientierte. Das Überschuss-Abstoßungspotential (Tabelle 2) ist die Differenz zwischen der potentiellen Energie des betrachteten Alkens und der eines positionsoptimierten einfach methylverzweigten Alkens gleichen Molekulargewichtes. Letztere beträgt für die C<sub>6</sub>- bis C<sub>13</sub>-Isomere –79, –91, –107, –120, –133, –144, –154 bzw. –164 kJ mol<sup>-1</sup>.

Eingegangen am 19. Juni 2000 [Z 15285]

- [1] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, VCH, Weinheim, **1994**.
- [2] F. Nierlich, *Hydrocarbon Process* **1992**, 2, 45–46.
- [3] Y. Chauvin, J. Gaillard, J. Léonard, P. Bonnifay, J. W. Andrews, *Hydrocarbon Process* **1982**, 110–112.
- [4] R. L. Shubkin, *Synthetic Lubricants and High-Performance Functional Fluids* (Hrsg.: R. L. Shubkin), Marcel Dekker, New York, **1993**, S. 1–40.
- [5] C. T. O'Connor, M. Kojima, *Catal. Today* **1990**, 6, 329–349.
- [6] V. N. Ipatieff, B. B. Corson, G. Egloff, *Ind. Eng. Chem.* **1935**, 27, 1077–1081.
- [7] S. A. Tabak, F. J. Krambeck, W. E. Garwood, *AIChE J.* **1986**, 32, 1526–1531.
- [8] K. G. Wilshier, P. Smart, R. Western, T. Mole, T. Behrsing, *Appl. Catal.* **1987**, 31, 339–359.
- [9] J. P. van den Berg, J. P. Wolthuizen, A. D. H. Clague, G. R. Hays, R. Huis, J. H. C. van Hooff, *J. Catal.* **1983**, 80, 130–138.
- [10] C. S. H. Chen, R. F. Bridger, *J. Catal.* **1996**, 161, 687–693.
- [11] R. J. Quann, L. A. Green, S. A. Tabak, F. J. Krambeck, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, 27, 565–570.
- [12] C. Naccache, *Deactivation and Poisoning of Catalysts, Chemical Industries Series*, Vol. 20, Marcel Dekker, New York, **1985**, S. 185–203.
- [13] W. M. Meier, D. H. Olson, C. Baerlocher, *Zeolites* **1996**, 17, 1–230.
- [14] S. Ernst, J. Weitkamp, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 65, 645–652.
- [15] J. L. Schlenker, J. B. Higgins, E. W. Valyocsik, *Zeolites* **1990**, 10, 293–296.
- [16] E. W. Valyocsik, N. M. Page, *Eur. Pat. Appl.* 174121, **1986**.
- [17] S. D. Picket, A. K. Nowak, J. M. Thomas, A. K. Cheetham, *Zeolites* **1989**, 9, 123–135.