



# **Entwicklung basischer Feststoffkatalysatoren für industrielle Anwendungen**

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der Carl von Ossietzky  
Universität Oldenburg zur Erlangung des Grades und Titels eines

**Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**

angenommene

**Dissertation**

vorgelegt von

**Oliver Meyer**

geboren am 09.05.1981 in Oldenburg

Gutachter: Prof. Dr. Dr. h. c. Frank Rößner

Zweitgutachter: Prof. Dr. Axel Brehm

Tag der Disputation: 15.07.2011

*Meinen Eltern*

## **DANKSAGUNG:**

Diese Arbeit entstand im Zeitraum von November 2007 bis Mai 2011 in einer Kooperation der Technischen Chemie 2 der Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg mit der Süd-Chemie AG.

Sowohl auf universitärer als auch auf Seiten der Süd-Chemie AG haben viele Personen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen, denen ich an dieser Stelle danken möchte.

Zunächst möchte ich Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Frank Rößner und Herrn Dr. Richard Fischer von der Süd-Chemie AG für das Zustandekommen der Kooperation und die interessante Themenstellung danken. Beide standen mir im Verlauf der Arbeit immer wieder mit hilfreichen Anregungen zur Seite.

Herrn Prof. Dr. Axel Brehm danke ich für die Bereitschaft, diese Arbeit als Zweitgutachter zu bewerten.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Rainer Rakoczy für die optimale Zusammenarbeit und Herrn Thomas Rensing für die Vorbereitung und Koordination der Analysen der Zeolithe, Hydrotalcite und Mischoxide.

Ein großer Dank gebührt der gesamten Analytischen Abteilung der zentralen Forschung der Süd-Chemie AG in Heufeld für die Durchführung der Elementaranalysen, Pulverdiffraktometrie- sowie TG/DSC/MS-Messungen.

Auf Seiten der Technischen Chemie 2 der Universität Oldenburg möchte ich Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Frank Rößner für die konstruktiven Anregungen und die immerwährende Diskussionsbereitschaft über die gesamte Zeit meiner Doktorarbeit danken.

Meinem Diplomanden Herrn Mario Soorholtz gilt mein Dank für den Aufbau des Messstandes zur Durchführung der Aldolkondensation von *n*-Butanal sowie für die Durchführung von Versuchen zur Aldolkondensation. Meinem Bacheloranden Herrn Steffen Grieshammer danke ich für die Synthese von Hydrotalciten mit Seltenerdmetallen und einen Teil der Charakterisierung derselbigen.

Zudem möchte ich meinem Auszubildenden Herrn Benedikt Berger für die Durchführung von Versuchen im Bereich der Hydrotalcitsynthese, Charakterisierung, Umesterung und Aldolkondensation danken.

Der gesamten Arbeitsgruppe der Technischen Chemie 2 danke ich für die angenehme und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre.

Nicht zuletzt möchte ich meinen Eltern sowie meiner Tante und meinem Onkel Almut und Manfred Elies danken, die mich nicht nur während meiner Doktorarbeit, sondern während der gesamten Studienzeit unterstützt haben.

Meiner gesamten Familie und allen Freunden danke ich für die moralische Unterstützung.

# INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung .....	1
2	Literaturübersicht .....	4
2.1	Hydrotalcite (HT) .....	4
2.1.1	Struktur und Aufbau der Hydrotalcite .....	4
2.1.1.1	Einfluss der Anionen auf die Struktur der Hydrotalcite .....	6
2.1.2	Synthese von Hydrotalciten .....	8
2.1.2.1	Synthese von Hydrotalciten mit organischen Anionen .....	9
2.1.3	Thermisches Verhalten von Hydrotalciten und der Übergang in die entsprechenden Mischoxide .....	10
2.1.4	Rehydratisierung von kalzinierten Hydrotalciten .....	15
2.1.5	Einflussfaktoren auf die Basizität und die katalytische Aktivität von kalzinierten Hydrotalciten (Mischoxiden) .....	16
2.1.5.1	Einfluss der Kationenzusammensetzung .....	16
2.1.5.2	Einfluss der Kalzinierungstemperatur .....	18
2.1.5.3	Einfluss der Zwischenschicht-Anionen .....	20
2.2	Zeolithe .....	20
2.2.1	Struktur und Aufbau der Zeolithe .....	21
2.2.1.1	Aufbau von Zeolithen des Faujasit-Typs (FAU) .....	22
2.2.2	Ionenaustausch an Zeolithen .....	23
2.2.3	Basische Zeolithe .....	24
2.3	Umesterung von Triglyceriden .....	25
2.3.1	Grundlagen der Umesterung - vom Triglycerid zum Fettsäuremethylester .....	25
2.3.2	Industrielle Biodieselproduktion .....	28
2.3.3	Umesterung in Gegenwart von Feststoffkatalysatoren .....	30

2.3.4	GC-Analytik von Umesterungsproben .....	31
2.4	Aldolkondensation .....	32
2.4.1	Aldolkondensation von <i>n</i> -Butanal .....	33
2.4.2	Heterogen katalysierte Aldolkondensation.....	34
3	Experimenteller Teil.....	36
3.1	Synthese von Hydrotalciten .....	36
3.1.1	Synthese von Magnesium/Aluminium-Hydrotalciten .....	36
3.1.1.1	Hydrotalcite mit Carbonat als Zwischenschichtanion .....	36
3.1.1.2	Hydrotalcite mit organischen Zwischenschichtanionen.....	37
3.1.2	Synthese von Hydrotalciten mit Übergangsmetallen.....	38
3.1.3	Synthese von Hydrotalciten mit Seltenerdelementen .....	38
3.2	Extrudate auf Basis von Zeolithen des Typs K-LSX.....	40
3.3	Kalzinierung und Rehydratisierung .....	40
3.3.1	Kalzinierung von Hydrotalciten.....	40
3.3.2	Kalzinierung von Zeolithen .....	41
3.3.3	Rehydratisierung von kalzinierten Hydrotalciten .....	41
3.4	Charakterisierung der Hydrotalcite und der durch Kalzinierung erhaltenen Mischoxide .....	41
3.4.1	Elementaranalysen .....	41
3.4.2	Pulverröntgendiffraktometrie.....	42
3.4.3	TG/DSC-MS Messungen .....	42
3.4.4	Stickstoffadsorptionsmessungen nach der BET-Methode.....	42
3.5	Katalytische Testreaktionen.....	43
3.5.1	Umesterung von Glycerintrioctanoat.....	43
3.5.1.1	Umesterung im Satzreaktor bei der Siedetemperatur des Alkohols .....	44
3.5.1.2	Umesterung im Autoklaven bei erhöhten Temperaturen.....	44

3.5.1.3	Umesterung in einem rieselbettartigen Reaktorkonzept.....	45
3.5.2	Aldolkondensation von <i>n</i> -Butanal .....	45
3.5.2.1	Anlagenaufbau.....	46
3.5.2.2	Durchführung der Reaktion .....	48
3.5.2.3	Probennahme .....	49
3.5.3	Gaschromatographische Probenanalytik.....	50
3.5.3.1	Analyse der Umesterungsproben.....	50
3.5.3.2	Analyse der Aldolkondensationsproben.....	53
3.5.4	Reproduzierbarkeit der Testreaktionen.....	56
3.5.4.1	Reproduzierbarkeit der Umesterung von Glycerintrioctanoat... 56	
3.5.4.2	Reproduzierbarkeit der Aldolkondensation von <i>n</i> -Butanal .....	57
4	Ergebnisse und Diskussion.....	58
4.1	Charakterisierung: Hydrotalcite und Mischoxide.....	58
4.1.1	Magnesium/Aluminium Hydrotalcite und Mischoxide .....	58
4.1.1.1	Hydrotalcite mit Carbonat als Zwischenschicht-Anion und davon abgeleitete Mischoxide.....	58
4.1.1.2	Einfluss von Kalzinierung und Rehydratisierung auf die Struktur und Oberflächeneigenschaften von Hydrotalcit-Materialien ....	67
4.1.1.3	Hydrotalcite mit organischen Zwischenschichtanionen und davon abgeleitete Mischoxide.....	73
4.1.2	Hydrotalcite und Mischoxide mit Übergangsmetallen .....	79
4.1.3	Hydrotalcite und Mischoxide mit Seltenerdelementen.....	86
4.1.3.1	Lanthanhaltige Hydrotalcite und daraus erhaltene Mischoxide	86
4.1.3.2	Yttrium- und erbiumhaltige Hydrotalcite und davon abgeleitete Mischoxide.....	102
4.2	Katalytische Aktivität basischer Feststoffkatalysatoren in der Umesterung.....	117
4.2.1	Kalzinierte Hydrotalcite (Mischoxide).....	119

4.2.1.1	Mischoxide aus Mg/Al-Hydrotalciten mit Carbonat Präkursoranionen.....	119
4.2.1.2	Mischoxide aus Hydrotalciten mit organischen Anionen.....	122
4.2.1.3	Mischoxide mit Übergangsmetallen.....	123
4.2.1.4	Lanthanhaltige Mischoxide .....	125
4.2.1.5	Yttrium- und erbiumhaltige Mischoxide .....	127
4.2.2	Basische Zeolithe des LSX-Typs.....	129
4.2.2.1	Umesterung im Rührkolben bei der Siedetemperatur des Alkohols .....	130
4.2.2.2	Umesterung im Autoklaven bei erhöhten Temperaturen.....	132
4.2.2.3	Umesterung im halbkontinuierlich betriebenen Laborreaktor.	134
4.3	Katalytische Aktivität basischer Feststoffkatalysatoren in der Aldolkondensation .....	135
4.3.1	Mischoxidkatalysatoren ohne Heteroatome.....	135
4.3.1.1	Einfluss von Kalzinierung und Rehydratisierung.....	143
4.3.2	Mischoxide mit Übergangsmetallen und Seltenerdelementen.....	146
4.3.3	Basische Zeolithe des LSX-Typs.....	152
4.4	Gegenüberstellung der katalytischen Aktivität basischer Festkörperkatalysatoren in der Umesterung und Aldolkondensation..	153
5	Zusammenfassung und Ausblick .....	155
6	Abstract .....	161
7	Literaturverzeichnis.....	168
8	Anhang .....	177
8.1	Abkürzungsverzeichnis.....	177
8.2	Verwendete Chemikalien.....	178
8.3	Quantifizierung der Umesterungsproben.....	179
8.3.1	Bestimmung der molaren Zusammensetzung.....	181
8.4	Analyse der Aldolkondensationsproben .....	184

8.4.1	Zusammensetzung der Gas- und Flüssigphase bei der Aldolkondensation von <i>n</i> -Butanal .....	184
8.4.2	Zuordnung der Komponenten zu den Retentionszeiten.....	186
8.4.3	Quantifizierung und Berechnung der Responsefaktoren .....	192
8.5	Bestimmung der Zusammensetzung des K-LSX.....	195
8.6	Messergebnisse .....	195

---

# 1 EINLEITUNG

Im Rohstoffwandel der Zeit und auf dem Weg zu regenerativen Energien, gewinnen auch die Kraftstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen sowie nachhaltige chemische Prozesse immer mehr an Bedeutung, wobei politische Vorgaben und Richtlinien einen großen Einfluss besitzen. So sieht die Richtlinie 2003/30/EC der Europäischen Union eine Erhöhung des Anteils an erneuerbaren Kraftstoffen am Gesamtkraftstoffmarkt auf 5,75 % bis zum 31.12.2010 vor [1]. Die Umsetzung dieser europäischen Richtlinie erfolgte in Deutschland durch Inkrafttreten des Biokraftstoffquotengesetzes [2], das einen Biokraftstoffanteil von 6,75 % im Jahr 2010 und eine Erhöhung auf 8 % im Jahr 2015 vorschreibt. Die verbindliche Biodieselquote für Dieselkraftstoffproduzenten liegt bei mindestens 4,4 % [2]. Darüber hinaus geht das Grünbuch der Kommission „Hin zu einer europäischen Strategie für Energieversorgungssicherheit“, in dem als Ziel eine 20 %ige Substitution der konventionellen Kraftstoffe im Bereich des Straßenverkehrs durch alternative Kraftstoffe bis zum Jahr 2020 festgelegt wurde [1]. Ähnliche Bestrebungen gibt es auch in den USA. So sieht das Biomass Technical Advisory Committee einen Anteil an Biokraftstoffen am Transportsektor im Jahr 2020 von 10 % und im Jahr 2030 von 20 % als Ziel [3].

Aufgrund der europäischen Richtlinien wird der Bedarf an regenerativen Kraftstoffen innerhalb der EU mittel- und langfristig deutlich ansteigen. Trotz verstärkter Forschung auf dem Gebiet der Biokraftstoffe der 2. Generation, die z. B. im Rahmen des bioliq®-Projektes am Karlsruher Institut für Technologie durchgeführt wird [4], sind Biodiesel und Bioethanol die einzigen Biokraftstoffe, die zur Zeit in nennenswerten Mengen auf dem deutschen Markt verfügbar sind und den Biokraftstoffmarkt mittelfristig dominieren werden [5]. Dabei macht Biodiesel mit einem Absatz von 2,7 Mio. t im Jahr 2008 gegenüber 0,6 Mio. t Bioethanol den größten Teil aus [6]. Obwohl der Biodieselabsatz im Jahr 2008 gegenüber dem Vorjahr um 17 % gesunken ist, was vor allem auf einen drastischen Einbruch im Bereich reinen Biodiesels (B100) um 41 % zurückzuführen ist, ist der Absatz von Biodiesel als Beimischungskomponente (B5) um 13 % gestiegen [7]. Darüber hinaus besitzt Biodiesel im Vergleich zu Bioethanol nach der Studie von Hill et al. [8] eine wesentlich bessere Nettoenergiebilanz. Demzufolge liegt die Energieausbeute beim Bioethanol lediglich 25 % über der Energie, die zur Produktion notwendig ist, beim Biodiesel jedoch 93 %. Zudem beträgt die Reduktion der Treibhausgasemissionen im Vergleich zu den fossilen Kraftstoffen beim Biodiesel 41 % im Vergleich zu 12 % beim Bioethanol [8].

---

Zudem könnte Biodiesel in den folgenden Jahren eine große Rolle als Additiv bei so genannten ultra low sulfur diesel Kraftstoffen spielen, welche aufgrund der Entfernung von Heterocyclen bei der Hydroentschwefelung sehr schlechte Schmiereigenschaften aufweisen [9][10]. In diesem Zusammenhang konnten Kulkarni et al. [10] zeigen, dass sich die Schmiereigenschaften von Kerosin durch Zugabe von Fettsäurealkylestern in der Reihenfolge Ethylester > Methylester deutlich verbesserten.

Das Hauptproblem des derzeitigen industriellen Biodieselprozesses liegt in der Anwendung homogener Katalysatoren wie Natriumhydroxid oder Natriummethanolat, die eine aufwendige und energieintensive Aufarbeitung im Anschluss an die Umesterung erforderlich machen (vgl. 2.3.2). Ein weiterer Nachteil im Hinblick auf die Nachhaltigkeit ist, dass der homogene Katalysator kontinuierlich zudosiert werden muss, nicht recycelt werden kann und somit nach der Neutralisation in Form anorganischer Salze als Nebenprodukt anfällt [11][12].

Daher erscheint es sowohl hinsichtlich ökonomischer als auch ökologischer Aspekte sinnvoll, Verbesserungen im derzeitigen Biodieselprozess anzustreben. Durch Substitution des derzeit verwendeten homogenen Katalysators gegen einen Feststoffkatalysator würde ein Großteil der Aufarbeitungsschritte des Biodieselprozesses wegfallen, da der Katalysator durch einfache Filtration abgetrennt werden könnte bzw. bei Einsatz von Extrudaten in einem kontinuierlich betriebenen Festbettreaktor in selbigem verbleiben würde.

Ein Hauptziel dieser Arbeit war daher die Entwicklung neuer Feststoffkatalysatoren für heterogen katalysierte Umesterungsreaktionen. Da in dem derzeit industriell angewandten Prozess nahezu ausschließlich basische Katalysatoren eingesetzt werden, mit denen im Vergleich zu ihren sauren Vertretern eine um drei Größenordnungen höhere Reaktionsgeschwindigkeit erzielt wird [11][12], konzentrieren sich die Entwicklungen in dieser Arbeit auf basische Feststoffkatalysatoren.

Innerhalb der Gruppe der basischen Feststoffe besitzen die durch thermische Umwandlung, die so genannte Kalzinierung, aus Hydrotalcit-Präkursoren erhaltenen basischen Mischoxide den großen Vorteil, dass sich ihre Basizität und katalytische Aktivität durch die Zusammensetzung der Hydrotalcit-Präkursoren gezielt beeinflussen lässt (vgl. Abschnitt 2.1.5). Faktoren, welche die katalytische Aktivität maßgeblich bestimmen, sind die Art und das Verhältnis der Kationen in den Brucitschichten und die Art der Zwischenschichtanionen der Hydrotalcit-Präkursoren sowie die Kalzinierungstemperatur [13][14][15][16][17][18]. Weiterhin besitzen die Mischoxide im Vergleich zu ihren Hydrotalcit-Präkursoren deutlich höhere basische Eigenschaften [19][20].

---

In dieser Arbeit wurden daher Hydrotalcite mit verschiedenen Kationenzusammensetzungen synthetisiert (Abschnitt 3.1), eingehend charakterisiert (Abschnitt 3.4 und Abschnitt 4.1) und die daraus erhaltenen Mischoxide anhand der Umesterung von Glycerintrioctanoat auf ihre katalytische Aktivität untersucht (Abschnitt 3.5.1 und Abschnitt 4.2.1). Darüber hinaus wurden basische Zeolithe des LSX-Typs aufgrund vielversprechender Ergebnisse früherer Arbeiten in einer breiteren Anwendung als Umesterungskatalysatoren getestet [21].

Der große Vorteil von heterogenen Katalysatoren ist wie bereits erwähnt, dass sie sich leicht abtrennen und wiederverwerten lassen bzw. in dem Prozess verbleiben. Im Gegensatz dazu verbleiben homogene basische Katalysatoren zumeist in den Produkten und verursachen so bei der Aufarbeitung große Abfallströme und führen darüber hinaus häufig zu Korrosionsproblemen. Auf dem Weg in eine nachhaltige Chemie ist daher die Substitution der homogenen basischen Katalysatoren wie z. B. Natronlauge gegen einen effizienten und umweltfreundlicheren Feststoffkatalysator eine der aktuellen Herausforderungen, die an die Katalyse gestellt wird.

Einer der großtechnischen Prozesse, in dem Natronlauge als Katalysator eingesetzt wird, ist die Produktion von 2-Ethylhexanol mit  $2 \times 10^6$  Tonnen pro Jahr, welcher hauptsächlich zur Produktion von Dioctylphthalat als Standardweichmacher in der Kunststoffindustrie eingesetzt wird [22][23]. Hierbei wird *n*-Butanal zunächst durch Aldolkondensation in Gegenwart von 5 %tiger Natronlauge bei  $T = 80 - 170 \text{ }^\circ\text{C}$  und 1 - 5 bar zu 2-Ethylhexenal umgesetzt (vgl. Abschnitt 2.4.1) [22][24][25][26][27][28] und in einem darauf folgenden Reaktor in Gegenwart von Nickel- oder Kupferkatalysatoren direkt zu 2-Ethylhexanol hydriert [22]. Der Hauptnachteil des derzeitigen Prozesses liegt in der Verwendung von Natronlauge im Aldolisierungsschritt. Diese wird in einem großen Überschuss eingesetzt, so dass das Verhältnis von wässriger Katalysatorphase zu Aldehyd im Reaktor bei 10 : 1 - 30 : 1 liegt, was zu schlechten Raum-Zeit-Ausbeuten des Prozesses führt [22][25][29]. Zudem muss der Katalysator aufgrund von Verlusten bei der Phasenseparation kontinuierlich nachdosiert werden [22]. Aus den genannten Gründen würde die Substitution der derzeit industriell eingesetzten Natronlauge durch einen geeigneten Feststoffkatalysator sowohl aus ökonomischen als auch aus ökologischen Gesichtspunkten zahlreiche Vorteile bieten. Daher wurden die in dieser Arbeit beschriebenen basischen Feststoffkatalysatoren neben dem Einsatz in der Umesterung von Glycerintrioctanoat zudem in der Aldolkondensation von *n*-Butanal auf ihre katalytische Aktivität untersucht.

## 2 LITERATURÜBERSICHT

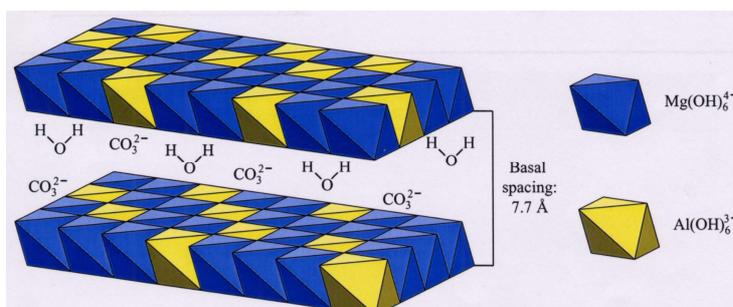
### 2.1 HYDROTALCITE (HT)

Im engeren Sinne beschreibt der Name Hydrotalcit ein Magnesium-Aluminium-Hydroxycarbonat, welches 1842 in Schweden entdeckt worden ist. Darüber hinaus werden gegenwärtig alle natürlichen oder synthetischen Verbindungen von schichtartigen, gemischten Hydroxiden mit zwischen den Schichten eingelagerten Anionen als Hydrotalcite (HT) oder hydrotalcitartige Verbindungen bezeichnet. Weitere gebräuchliche Namen für solche Verbindungen sind „layered double hydroxides“ (LDH) oder Anionische Tonerden [19][30][31]. In der vorliegenden Arbeit werden alle hydrotalcitartigen Verbindungen zur Vereinfachung des Sprachgebrauchs als Hydrotalcite (HT) bezeichnet.

#### 2.1.1 STRUKTUR UND AUFBAU DER HYDROTALCITE

Hydrotalcite leiten sich von der  $Mg(OH)_2$ -Brucitstruktur ab. Sie besitzen eine Doppelschicht-Metallhydroxid-Struktur bestehend aus Magnesium- und Aluminiumhydroxid-Oktaedern, die über die Oktaederkanten miteinander verbunden sind, wobei eine isomorphe Substitution des Magnesiums- bzw. Aluminiums innerhalb der Struktur gegen andere zwei- und dreiwertige Kationen mit einem ähnlichen Ionenradius möglich ist [19][30][31].

Ausgehend von der reinen  $Mg(OH)_2$ -Brucitstruktur entsteht durch Substitution der zweifach positiv geladenen Magnesiumkationen durch Aluminium- oder andere dreifach positiv geladene Kationen ein Überschuss an positiver Ladung innerhalb der Schichten, welcher durch zwischen den Schichten lokalisierte, „Zwischenschicht-Anionen“ ausgeglichen wird. In der Zwischenschicht befinden sich, wie Abbildung 2.1 zeigt, neben den Anionen zudem eingelagerte Wassermoleküle [19][30][31].



**Abbildung 2.1.** Schematischer Aufbau der Hydrotalcite: Brucitschichten mit eingelagerten Anionen und Wassermolekülen in der Zwischenschicht [33].

Die zunächst noch hypothetische Annahme einer solchen Doppelschichtstruktur mit eingelagerten Anionen konnte von R. Allmann [32] 1968 anhand von Einkristall XRD-Analysen belegt werden.

Prinzipiell bestehen zwei Möglichkeiten der Schichtabfolge bei Hydrotalciten, rhombohedral und hexagonal. Synthetische HT kristallisieren normalerweise in einer rhombohedralen 3R Schichtabfolge. Die polytype hexagonale 2H Schichtabfolge hingegen wird eher bei hohen Temperaturen ausgebildet [19][30].

Es lässt sich gemäß Gleichung 2.1 eine allgemeine Summenformel für Hydrotalcite formulieren.



Hierbei steht  $M$  für das jeweilige Metallkation,  $A$  für das Anion,  $x$  und  $n$  für die jeweiligen Ladungen und  $m$  repräsentiert die in der Zwischenschicht eingelagerte Wassermenge [19][30] [31]. Demnach nimmt mit steigendem Gehalt an dreiwertigen Kationen in der Brucitschicht auch die Menge an eingelagerten Anionen zu, während der berechnete Wassergehalt in der Zwischenschicht laut Cavani mit  $x$  abnimmt [31].

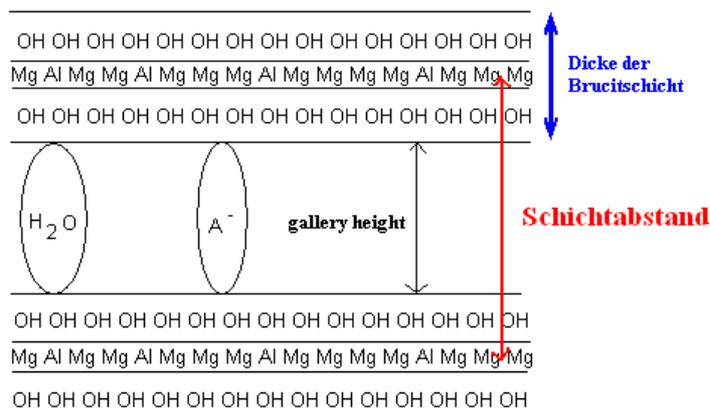
Obwohl in der Literatur  $x$ -Werte zwischen 0,1 und 0,5 angegeben werden [30], was einem Mg/Al-Verhältnis von 9 : 1 bis 1 : 1 entspricht, gibt es laut A. Vaccari [19] viele Hinweise darauf, dass phasenreine HT nur für  $x$ -Werte von  $0,20 < x < 0,34$  hergestellt werden können. Dies entspricht einem Mg/Al-Verhältnis von 4:1 bis 2:1. Ein höherer Aluminiumanteil als in HT mit Mg/Al = 2 : 1 führt nach Brindley und Kikkawa [34] aufgrund der gesteigerten Anzahl an benachbarten Aluminiumhydroxid-Oktaedern zur Ausbildung von  $Al(OH)_3$  während bei Mg/Al > 4 : 1 die hohe Dichte an Magnesiumhydroxid-Oktaedern zur Abscheidung von  $Mg(OH)_2$  führt. Das bevorzugte Mg/Al-Verhältnis liegt demnach bei 3 : 1, gemäß der größten Häufigkeit bei mineralischen Hydrotalciten [34].

Insgesamt existieren viele Variablen, welche die Struktur der HT beeinflussen und durch die Synthesebedingungen gezielt eingestellt werden können. Zu nennen sind hier vor allem die Art und das Verhältnis der Kationen, Art und Ladung der ladungskompensierenden Zwischenschicht-Anionen, Menge des Zwischenschichtwassers sowie Kristallform und Größe [19].

### 2.1.1.1 EINFLUSS DER ANIONEN AUF DIE STRUKTUR DER HYDROTALCITE

Im Allgemeinen besteht keine Limitierung in Bezug auf die Wahl der ladungskompensierenden Anionen [19][31], mit der Ausnahme, dass sie keine stabilen Komplexe mit den Kationen der Brucitschichten bilden dürfen [19]. So sind in der Literatur sowohl Hydrotalcite mit anorganischen Anionen wie Carbonat, Nitrat, Sulfat und Halogeniden [35] als auch mit organischen aliphatischen [36] und aromatischen Anionen wie Oxalat [37], Benzoat [38] und Terephthalat [36][38] bekannt. Hierbei bestimmt die Art des Anions und dessen Ladung den Abstand der Brucitschichten [31]. Dieser ist von der so genannten „gallery height“, welche die Höhe des Raumes zwischen den Schichten bezeichnet zu unterscheiden (Abbildung 2.2).

Die Dicke der Brucitschichten kann laut Kanazaki et al. [39] mit 4,8 Å beziffert werden, so dass sich leicht zwischen Schichtabstand und „gallery height“ umrechnen lässt.

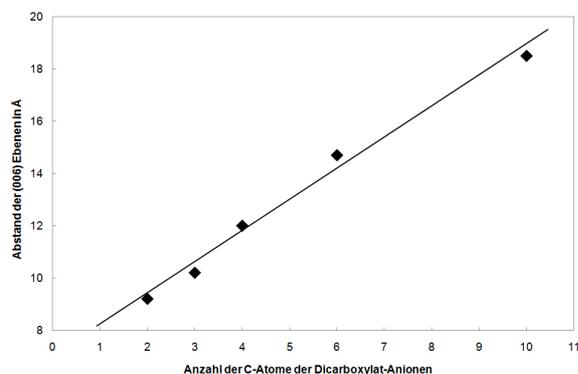


**Abbildung 2.2:** Schichtabstand und „gallery height“ bei Hydrotalciten.

Nach P. Kuśtrowski et al. [18] ist die Wechselwirkung von zweiwertigen Anionen mit den Brucitschichten stärker als bei einwertigen Anionen, was zu einer geringeren gallery height führt. Dies stimmt mit den Ausführungen von Cavani et al. [31] überein, wonach Hydrotalcite mit Perchlorat ( $\text{ClO}_4^-$ ) als Anion mit 9,2 Å bei gleichem Ionenradius einen wesentlich größeren Schichtabstand aufweisen als Hydrotalcite mit Sulfat als Anion mit einem Schichtabstand von nur 8,58 Å. Im Allgemeinen besitzen die Brucitschichten eine stärkere Affinität zu Anionen mit einer höheren Ladungsdichte, weshalb mehrfach geladene Anionen bevorzugt eingelagert werden [19]. Da die Tendenz zur Inkorporation bzw. die Wechselwirkung mit den Brucitschichten in der Reihenfolge  $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- >$

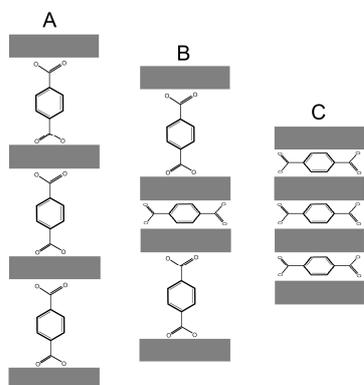
$\text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$  abnimmt [35][36][40], eignen sich vor allem Hydrotalcite mit Chlorid- und Nitrat-Anionen als Präkursoren für Ionenaustauschreaktionen [19].

Miyata und Kumura [41] haben zudem den Einfluss der Kettenlänge von terminalen Dicarboxylat-Anionen auf den Schichtabstand von Zn/Al-Hydrotalciten untersucht und stellten eine proportionale Abhängigkeit fest (Abbildung 2.3).



**Abbildung 2.3.** Schichtabstand in Abhängigkeit der Kettenlänge des Anions nach Miyata und Kumura [41].

Weiterhin besteht laut Cavani et al. [31] bei den Halogenid-Ionen ein direkter Zusammenhang zwischen Schichtabstand und dem Ionenradius. So steigt der Schichtabstand von 7,66 Å beim Fluorid-Ion bis auf 8,16 Å beim Iodid-Ion an. Darüber hinaus scheint es bei den organischen, aromatischen Anionen mehrere Möglichkeiten der Orientierung der Anionen innerhalb der Zwischenschicht zu geben. So stießen Kooli et al. [38] bei XRD-Experimenten auf eine temperaturabhängige Änderung des Schichtabstandes von Hydrotalciten mit Terephthalat Anionen und einem Mg/Al-Verhältnis von 2 : 1, welche sie auf eine Orientierungsänderung des Anions innerhalb der Zwischenschicht zurückführten. So nahm der Schichtabstand von 14,6 Å bei 25 °C auf 8,9 Å bei 200 °C ab, welches gemäß den Autoren durch eine Änderung der Orientierung von vertikal zu horizontal erklärt werden könnte (Abbildung 2.4) [38].



**Abbildung 2.4:** Mögliche Orientierungsänderung des Terephthalat-Anions in Abhängigkeit der Temperatur; A) 25 °C, B) 100 °C, C) 200 °C nach Kooli et al. [38].

### 2.1.2 SYNTHESE VON HYDROTALCITEN

Laut Cavani et al. [31] ist die Co-Präzipitation („coprecipitation“) die Methode der Wahl zur Herstellung von Hydrotalciten und die in der Literatur am häufigsten angewandte Synthesemethode, wobei der Hydrotalcit aus einer alkalischen Lösung der entsprechenden Metallsalze bei einem konstanten pH-Wert selektiv ausgefällt wird. Hierzu wird eine wässrige Lösung der Mg- und Al-Nitratsalze zu einer zweiten wässrigen Lösung, welche NaOH bzw. KOH zum Einstellen des pH-Wertes und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bzw.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  als Carbonatquelle enthält, unter Rühren bei einer Temperatur von  $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$  hinzugegeben. Anschließend erfolgt im Allgemeinen eine Alterung des erhaltenen Niederschlages bei  $T = 60 - 70\text{ }^\circ\text{C}$ , wobei die Dauer zwischen 2 h und 24 h stark variieren kann. Der Niederschlag wird abfiltriert mehrmals mit entsalztem Wasser gewaschen und abschließend bei  $T = 75 - 120\text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet [13] [42][43][44][45]. Hydrotalcite basierend auf anderen Metallkationen lassen sich ebenfalls nach der Co-Präzipitations-Methode herstellen. So beschreiben Jinesh et al. [46] die Synthese von binären LiAl-, CoAl-, NiAl- und CuNi-Hydrotalciten sowie ternären NiCuAl-Hydrotalciten. Zudem gelang Macala et al. [14] die Inkorporation von Fe, Cr und Ga ausgehend von den entsprechenden Metallchloriden bei der Co-Präzipitation. Darüber hinaus berichten Tichit et al. [47] und Das et al. [48] von der erfolgreichen Synthese  $\text{M}^{4+}$ -haltiger ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Ti}$ ) Hydrotalcite. Insgesamt lassen sich Hydrotalcite mit einer Vielzahl von Metallkationen synthetisieren. Voraussetzung ist dabei, dass sie einen ähnlichen Ionenradius wie  $\text{Mg}^{2+}$  aufweisen. So sind  $\text{Be}^{2+}$ -Kationen zu klein und  $\text{Ba}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  zu groß für eine oktaedrische Koordination in den Brucitschichten [31].

Während wie bereits erwähnt im Allgemeinen Alkalimetallhydroxide und -carbonate zur Fällung verwendet werden, weisen Cantrell et al. [15] auf den Vorteil der Verwendung von Ammoniumcarbonat und Ammoniumhydroxid als Fällungsreagenz hin, da Kalium- bzw. Natriumrückstände in den Hydrotalciten aufgrund von Leaching-Phänomenen in katalytischen Prozessen zu Problemen der Alkalimetall-Kontamination der Produkte führen kann [15].

Prinzipiell eignet sich die Co-Präzipitations-Methode am besten zur Herstellung von Hydrotalciten mit Carbonat als Zwischenschichtanionen. Laut Kuśtrowski et al. [18] lassen sich auch sulfat- bzw. chloridhaltige Hydrotalcite durch diese Methode herstellen. Bei anderen Anionen als Carbonat ist allerdings zu beachten, dass sich  $\text{CO}_2$  aus der Umgebung, aufgrund der hohen Affinität der Brucitschichten zu Carbonat, leicht als selbiges zwischen den Schichten des HT einlagert [31]. Die oben aufgeführten Synthesemethoden eignen sich

daher im Speziellen für die Synthese von HT mit Carbonat als Zwischenschicht-Anionen. Die Herstellung von HT mit anderen Anionen als Carbonat erfordert häufig eine alternative Technik zur Co-Präzipitations-Methode. Mit Hilfe der so genannten Anionenaustauschmethode können, ausgehend von Hydrotalciten mit Nitrat- oder anderen Anionen geringer Wechselwirkung mit den Brucitschichten, diese Anionen durch Umsetzung mit einer 0,01 molaren Lösung einer Säure bei Raumtemperatur und einer Reaktionszeit von einigen Minuten bis mehreren Tagen gegen die entsprechenden Anionen der Säure ausgetauscht werden [31]. Kuśtrowski et al. [18] beschreiben in diesem Zusammenhang die Synthese von HT mit Hydrogenphosphat-Anionen ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) durch Addition einer wässrigen 0,045 molaren Natriumhydrogenphosphat-Lösung zu einem HT-Chlorid-Slurry.

Aufgrund ihrer besonderen Struktur besitzen Hydrotalcite sehr gute Anionenaustauschkapazitäten, die aus thermodynamischer Sicht hauptsächlich von den elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den positiv geladenen Brucitschichten und den negativ geladenen Anionen abhängen [30]. Die Gleichgewichtskonstanten für eingetauschte Anionen nehmen hierbei mit der Ladung der Anionen zu [35]. Da, wie unter 2.1.1.1 bereits beschrieben, diese bei einwertigen Anionen in der Reihenfolge  $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$  abnehmen [35], eignen sich besonders Hydrotalcite mit Chlorid- und Nitratanionen für Ionenaustauschreaktionen [30].

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Hydrotalciten ist die Hydrothermalsynthese. Diese ermöglicht die Synthese von Hydrotalciten aus mechanisch gemischten Metalloxiden durch Behandlung mit Wasser bei Temperaturen über  $T = 100\text{ °C}$  und erhöhtem Druck. Hydrothermale Behandlung bei  $T < 100\text{ °C}$ , in diesem Fall Alterung genannt, dient zudem zur Erhöhung der Kristallinität der Hydrotalcite [31].

Insgesamt bleibt anzumerken, dass die Synthesemethode und die Synthesebedingungen einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Kristallinität der Hydrotalcite und die Oberflächeneigenschaften und die damit verbundenen katalytischen Eigenschaften der durch Kalzinierung erhaltenen Mischoxide (vgl. Abschnitt 2.1.3) besitzen [49][50][51].

#### **2.1.2.1 SYNTHESE VON HYDROTALCITEN MIT ORGANISCHEN ANIONEN**

Prinzipiell gibt es verschiedene Möglichkeiten zur Synthese von Hydrotalciten mit organischen Anionen. Gemäß den Ausführungen von Newman et al. [36] ist Anionenaustausch die gängigste Methode. Da Nitratanionen wie in Abschnitt 2.1.1.1 und 2.1.2 beschrieben eine geringe Wechselwirkung mit den Brucitschichten besitzen und sich

demnach relativ einfach austauschen lassen, eignen sich Hydrotalcite mit Nitratanionen am Besten als Präkursoren für den Anionenaustausch. Hierzu wird das HT-Nitrat in einer Lösung, welche einen Überschuss des einzutauschenden Anions enthält, suspendiert, wobei darauf zu achten ist, dass sowohl das einzutauschende Anion als auch gegebenenfalls die Brucitschichten bei dem pH-Wert stabil sind [36]. Weiterhin ist zu berücksichtigen, dass die Austauschreaktion aufgrund der dominierenden Nebenreaktion der CO<sub>2</sub>-Einlagerung unter Inertgas durchgeführt werden muss [38]. Meyn et al. beschreiben in diesem Zusammenhang die Inkorporation verschiedener organischer Anionen wie terminalen Dicarboxylaten oder aromatischer Carboxylatanionen mittels Anionenaustausch [52].

Die Direktsynthese mittels Co-Präzipitations-Methode erfolgt ähnlich der unter 2.1.2 beschriebenen Methode zur Herstellung von HT-Carbonat. Die Methode wird durchgeführt, indem eine wässrige Lösung der Metallnitrate oder -chloride zu einer wässrigen Lösung, welche das organische Anion enthält, unter Konstanzhaltung des pH-Wertes hinzugetropft wird [36][38]. Hierbei kann das organische Anion zuvor durch Zugabe einer Carbonsäure zu einer alkalischen Lösung *in situ* hergestellt werden [38].

Eine weitere Möglichkeit der Synthese von HT mit organischen Anionen liegt in der Ausnutzung des *memory effects* (näheres hierzu im Abschnitt 2.1.3). Hierbei wird die besondere Fähigkeit von kalzinierten Hydrotalciten zur Restrukturierung und Inkorporation eines Anions in Gegenwart von wässrigen Lösungen des entsprechenden Anions ausgenutzt [36].

Weiterhin beschreiben Carlino und Hudson [53] eine Thermalsynthese zur Einlagerung von organischen Anionen. Hierzu wurde ein HT-Nitrat mit Sebacinsäure gemischt und auf 150 °C aufgeheizt. Nach entsprechender Aufarbeitung wurde ein Hydrotalcit mit Sebacat-Anionen erhalten, wobei allerdings kein phasenreines Produkt resultierte.

### **2.1.3 THERMISCHES VERHALTEN VON HYDROTALCITEN UND DER ÜBERGANG IN DIE ENTSPRECHENDEN MISCHOXIDE**

Wie einleitend erwähnt, stellen die Hydrotalcite Präkursoren dar, welche thermisch in katalytisch aktive Mischoxide mit basischen Eigenschaften überführt werden können [54]. In diesem Abschnitt soll genauer auf diese thermische Umwandlung eingegangen werden.

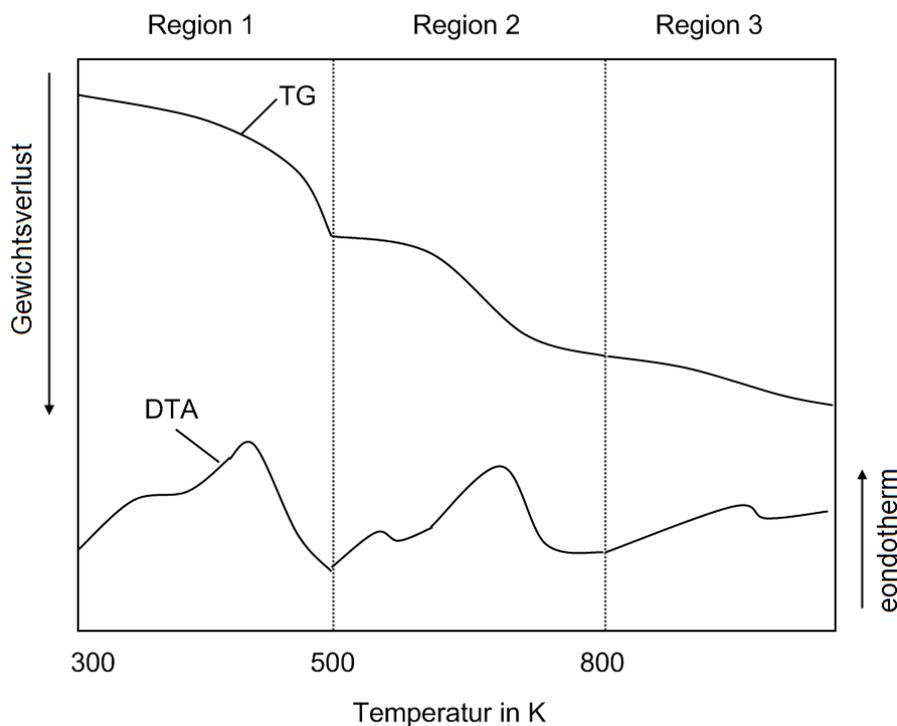
Generell läuft der thermische Zerfall (Dekomposition) der Hydrotalcite und der damit verbundene Übergang in die entsprechenden Mischoxide in mehreren Stufen analog der

Hauptgewichtsverluste in den Thermogravimetriemessungen ab [19][31][55]. Dabei lassen sich zwei endotherme Hauptübergänge gemäß den beiden Hauptpeaks in den entsprechenden DTA- bzw. DSC-Diagrammen unterscheiden. Zunächst erfolgt demnach bei  $T = 370 - 570 \text{ K}$  ein endothermer Verlust des zwischen den Brucitschichten eingelagerten Zwischenschichtwassers ohne Veränderung der Schichtstruktur [19][31][55]. Darüber hinaus kommt es im Bereich von  $620 - 750 \text{ K}$  zum Verlust der Hydroxygruppen der Brucitschichten, was als Dehydroxylierung bezeichnet wird, und zur Eliminierung der Zwischenschichtanionen führt [19][30][31], wobei die Temperatur für die Eliminierung je nach Art des Anions zwischen  $T = 473 \text{ K}$  für Bromate [56] und  $T = 1200 - 1400 \text{ K}$  für Sulfate [57] stark variieren kann. Laut Roelofs et al. [37] gibt es große Unterschiede im thermischen Verhalten der Hydrotalcite, was ausschließlich auf die Art des ladungskompensierenden Anions zurückgeführt werden konnte. Anhand von TG- und DTA-Analysen, sowie XRD-Messungen von HT mit Carbonat und Oxalat konnte nachgewiesen werden, dass die Art des Anions den Beginn der Dehydroxylierung maßgeblich beeinflusst. So sind stärker basische Anionen wie Carbonat laut Aussagen der Autoren eher in der Lage die Protonen der Hydroxygruppen der Brucitschichten zu abstrahieren als weniger basische Anionen wie Oxalat, wodurch die Dehydroxylierung bei weniger basischen Anionen zu höheren Temperaturen verschoben wird. In Folge des thermischen Zerfalls kommt es schließlich bei Temperaturen oberhalb von  $T = 573 \text{ K}$  [55] zum Übergang in die metastabilen Mischoxide, die eine ungeordnete Struktur und einen Überschuss an zweiwertigen Kationen im Vergleich zu den entsprechenden stöchiometrischen Spinellen aufweisen [30]. Der Übergang von der Hydrotalcit-Struktur in die Mischoxidstruktur konnte von Rey et al. [55] anhand von temperaturabhängigen XRD-Messungen von Hydrotalciten mit einem Mg/Al-Verhältnis von 3:1 nachgewiesen werden. So verschwindet oberhalb von  $T = 573 \text{ K}$  der für Hydrotalcite charakteristische Grundreflex und das Diffraktogramm zeigt lediglich Reflexe, die einer MgO-Struktur zugeordnet werden konnten.

Bei weiterer Temperaturerhöhung kommt es schließlich zum Zerfall der Mischoxide, wobei die Spinellbildung maßgeblich durch die Art der Kationen in den Mischoxiden beeinflusst wird [19]. Sato et al. [58] beobachteten oberhalb von  $T = 1273 \text{ K}$  einen Zerfall des Mg/Al-Mischoxids in MgO und  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , während sich  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -Spinelle bei  $T = 1173 \text{ K}$  und  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ -Spinelle bereits bei  $T = 873 \text{ K}$  aus den entsprechenden Mischoxiden bilden [59]. Insgesamt gibt es mehrere Faktoren, die einen Einfluss auf die Dekomposition der Hydrotalcite besitzen. Zu nennen sind die Art und das Verhältnis der Kationen sowie die Art der Zwischenschichtanionen und die Kalzinierungsatmosphäre [30].

Die Kalzinierung der Hydrotalcite und der damit verbundene Übergang in die entsprechenden Mischoxide führt zunächst zu einer starken Vergrößerung der Oberfläche um das zwei- bis dreifache und des Porenvolumens um das doppelte, was auf so genanntes „Cratering“ durch als  $\text{CO}_2$  entweichendes Carbonat zurückgeführt werden kann [19][55][60]. Eine weitere Erhöhung der Kalzinierungstemperatur und die damit verbundene Spinellbildung hingegen führt nach Vaccari [19] zu einer drastischen Reduzierung der Oberfläche.

Genauer untersucht wurde die thermische Umwandlung von Hydrotalciten mit einem Mg/Al-Verhältnis von 3:1 und 2:1 und Carbonat als Zwischenschicht-Anion in die entsprechenden Mg/Al-Mischoxide von Rey et al. [55]. Demnach läuft die Dehydroxylierung zunächst zwischen benachbarten Hydroxygruppen derselben Schicht und in einem zweiten Schritt zwischen Hydroxygruppen benachbarter Schichten ab, was mit einem Zusammenbruch der Schichtstruktur verbunden ist, begleitet von einem Wechsel der Koordination des Aluminiums von oktaedrisch zu tetraedrisch. Entsprechend der Gewichtsverluste in Thermogravimetrie- und DTA-Analysen haben die Autoren die Dekomposition der Hydrotalcite in drei Temperaturbereiche eingeteilt (Abbildung 2.5) [55]:



**Abbildung 2.5.** Schematische TG- und DTA-Kurven von Hydrotalciten nach Rey et. al [55].

**Region 1: 300 - 500 K**

Neben der Dehydratisierung des Zwischenschichtwassers bei  $T < 373$  K tritt im Bereich  $T = 373 - 500$  K eine partielle Dehydroxylierung auf, die mit einer Umordnung der Carbonat-Anionen innerhalb der Zwischenschicht verbunden ist und zwischen OH-Gruppen derselben Schicht abzulaufen scheint, aber nicht zu einer Zerstörung der Schichtstruktur führt. Die spezifische Oberfläche, das Porenvolumen und der Abstand der Brucitschichten bleibt zwischen  $T = 423 - 523$  K nahezu konstant [55].

Weiterhin konnte mit Hilfe der  $^1\text{H}$  NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden, dass bei  $T = 500$  K bereits 40 % aller OH-Gruppen entfernt worden sind. Durch die Dehydroxylierung sollte weiterhin eine Koordinationsänderung des Aluminiums erfolgen, welche experimentell anhand von  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR-Spektren allerdings nicht nachgewiesen werden konnte. Dieses wurde auf eine schnelle Rehydroxylierung durch Kontakt der Proben mit Luft während der  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR Messungen aufgrund des so genannten Memory Effektes zurückgeführt [55].

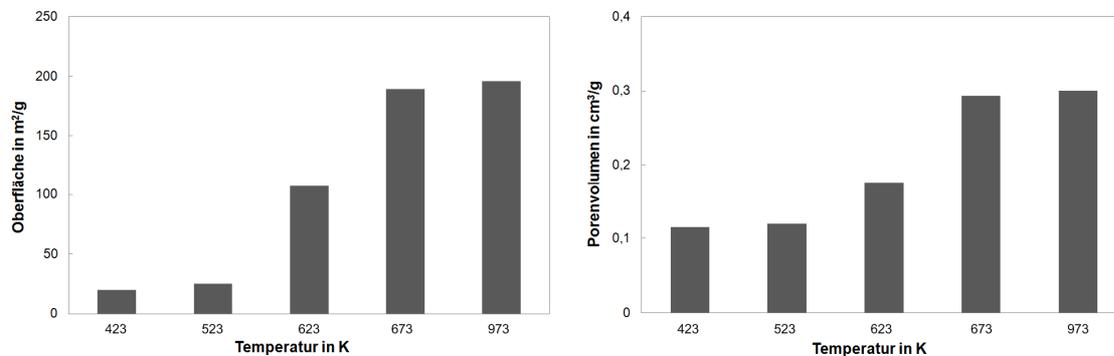
Im Gegensatz zu Rey et al. [55] führen Pérez-Ramírez et al. [61] den ersten Massenverlust in den TG-Messungen aufgrund der Tatsache, dass sie bei der TG-Messung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , welches kein Zwischenschichtwasser aufweist unterhalb von  $T = 500$  K keinen Massenverlust beobachteten, ausschließlich auf den Verlust des Zwischenschichtwassers zurück. Im Weiteren konnte anhand von temperaturabhängigen in situ XRD-Messungen die Ausbildung einer intermediären Phase im Bereich  $T = 423 - 473$  K beobachtet werden, welche die Autoren als dehydratisierte Hydrotalcite bezeichneten [61].

**Region 2: 500 - 800 K**

Innerhalb des Temperaturbereiches von  $T = 500 - 800$  K konnten Rey et. al [55] mit Hilfe von IR- und  $^1\text{H}$  NMR-Messungen eine fortschreitende Dehydroxylierung bis zur totalen Eliminierung aller OH-Gruppen bei  $T = 800$  K nachweisen. In Folge dessen kommt es zur Koordinationsänderung des Aluminiums von oktaedrisch nach tetraedrisch bzw. einer Deformation des verbleibenden oktaedrischen Aluminiums und zur sukzessiven Strukturveränderung bis hin zum Verlust der Schichtstruktur [55][62]. Der Übergang vom Hydrotalcit zum Mischoxid konnte anhand des Verschwindens des charakteristischen Grundreflexes im Diffraktogramm bei  $2\theta = 11 - 13^\circ$  und des Auftauchens der entsprechenden Mischoxidreflexe bestimmt werden [55]. Gemäß den Ausführungen von Pérez-Ramírez et al. [61] kommt es bei Hydrotalciten mit einem Mg/Al-Verhältnis von 2,8 und Carbonat als Zwischenschichtanionen

bei  $T = 623 \text{ K}$  zur Ausbildung der Mischoxidphase und das entsprechende Diffraktogramm weist die charakteristischen Reflexe einer MgO-Periklas-Struktur ( $2\theta = 37^\circ, 43^\circ, 62^\circ$ ) auf.

Weiterhin kommt es im Temperaturbereich ab  $573 \text{ K}$  zu einem Verlust des Carbonates als  $\text{CO}_2$ , welcher mit der Dehydroxylierung überlappen kann [13][55]. Durch diese Eliminierung von Carbonat-Anionen als  $\text{CO}_2$  kommt es zu einer partiellen Zerstörung der Schichten aufgrund der Ausbildung von Löchern durch so genanntes Cratering, was vermutlich der Grund für die drastische Vergrößerung der Oberfläche als auch des Porenvolumens mit der Kalzinierungstemperatur ist (Abbildung 2.6) [55][60]. Xie et al. [13] beobachteten in diesem Zusammenhang die Vergrößerung des mesoporösen Volumens und die Ausbildung von Mikroporen.



**Abbildung 2.6.** Einfluss der Kalzinierungstemperatur auf die Oberfläche und das Porenvolumen kalzinierter Hydrotalcite nach Rey et. al [55].

Sowohl Dehydratisierung als auch Dehydroxylierung und Decarbonierung sind nach Rey et al. [55] reversible Prozesse, so dass bei Kontakt der kalzinierten Hydrotalcite mit Luft bzw. Exposition mit flüssigem Wasser bei Raumtemperatur die ursprüngliche HT-Schichtstruktur wieder hergestellt werden kann, wobei die Geschwindigkeit der Rehydratisierung mit der Kalzinierungstemperatur abnimmt. Diese Reversibilität der Umwandlung zum Mischoxid und die Möglichkeit der Wiederherstellung der ursprünglichen HT-Struktur wird auch als Memory Effekt bezeichnet [31]. Die Geschwindigkeit der Restrukturierung ist hierbei abhängig von der Kalzinierungstemperatur und nimmt mit ihr ab [55].

### Region 3: 800 - 1273 K

Eine weitere Erhöhung der Kalzinierungstemperatur auf  $T = 800 - 1273 \text{ K}$  führt schließlich zum Zerfall des Mischoxides in  $\text{MgO}$  und  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  [13][55][58]. Xie et al. [13] beobachteten in diesem Zusammenhang bei Kalzinierung von Hydrotalciten mit  $\text{Mg}/\text{Al} = 3$  und einer Kalzinierungstemperatur von  $T = 1073 \text{ K}$  neben den typischen Reflexen für  $\text{MgO}$  die

charakteristischen Reflexe für  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  bei  $2\theta = 19^\circ, 31^\circ, 37^\circ, 59^\circ$  und  $65^\circ$  im Diffraktogramm.

### 2.1.4 REHYDRATISIERUNG VON KALZINIERTEN HYDROTALCITEN

Der Term rehydratisierte Hydrotalcite, in der Literatur auch häufig aktivierte Hydrotalcite genannt, beschreibt Hydrotalcitmaterialien, in denen die Zwischenschichtanionen gegen Hydroxy-Anionen ausgetauscht worden sind. Diese Materialien lassen sich durch Kalzinierung der Hydrotalcite gefolgt von einer Rehydratisierung in carbonatfreier Umgebung erhalten [63][64][65][66], was zur Wiederherstellung der ursprünglichen Hydrotalcitstruktur auf Grund des Memory Effektes führt [19][30][31]. Prinzipiell kann die Rehydratisierung hierbei in der Gasphase mit einem mit decarboniertem Wasser gesättigten Inertgasstrom [64][65] oder in der flüssigen Phase durch direkte Rehydratisierung des kalzinierten Hydrotalcites in decarboniertem Wasser erfolgen [63].



**Abbildung 2.7.** Strukturelle Veränderungen während der Kalzinierung („Dekomposition“) und Rehydratisierung („Rekonstruktion“) der Hydrotalcite nach Pérez-Ramírez et al. [61].

Im Gegensatz zu kalzinierten Hydrotalciten (Mischoxide), welche gemäß Di Cosimo et al. [44] Oberflächenzentren geringer ( $\text{OH}$ -Gruppen), mittlerer ( $\text{M-O}$ -Paare) und hoher ( $\text{O}^{2-}$ -Anionen) Basizität besitzen und somit hauptsächlich lewis-basisch sind [64], besitzen rehydratisierte Hydrotalcite aufgrund der Hydroxy-Zwischenschichtanionen brønstedt-basischen Charakter [42][64]. Allerdings beobachteten Roelofs et al. [42], dass nur ein geringer Anteil (5 %) der basischen Zentren an der Aldolkondensation von Aceton beteiligt waren und schlussfolgerten daraus, dass nur Hydroxy-Ionen, welche sich in unmittelbarer Nähe der Kanten der Hydrotalcit-Kristallflächen befinden für Reaktanden zugänglich sind [64].

Die Literatur beschreibt den Einsatz von rehydratisierten Hydrotalciten als Katalysatoren in verschiedenen organischen Reaktionen, insbesondere der Aldolkondensation von Aceton [64][66][67], von Benzaldehyd mit Aceton [65] und Citral mit Aceton [63] bei tiefen Temperaturen. Darüber hinaus schildern Climent et al. [68] und Choudary et al. [69] die

---

Anwendung rehydratisierter Hydrotalcite als Katalysatoren in der Claisen-Schmidt Kondensation und Michael Addition.

Tichit et al. [67] untersuchten den Einfluss von Wasser in der Aldolkondensation von Aceton und beobachteten eine in situ Rehydratisierung des Mischoxids unter Reaktionsbedingungen bei Wassergehalten von mindestens 5 %. Darüber hinaus zeigten zuvor rehydratisierte Hydrotalcite eine wesentlich höhere katalytische Aktivität als die kalzinierten Materialien.

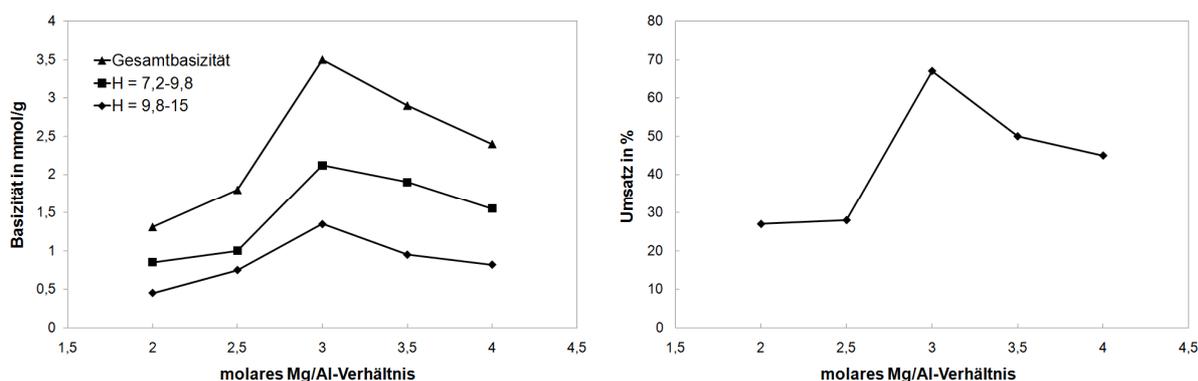
### **2.1.5 EINFLUSSFAKTOREN AUF DIE BASIZITÄT UND DIE KATALYTISCHE AKTIVITÄT VON KALZINIERTEN HYDROTALCITEN (MISCHOXIDEN)**

In der Literatur sind mehrere Studien zu finden, die sich mit der Basizität und der katalytischen Aktivität von kalzinierten Hydrotalciten und den darauf einwirkenden Parametern beschäftigen. Die aus den Hydrotalciten durch Kalzinierung erhaltenen Mischoxide besitzen im Vergleich zu ihren Hydrotalcit-Präkursoren nicht nur wesentlich höhere Oberflächen und Porenvolumina wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben, sondern auch deutliche höhere basische Eigenschaften [19][20]. Während die Basizität der Hydrotalcite hauptsächlich auf strukturelle Hydroxygruppen zurückgeführt werden kann [71], besitzen kalzinierte Hydrotalcite Zentren verschiedener Basizität, welche schwach basischen Hydroxygruppen, mittel bis mittelstarken  $Mg^{2+}-O^{2-}$ - bzw.  $M^{2+}-O^{2-}$ -Paaren und stark basischen  $O^{2-}$ -Anionen zugeordnet werden können [44][70][71][72]. Weiterhin konnten Prinetto et al. [70] mittels  $CO_2$ -Adsorptions-IR-Messungen nachweisen, dass Mg/Al-Mischoxide eine größere Anzahl stark basischer  $O^{2-}$ -Zentren aufweisen als  $MgO$ .

#### **2.1.5.1 EINFLUSS DER KATIONENZUSAMMENSETZUNG**

Umfassende Studien zum Einfluss des Mg/Al-Verhältnisses auf die Basizität und die katalytische Aktivität stammen von Cantrell et al. [15] und Xie et al. [13]. Hierbei konnte ein direkter Zusammenhang zwischen der Basizität und der katalytischen Aktivität festgestellt werden [13][15]. So stieg sowohl die mittels Hammett-Indikatoren bestimmte Basizität der Mischoxide mit dem Mg/Al-Verhältnis als auch die katalytische Aktivität in der Umesterung von Sojaöl bzw. Glycerintributyrat mit Methanol bis zu einem Verhältnis von 3:1 an (Abbildung 2.8) [13][15]. Bei weiterer Erhöhung des Magnesiumgehaltes wurde von Xie et al. [13] hingegen eine Abnahme der katalytischen Aktivität, die mit der Abnahme der Basizität korrelierte, festgestellt.

Im Gegensatz dazu beobachteten Sharma et al. [45] bei Mischoxiden mit einem Mg/Al-Verhältnis zwischen 1,5 und 3,5 in der Aldolkondensation von *n*-Propanal zu 2-Methylpentenal eine Zunahme der katalytischen Aktivität mit steigendem Mg/Al-Verhältnis, welche mit der Zunahme der Basizität korrelierte. Hierbei bleibt allerdings anzumerken, dass die Basizität in diesem Falle über die Isomerisierung von  $\beta$ -Isophorone bestimmt worden ist [45].



**Abbildung 2.8.** Einfluss des molaren Mg/Al-Verhältnisses in den Mischoxiden auf die Basizität und die katalytische Aktivität nach Xie et al. [13].

Laut Di Cosimo et al. [44] kommt es bei hohen Mg/Al-Verhältnissen ( $\text{Mg/Al} > 5$ ) zur Ausbildung von oberflächenamorphem  $\text{AlO}_y$ , welches die Mg-O-Paare bedeckt und zur Verringerung der  $\text{O}^{2-}$ -Anionen an der Oberfläche der Mischoxide führt. Dies könnte eine mögliche Erklärung für die von Xie et al. [13] beobachtete Abnahme von Basizität und katalytischer Aktivität bei Erhöhung des Mg-Gehaltes über  $\text{Mg/Al} = 3$  hinaus sein. Zudem kann es wie schon in Abschnitt 2.1.1 erwähnt bei hohen Magnesiumgehalten zur Abscheidung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  kommen [34]. Weiterhin führt die Abscheidung von  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -Spinellen bei CHT mit  $\text{Mg/Al} < 1$  zur Verringerung der Dichte der basischen Zentren. Insgesamt muss angemerkt werden, dass eine Änderung der Zusammensetzung innerhalb der Mischoxide auch die Art der Struktur der Volumenphase („bulk structure“) und die Umgebung der Kationen verändert [43]. Dies sollte bei der Korrelation der katalytischen Aktivität mit der Basizität bedacht werden.

Neben dem Mg/Al-Verhältnis führt auch die Inkorporation von Heteroatomen wie Übergangsmetallen in die Brucitschicht der Hydrotalcite zu einer Veränderung der Basizität und katalytischen Aktivität der resultierenden Mischoxide. Li et al. [20] untersuchten in diesem Zusammenhang den Einfluss der Substitution von Aluminium durch Indium und stellten fest, dass die Gesamtanzahl an basischen Zentren in der Reihenfolge  $\text{CHT-Mg/Al} > \text{CHT-Mg/Al/In} > \text{CHT-Mg/In}$  abnahm. Weiterhin stellte Kannan fest, dass die

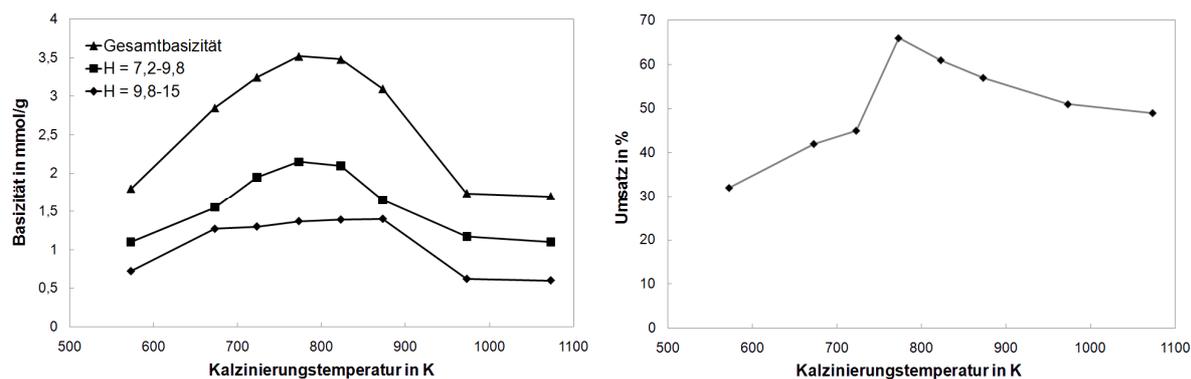
Zusammensetzung der kalzinierten Hydrotalcite einen erheblichen Einfluss auf die katalytische Aktivität dieser Materialien im Abbau von  $N_2O$  besitzt [73]. Macala et al. [14] berichten, dass die Substitution von 10 % der Aluminiumkationen gegen Chrom oder Eisenkationen bei der Synthese der Hydrotalcit-Präkursoren zu einer erheblichen Steigerung der katalytischen Aktivität der entsprechenden Mischoxide in der Umesterung von Triacetin führt. Die Inkorporation von Yttrium oder Lanthan in CHT-Mg/Al führte zu einer Erhöhung des Umsatzes in der Cyanoethylierung von Ethanol mit Acrylonitril in der Reihenfolge CHT-Mg/Al < CHT-Mg/Al/Y < CHT-Mg/Al/La, welche mit der mittels  $CO_2$ -TPD bestimmten Basizität korreliert [74].

### 2.1.5.2 EINFLUSS DER KALZINIERUNGSTEMPERATUR

Wie in Abschnitt 2.1.3 bereits erwähnt führt die thermische Behandlung von Hydrotalciten bei Temperaturen  $T > 450$  °C zur Bildung von Mischoxiden [61]. Die durch diese so genannte Kalzinierung erhaltenen Mischoxide besitzen spezielle Eigenschaften wie große Oberflächen (100 - 300  $m^2$ ) und eine homogene Verteilung der Elemente innerhalb der Mischoxidstruktur [19][31]. Zudem kommt es innerhalb der Mischoxide zu Synergieeffekten zwischen den Elementen, welches die Ausbildung spezieller basischer oder Hydriereigenschaften begünstigt [19]. Die Basizität der bei der Kalzinierung gebildeten Zentren hängt stark von der Kalzinierungstemperatur ab [13][16][19][75]. Gemäß den Ausführungen von Tichit und Coq [75] nimmt die Basizität und das Verhältnis der Anzahl von basischen zu sauren Zentren bei Erhöhung der Kalzinierungstemperatur von 643 K auf 823 K zu. Ähnliche Beobachtungen machten Kuśtrowski et al. [16] bei Erhöhung der Kalzinierungstemperatur von 450 °C auf 550 °C und stellten zudem fest, dass sowohl die Anzahl basischer als auch die Anzahl saurer Zentren stark zunahm.

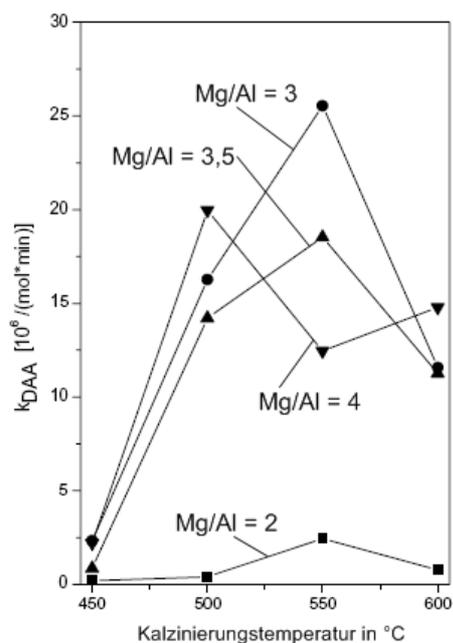
Wie bei dem Einfluss Mg/Al-Verhältnisses (Abschnitt 2.1.5.1) besteht auch beim Einfluss der Kalzinierungstemperatur ein direkter Zusammenhang zwischen Basizität und katalytischer Aktivität bei der Umesterung von Sojaöl mit Methanol, wobei Basizität als auch Umsatz nach Angaben der Autoren ein Maximum bei 773 K aufwiesen (Abbildung 2.9) [13].

Das Auftreten von Spinellphasen bei Kalzinierungstemperaturen oberhalb von 773 K mag dabei eine mögliche Erklärung für die Abnahme der katalytischen Aktivität bieten [13].



**Abbildung 2.9.** Einfluss der Kalzinierungstemperatur auf Basizität und Umsatz bei der Umesterung von Sojaöl mit Methanol nach Xie et al. [13].

Kuśtrowski et al. [16] stellten weiterhin fest, dass die Oberflächendichte an basischen Zentren bei einer Kalzinierungstemperatur von  $T = 450\text{ °C}$  in der Reihenfolge  $\text{CHT-Mg/Al} = 2 < \text{CHT-Mg/Al} = 3,5 < \text{CHT-Mg/Al} = 3 < \text{CHT-Mg/Al} = 4$  zunahm während bei  $T = 550\text{ °C}$  folgende Reihenfolge beobachtet wurde:  $\text{CHT-Mg/Al} = 4 < \text{CHT-Mg/Al} = 3,5 = \text{CHT-Mg/Al} = 3 < \text{CHT-Mg/Al} = 2$ . Allerdings lag die optimale Aktivierungstemperatur und somit die höchste katalytische Aktivität der resultierenden Mischoxide mit Ausnahme von  $\text{CHT-Mg/Al} = 4$  bei  $T = 550\text{ °C}$  (Abbildung 2.10) [16], so dass das Mg/Al-Verhältnis diesbezüglich nur einen geringen Einfluss aufweist.



**Abbildung 2.10.** Einfluss der Kalzinierungstemperatur auf die katalytische Aktivität der resultierenden Mischoxide in der Aldolkondensation von Aceton nach Kuśtrowski et al. [16].

Im Gegensatz zu der Kalzinierungstemperatur haben Aufheizrate und Dauer der Kalzinierung hingegen nur einen geringen Einfluss [54].

### 2.1.5.3 EINFLUSS DER ZWISCHENSCHICHT-ANIONEN

Insgesamt beinhaltet die Literatur nur wenige Artikel, die sich mit dem Einfluss der Zwischenschicht-Anionen auf die katalytische Aktivität, der durch Kalzinierung aus den Hydrotalciten erhaltenen Mischoxide beschäftigen. So untersuchten Tichit et al. [17] den Einfluss des Carbonatgehaltes von Hydrotalciten mit Chlorid- und Carbonat-Anionen auf den Umsatz der durch das entsprechende Mischoxid katalysierten Kondensation von Benzaldehyd mit Aceton und stellten dabei einen Anstieg desselbigen mit steigendem Carbonatgehalt fest. Insgesamt lag der Umsatz hierbei zwischen den Umsätzen von Pyridin ( $pK_B = 5,2$ ) und nahe dem Umsatz, welcher mit Piperidin ( $pK_B = 3,88$ ) als Katalysator erhalten wurde [17].

Eine umfangreiche Studie zum Einfluss der Zwischenschicht-Anionen auf die Struktur und die katalytische Aktivität der durch Kalzinierung aus den Hydrotalciten erhaltenen Mischoxide stammt von Kuśtrowski et al. [18]. Hierzu wurden Hydrotalците mit fünf verschiedenen Anionen, Carbonat, Sulfat, Chlorid, Hydrogenphosphat und Terephthalat synthetisiert und untersucht. Die BET-Oberflächen und Porenvolumina der resultierenden Mischoxide (CHT-Anion) wiesen große Unterschiede auf. So lag die Oberfläche zwischen  $22 \text{ m}^2/\text{g}$  beim CHT-Sulfat und  $285 \text{ m}^2/\text{g}$  beim CHT-Terephthalat und das Porenvolumen zwischen  $0,04 \text{ m}^3/\text{g}$  beim CHT-Sulfat und  $0,94 \text{ m}^3/\text{g}$  beim CHT-Carbonat. Weiterhin lag die mittels  $\text{CO}_2$ -TPD bestimmte Anzahl basischer Zentren zwischen  $0,08 \text{ } \mu\text{mol}/\text{g}$  beim CHT-Sulfat und  $0,18 \text{ } \mu\text{mol}/\text{g}$  beim CHT-Carbonat. Die katalytische Aktivität der Mischoxide wurde anhand des Umsatzes von 2-Methyl-3-butyn-2-ol (MBOH) getestet. Je nach Art der reaktiven Zentren entstehen hierbei verschiedene Produkte. Die Autoren stellten fest, dass der Umsatz von MBOH an allen getesteten Mischoxiden ausschließlich über die basenkatalysierte Route ablief, es allerdings Unterschiede im Umsatz gab. So lag dieser bei 50 Minuten time-on-stream zwischen  $< 10\%$  für CHT-Sulfat und  $40\%$  für CHT-Sulfat [18]. Es bleibt allerdings anzumerken, dass das Mg/Al-Verhältnis in den getesteten Mischoxiden nicht konstant war, sondern zwischen 2,1 beim CHT-Carbonat und 2,6 beim CHT-Terephthalat variierte.

## 2.2 ZEOLITHE

Folgende Definition wurde vom Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association festgelegt [76]:

“Ein zeolithisches Mineral ist eine kristalline Substanz mit einer Struktur, welche durch ein Gerüst von verbundenen Tetraedern aus von vier Sauerstoffatomen umgebenen Kationen charakterisiert ist. Das Gerüst enthält offene Hohlräume in Form von Tunneln und Käfigen. Diese sind normalerweise von Wassermolekülen und Extra-Gerüstkationen, welche gewöhnlich austauschbar sind, besetzt. Die Kanäle sind groß genug um Gastverbindungen den Zugang zu erlauben. Bei den hydratisierten Phasen tritt die Dehydratisierung meist bei Temperaturen unterhalb von 400 °C auf und ist größtenteils reversibel. Das Gerüst kann durch eine Hydroxygruppe oder ein Fluoratom unterbrochen sein; diese besetzen dann eine Tetraederspitze, welche nicht mit angrenzenden Tetraedern geteilt wird.“

### 2.2.1 STRUKTUR UND AUFBAU DER ZEOLITHE

Zeolithe sind aufgebaut aus  $\text{SiO}_{4/2}$ - und  $\text{AlO}_{4/2}$ -Tetraedern [77], wobei die Anzahl der  $\text{AlO}_{4/2}$ -Tetraeder die Zahl der  $\text{SiO}_{4/2}$ -Tetraeder nach der Löwensteinregel nicht übersteigen kann [78]. Um den Aufbau der Zeolithe näher zu beschreiben, werden so genannte „secondary building units“ (SBU) verwendet, wobei verschiedene Typen unterschieden werden können.

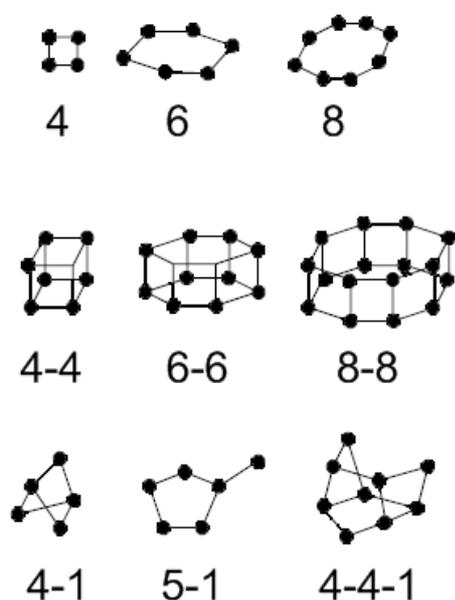
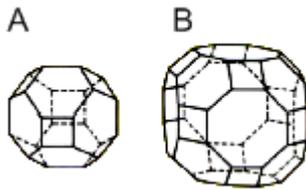


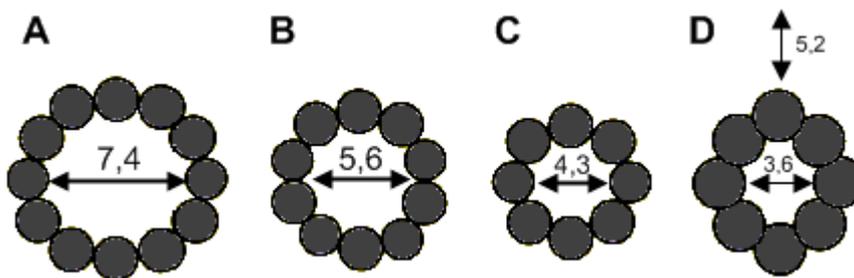
Abbildung 2.11. SBU verschiedener Zeolithstrukturen nach Puppe [77] und Rakoczy [79].

Durch Verknüpfung dieser Sekundärbausteine lassen sich Polyeder als tertiäre Baueinheiten darstellen und durch die Verknüpfung der Polyeder letztendlich die verschiedenen Zeolithstrukturen. Durch diesen periodischen Aufbau entstehen Systeme mit definierten Poren, Kanälen und Hohlräumen, wobei Form und Größe der selbigen je nach Typ variieren können [77][80].



**Abbildung 2.12.** Polyeder als tertiäre Baueinheiten; A)  $\beta$ -Käfig, B)  $\alpha$ -Käfig nach Puppe [77].

Engporige, mittelporige und weitporige Zeolithe besitzen verschiedene Porenöffnungen, welche durch Ringe von 8, 10 oder 12 Tetraederatomen gebildet werden. Als Tetraederatome T werden in diesem Zusammenhang die Si- und Al-Atome, welche von den vier Sauerstoffatomen tetraedrisch umgeben sind, bezeichnet [77][80].



**Abbildung 2.13.** Porendurchmesser verschiedener Zeolithe in Å; A) 12-Ring beim Faujasit, B) 10-Ring beim ZSM 5, C) 8-Ring beim Zeolith A, D) 8-Ring beim Erionit nach Puppe [77].

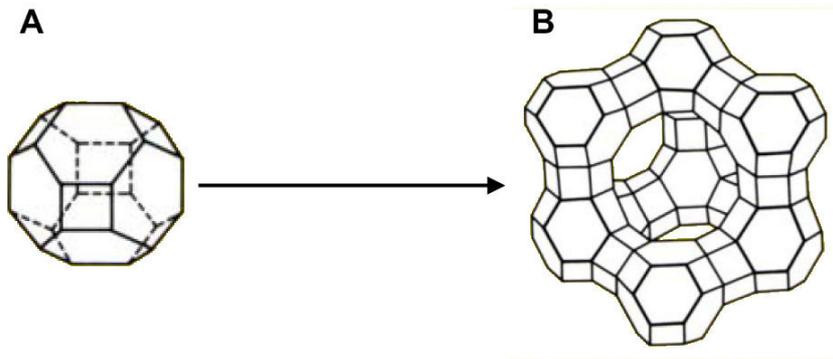
Durch die Anwesenheit von Aluminiumatomen als Tetraederzentrum entsteht im Zeolithgitter ein Überschuss an negativer Ladung, welcher durch eingelagerte Kationen ausgeglichen wird. Diese besetzen definierte Plätze innerhalb der Hohlräume, wobei sie durch partiell negativ geladene Sauerstoffatome umgeben sind [80].

Durch Einlagerung von Kationen bekommen die Zeolithe Ionenaustauscheigenschaften, wobei sich saure Zentren durch Protonenaustausch über Mineralsäuren oder indirekt über Ionenaustausch durch Ammoniumsalze mit anschließender thermischer Behandlung, bei welcher Ammoniak frei wird, generieren lassen. Diese Eigenschaften ermöglichen die Modifizierung der Zeolithe auf das entsprechende Anwendungsproblem und ein breites Einsatzgebiet als Ionenaustauscher, Adsorbentien und Katalysatoren [77][80].

### 2.2.1.1 AUFBAU VON ZEOLITHEN DES FAUJASIT-TYPS (FAU)

Zeolithe vom Strukturtyp Faujasit (FAU) besitzen als Polyederstruktur den Sodalith- oder  $\beta$ -Käfig, welcher wiederum aus 24 T-Atomen besteht. Die Sodalitheinheiten sind über hexagonale Prismen zur Faujasitstruktur miteinander verbunden, wodurch ein größerer Käfig,

der als Superkäfig bezeichnet wird, entsteht (Abbildung 2.14). Der Superkäfig ist über ein Fenster von 12 T-Atomen zugänglich und besitzt Porenöffnungen von 0,74 nm (vgl. Abbildung 2.13) [77][80][81]. Isotype Strukturen sind Zeolith X mit einem Si/Al-Verhältnis von 1 bis 1,5 und Zeolith Y mit  $\text{Si/Al} = 1,5$  bis 3 [80].



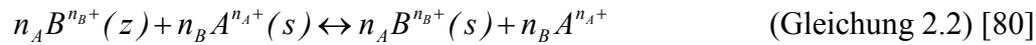
**Abbildung 2.14.** Faujasitstruktur; A) Sodalitheinheit und B) resultierende Struktur mit Superkäfig nach Puppe [77].

## 2.2.2 IONENAUSTAUSCH AN ZEOLITHEN

Wie schon im Abschnitt 2.2.1 erwähnt, lassen sich die Kationen in den Hohlräumen der Zeolithe austauschen. Das Ziel einer solchen Modifikation ist meist die Veränderung der katalytischen oder adsorptiven Eigenschaften [77].

Das Austauschverhalten von Zeolithen ist abhängig von vielen komplexen Faktoren wie Art und Größe der Kationen, Temperatur, Konzentration der Kationen in Lösung, die Art des in Lösung vorhandenen Gegenanions und die jeweilige Struktur des Zeolithen [82]. Die maximale Austauschkapazität wird bestimmt durch das molare Si/Al-Verhältnis, wobei hohe Austauschkapazitäten bei niedrigen Siliziumgehalten beobachtet wurden. Zudem kann auch der Ionensiebcharakter der Zeolithe die maximale Ionenaustauschkapazität beeinflussen [80][82]. Ein Beispiel hierfür liefert der Kationenaustausch an Zeolithen mit Faujasit-Struktur. So können die  $\text{Na}^+$ -Kationen im Sodalithkäfig unter milden Bedingungen nicht gegen größere Kationen ausgetauscht werden. Insgesamt ist der Eintauch von Metallkationen mit stark gebundenen Hydrathüllen, wie zum Beispiel  $\text{Li}^+$ - oder  $\text{Mg}^{2+}$ -Kationen, schwierig. Selbst bei großen Porenöffnungen ist der Eintauch von großen Kationen auch im unhydratisierten Zustand nur mit geringen Austauschgeschwindigkeiten möglich [80].

Die Metallkationenaustauschreaktion zwischen zwei Metallkationen A und B kann durch ein Gleichgewicht zwischen den Kationen in Lösung und in dem entsprechenden Zeolithen gemäß Gleichung 2.2 beschrieben werden [80].

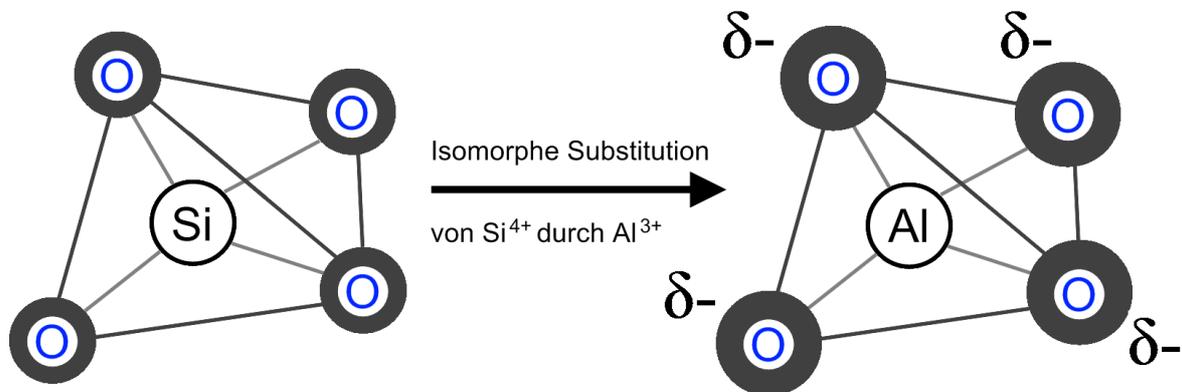


Hierbei stehen  $n_A$  und  $n_B$  für die Ladungen der jeweiligen Metallkationen und die Indices  $z$  und  $s$  für Zeolith bzw. Lösung [80].

### 2.2.3 BASISCHE ZEOLITHE

Während saure Zeolith aufgrund ihrer bereiten industriellen Anwendung vor allem in der Raffinerietechnik seit Jahrzehnten ein beliebtes Forschungsthema sind, wurde den basischen Vertretern bisher wenig Aufmerksamkeit geschenkt [80][83].

Die Basizität in basischen Zeolithen resultiert aus der Isomorphen Substitution von Silizium durch Aluminium, wodurch eine partiell negative Ladung an den entsprechenden Sauerstoffatomen generiert wird [83]. Diese Gerüstsauerstoffatome fungieren demnach als basische Zentren in Zeolithen [84].



**Abbildung 2.15.** Isomorphe Substitution von Silizium durch Aluminium innerhalb des Zeolithgerüsts nach Romero et. al [83].

Faktoren, welche die Basizität der Zeolithe beeinflussen sind das molare Si/Al-Verhältnis und die Elektronegativität der ladungskompensierenden Kationen. Eine geringe Elektronegativität der ladungskompensierenden Kationen führt zu einer hohen Elektronendichte an den entsprechenden Sauerstoffatomen und somit, sofern diese hoch genug ist, zur Ausbildung basischer Zentren. Je höher der Aluminiumgehalt, desto mehr Si-O-Al-Einheiten und somit umso mehr potentielle basische Zentren weist der entsprechende Zeolith auf [83][85]. Die

Basizität der Zeolithe nimmt gemäß den Ausführungen von Hattori [84] mit abnehmender Elektronegativität der ladungskompensierenden Kationen in der Reihenfolge  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$  zu.

Die Sauerstoffatome und somit die potentiellen basischen Zentren sind innerhalb des Zeolithgerüsts fixiert und somit nur über große Porenöffnungen für die Reaktanden zugänglich. Daher eignen sich Zeolithe des Typs X, welche eine Faujasitstruktur mit großen 12-Ring-Porenöffnungen von 7,4 Å aufweisen und zudem geringe molare Si/Al-Verhältnisse und hohe Ionenaustauschkapazitäten besitzen, bevorzugt für den Einsatz als basische Feststoffkatalysatoren [83].

Die Synthese von Zeolith X mit geringen molaren Si/Al-Verhältnissen (low silica X zeolites; LSX) erfolgt im Allgemeinen durch Hydrothermalsynthese ausgehend von alkalischen Synthesegelen, die Natrium- und Kaliumhydroxid enthalten [86][87][88], wobei molare Verhältnisse von Si/Al = 1 erzielt werden können [86].

Neben der Methode des Alkalimetallkationenaustausches zur Herstellung basischer Zeolithe gibt es laut Hattori [84] die Möglichkeit die Poren der Zeolithe mit feinen Partikeln zu imprägnieren, welche selbst als Basen fungieren. Suppes et al. [89] beschreiben die Einkapselung von  $\text{NaO}_x$  in NaX-Zeolithen, was zur Erhöhung der katalytischen Aktivität im Vergleich zu den ursprünglichen NaX-Zeolithen führte.

## **2.3 UMESTERUNG VON TRIGLYCERIDEN**

### **2.3.1 GRUNDLAGEN DER UMESTERUNG - VOM TRIGLYCERID ZUM FETTSÄUREMETHYLESTER**

Als Umesterung, auch Alkoholyse genannt, wird der Austausch eines in einem Ester gebundenen Alkohols durch einen anderen Alkohol bezeichnet, wie in Abbildung 2.16 gezeigt ist. Bei der Verwendung von Methanol als Alkohol wird der Prozess auch als Methanolyse bezeichnet [90]. Die Umesterung gehört zu den Gleichgewichtsreaktionen. Obwohl die Reaktion schon beim Mischen der Reaktanden abläuft, verhilft ihr erst der entsprechende Katalysator zu hohen Umsätzen [91].

Prinzipiell kann die Umesterung sowohl durch Säuren und durch Basen katalysiert werden, wobei die basenkatalysierte Variante wesentlich schneller abläuft. Aus diesem Grunde und

der geringeren Korrosivität finden in den meisten kommerziellen Prozessen basische Katalysatoren Anwendung [90][92][93].

Als Katalysatoren werden hierbei zumeist Alkalimetallhydroxide wie KOH oder NaOH gelöst in Methanol, wodurch ein katalytisch aktives Alkoxy-Ion gebildet wird, oder die entsprechenden Alkalimetallalkoxide selbst verwendet [90][92][93]. Freedman et al. [94] stellten in diesem Zusammenhang fest, dass NaOCH<sub>3</sub> im Vergleich zu NaOH effektiver ist.

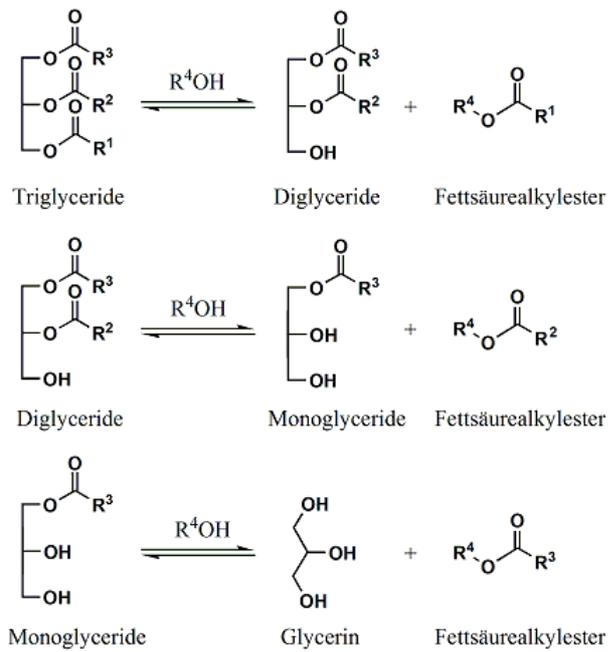
Weiterhin wird für hohe Methylesterausbeuten ein Überschuss an Alkohol benötigt, wobei meist ein molares Verhältnis von Methanol zu Pflanzenöl von 6:1 eingesetzt wird [91][92][93].



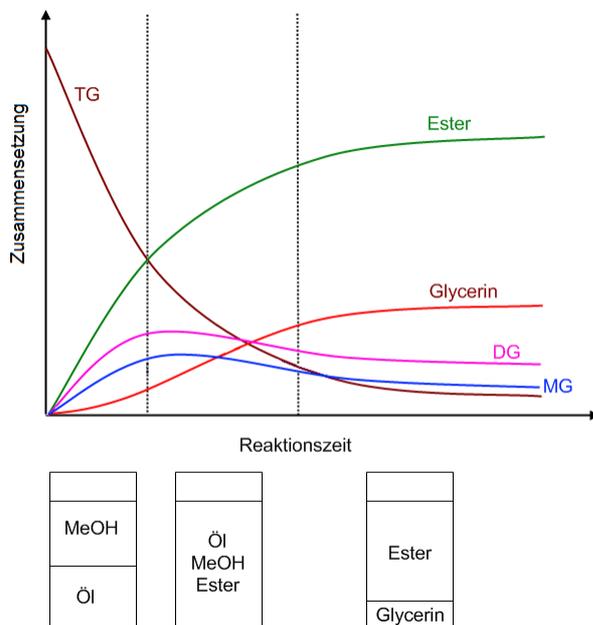
**Abbildung 2.16.** Schema der Umesterungsreaktion [90].

Der Prozess der Umesterung von pflanzlichen Ölen wird großtechnisch eingesetzt um diese so zu veredeln, dass sie als Kraftstoffe in Verbrennungsmotoren eingesetzt werden können [11]. Pflanzliche Öle bestehen aus Triglyceriden mit gradzahligen Fettsäureketten, wobei die Kettenlänge hauptsächlich bei 16 und 18 C-Atomen liegt [90]. Die Umesterung von Triglyceriden mit Alkoholen besteht aus konsekutiven Gleichgewichtsreaktionen und verläuft über die intermediär gebildeten Di- und Monoglyceride (Abbildung 2.16) [11], wobei das Gleichgewicht auf der Seite der Fettsäuremethylester und des Glycerins liegt [92]. Durch die Entfernung des Koppelproduktes Glycerin, welches sich aufgrund seiner schlechten Löslichkeit in Fettsäuremethylestern als untere Phase abscheidet [95] und durch einen Alkoholüberschuss lassen sich nahezu quantitative Umsätze erreichen [92]. Die dabei gebildeten Fettsäurealkylester, im Speziellen Fettsäuremethylester, (auch Biodiesel genannt) besitzen wesentlich bessere Kraftstoffeigenschaften als die pflanzlichen Öle und können mit konventionellen Dieselkraftstoffen in jedem beliebigen Verhältnis gemischt werden [11][90].

Von besonderer Bedeutung bei der Methanolyse von Pflanzenölen ist der Grad der Vermischung zwischen Methanol- und Triglyceridphase. Aufgrund der geringen Mischbarkeit von Methanol und Triglyceriden entsteht anfänglich ein Zweiphasensystem aus zwei flüssigen Phasen. Im Bereich mittlerer Umsätze bildet sich aufgrund der emulgierenden Eigenschaften der Mono- und Diglyceride ein nahezu einphasiges System, welches bei hohen Umsätzen wieder in ein zweiphasiges System übergeht, da auch die Produkte Fettsäuremethylester und Glycerin nicht miteinander mischbar sind (Abbildung 2.18) [95][96][97].



**Abbildung 2.17.** Schema der konsekutiven Umesterung von Triglyceriden [11].



**Abbildung 2.18.** Schematisches Phasenverhalten und Zusammensetzung des Reaktionsgemisches bei Umesterungsreaktionen in Abhängigkeit des Reaktionsfortschrittes nach Gutsche [97].

Sowohl Wasser als auch die in den pflanzlichen Ölen enthaltenen freien Fettsäuren (FFA) haben einen negativen Effekt auf die Umesterung. Wasser kann mit Tri-, Di- und Monoglyceriden zu freien Fettsäuren reagieren, während freie Fettsäuren mit den basischen

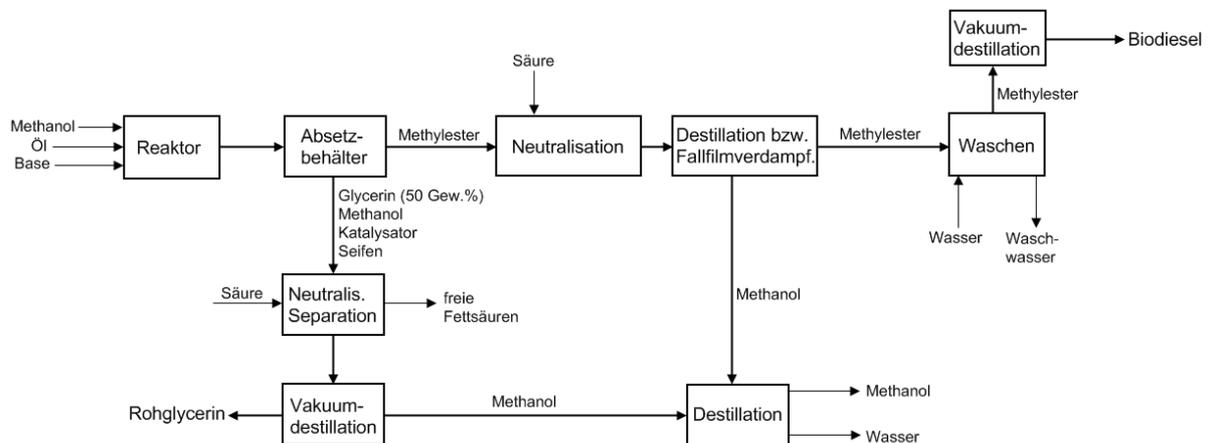
Katalysatoren zu Seifen reagieren, welche die Prozessführung und die Produktabtrennung erschweren [11].

### 2.3.2 INDUSTRIELLE BIODIESELPRODUKTION

Der überwiegende Teil der Biodieselproduktion erfolgt derzeit unter Anwendung homogener Katalysatoren wie NaOH, KOH und NaOCH<sub>3</sub>. Das NaOCH<sub>3</sub> ist dabei der aktivste und am weitesten verbreitete Katalysator (60 % der industriellen Anlagen), aber auch der teuerste Vertreter [11].

Abbildung 2.19 zeigt das Blockschema des derzeitigen industriellen Biodieselprozesses unter Verwendung homogener Katalysatoren. Im ersten Schritt reagieren pflanzliches Öl und Methanol in Gegenwart der entsprechenden Base im Umesterungsreaktor bei  $T = 60 - 65 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 1 - 4,2 \text{ bar}$  und einer Verweilzeit von 1 h, wobei als Reaktortypen kontinuierliche Rührkessel und Rohrreaktoren zum Einsatz kommen. Sofern NaOH als Katalysator eingesetzt wird ist gegebenenfalls noch ein vorgeschalteter Schritt zur Bildung der katalytisch aktiven Methanolat-Spezies aus NaOH und Methanol notwendig. Nach der Umesterung erfolgt die Trennung des Reaktionsgemisches aufgrund der geringen Mischbarkeit der Glycerin- und der Methylesterphase im darauffolgenden Absetzbehälter („Settling Tank“). Die Glycerinphase, welche überwiegend aus Glycerin (50 Gew.-%) und Methanol besteht, enthält den Großteil des basischen Katalysators und die durch freie Fettsäuren gebildeten Seifen. Das Methanol wird entweder vor oder nach Neutralisation der Glycerinphase mittels Vakuumdestillation bei  $28 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $0,2 \text{ bar}$  abgetrennt und recycelt. Die Neutralisation der Glycerinphase erfolgt mit Mineralsäuren wie Phosphor- oder Salzsäure, wobei die Seifen FFA bilden und als Abfallprodukt anorganische Salze entstehen. In einem weiteren Schritt wird die dabei entstehende Glycerinphase, welche neben Glycerin noch Wasser und Methanol enthält, von den FFA und den anorganischen Salzen getrennt. Durch eine weitere destillative Aufreinigung (Vakuumdestillation:  $56 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $0,4 \text{ bar}$ ) kann die Reinheit des Glycerins auf 90 - 95% erhöht werden. Die aus dem Absetzbehälter kommende Methylesterphase, welche 2 - 3 Gew.-% Methanol, geringe Mengen an Base sowie Di- und Monoglyceride enthält, wird ebenfalls mit Säure neutralisiert. Anschließend erfolgt die Entfernung des Methanols aus dem Methylester durch eine Vakuumdestillation oder einen Fallfilmverdampfer. Die bei der Neutralisation gebildeten anorganischen Salze und FFA werden in einem weiteren Schritt mit Wasser aus dem Methylester herausgewaschen, bevor der Methylester abschließend bei  $190 - 270 \text{ }^\circ\text{C}$  einer Vakuumdestillation unterzogen wird [11][12][98][99][100].

Bei einer Katalysatorkonzentration von 0,5 - 2 % bezogen auf die eingesetzte Masse an Triglycerid und einer Reaktionszeit von 1 h liegen die erhaltenen Umsätze bei  $X \geq 95$  % [12]. Prinzipiell sind einige Modifikationen des beschriebenen Prozesses möglich. So kann die Umesterung in zwei aufeinander folgenden kontinuierlich betriebenen Rührkesseln erfolgen, wobei 80 % des Methanols und des Katalysators in den ersten Reaktor eingespeist werden. Im zweiten Reaktor erfolgt dann die Zugabe des restlichen Alkohols und Katalysators [11]. Dieser Zweistufenprozess besitzt nach Huber et al. [11] den Vorteil, dass weniger Methanol im Vergleich zum Einstufenprozess erforderlich ist. Der von der Lurgi angewandte Prozess geht noch weiter und kombiniert zudem Reaktor und Absetzbehälter in einem zweistufigen Reaktorkonzept [100].



**Abbildung 2.19.** Blockschema der derzeitigen industriellen Biodieselproduktion unter Verwendung homogener Katalysatoren nach Huber et al. [11].

Obwohl der homogen katalysierte Biodieselprozess relativ schnell und mit hohen Umsätzen abläuft ist dieser in Bezug auf die Kosten nicht sehr wettbewerbsfähig gegenüber Petrodiesel [101]. So lag der Produktionspreis für Biodiesel aus Soya 2005 in den USA bei 0,55 \$ pro Liter Energieäquivalent (EEL) bei einem Großhandelspreis für Dieselkraftstoff von 0,46 \$/L. Dabei betragen die Rohstoffkosten etwa 80% der Produktionskosten für Biodiesel [11]. Da hohe Subventionen (0,29 \$/EEL im Jahr 2005) gezahlt werden, kann die Biodieselproduktion dennoch profitabel sein [8]. Ein Hauptproblem des derzeitigen homogen katalysierten Prozesses ist, dass der verwendete Katalysator am Ende der Reaktion neutralisiert werden muss und nicht wiederverwendet werden kann und zudem der Prozess sehr sensibel auf Wasser und freie Fettsäuren reagiert, so dass Edukte hoher Qualität eingesetzt werden müssen bzw. eine Vorbehandlung erforderlich ist [100][101].

### 2.3.3 UMESTERUNG IN GEGENWART VON FESTSTOFFKATALYSATOREN

Wie in Abschnitt 2.3.2 bereits ausgeführt liegt das Hauptproblem des derzeitigen industriellen Prozesses in der Anwendung homogener Katalysatoren, welche eine aufwendige, energieintensive Aufarbeitung im Anschluss an die Umesterung erforderlich machen. Ein weiterer großer Nachteil aus Gesichtspunkten der Nachhaltigkeit ist, dass der homogene Katalysator kontinuierlich zudosiert werden muss und nicht recycelt werden kann und somit nach der Neutralisation in Form anorganischer Salze als Nebenprodukt anfällt [98][99][100].

In der Literatur gibt es zahlreiche Veröffentlichungen, welche den Einsatz von Feststoffkatalysatoren in Umesterungsreaktionen beschreiben. Suppes et al. [89] untersuchten verschiedene basische Zeolithe des X und des ETS-10 Typs in der Umesterung von Soyaöl mit Methanol und Reaktionstemperaturen zwischen  $T = 60\text{ °C}$  und  $T = 150\text{ °C}$ , wobei Reaktionszeiten von 24 h erforderlich waren, um hohe Umsätze zu erzielen. Auch CsNaX-Zeolithe lieferten maximal einen Umsatz von 76 % nach 22 h Reaktionszeit bei  $T = 65\text{ °C}$  in der Umesterung von Rapsöl mit Methanol, wobei das Methanol/Öl-Verhältnis bei 275 lag [102]. Di Serio et al. [103] berichten von Methylesterausbeuten von mehr als 90 % beim Einsatz von Mg/Al-Mischoxiden und speziell hergestellten MgO-Katalysatoren in der Umesterung von Soyaöl mit Methanol nach 1 h Reaktionszeit bei  $T = 180 - 200\text{ °C}$ . Mit Na bzw. K beladene Mg/Al-Mischoxide hingegen zeigten schon bei  $T = 60\text{ °C}$  nach 3 h Reaktionszeit einen maximalen Umsatz von 80 % in der Umesterung von Glycerintributyrat mit Methanol [104]. Allerdings beobachteten die Autoren ein starkes Leaching der verwendeten Katalysatoren [104]. Xie et al. [105] berichten von Umsätzen  $X = 85\%$  in der Umesterung von Soyaöl mit Methanol nach 8 h und  $T = 65\text{ °C}$  in Gegenwart von mit KOH beladenen NaX-Zeolithen, wobei auch diese Katalysatoren unter starkem Leaching litten. Insgesamt bleibt anzumerken, dass entweder hohe Temperaturen zur Erzielung wirtschaftlicher Umsätze oder sehr lange Reaktionszeiten erforderlich waren.

Trotz der drastischen Reaktionsbedingungen, die in heterogen katalysierten Umesterungsreaktionen erforderlich sind, wurde die erste kommerzielle Produktionsanlage mit einer Produktionskapazität von 160000 t/a 2006 in Betrieb genommen [106]. Der Prozess von Axens basiert auf dem vom Institute Francais de Petrole entwickelten Esterfip-H<sup>TM</sup> Prozess und liefert bei Temperaturen von  $T = 235\text{ °C}$  und  $P = 50\text{ bar}$  vollständige Triglyceridumsätze [106][107][108]. Der verwendete Katalysator ist eine Mischung aus ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [108]. Ein Vorteil des Prozesses ist, dass aufgrund des verwendeten Feststoffkatalysators

keine Katalysatorneutralisation und -abtrennung notwendig ist und das als Nebenprodukt anfallende Glycerin eine hohe Reinheit von mindestens 98 % aufweist [107].

### 2.3.4 GC-ANALYTIK VON UMESTERUNGSPROBEN

Zur Erfassung des Umsatzes bzw. der Methylesterausbeute bei der Umesterung von Triglyceriden mit Methanol in Abhängigkeit der Reaktionszeit bedarf es einer Analyse der Reaktionsmischung, die sich aufgrund der komplexen Zusammensetzung als recht kompliziert gestalten kann. Hierbei ist die Gaschromatographie die am häufigsten angewandte Analysemethode. Die meisten bekannten Methoden befassen sich mit der Bestimmung von freiem Glycerin, Mono-, Di- und Triglyceriden in den als Biodiesel bezeichneten Methylestern [109][110], seltener mit der Reaktionskontrolle der eigentlichen Umesterungsreaktion [111]. Zur simultanen Erfassung in einem GC-Durchlauf und zur Sicherstellung von guten Peakformen, Reproduzierbarkeiten und Unempfindlichkeit der Messmethode ist eine vorherige Derivatisierung der Hydroxygruppen der Mono- und Diglyceride sowie des Glycerins durch Trimethylsilylierung erforderlich [91][109]. Hierzu werden in der Literatur verschiedene Methoden genannt [91][109]:

- 1.) Bis-Trimethylsilyl-Trifluoracetamid (BSTFA) als Silylierungsreagenz  
Addition von Pyridin oder Dimethylformamid  
15 Minuten Reaktionszeit bei 75 °C
- 2.) BSTFA + 1% Trimethylchlorsilan als Silylierungsreagenz  
Addition von Pyridin  
15 Minuten Reaktionszeit bei Raumtemperatur
- 3.) N-Methyl-N-Trimethylsilyl-Trifluoracetamid (MSTFA)  
Addition von Pyridin  
15 Minuten Reaktionszeit bei Raumtemperatur
- 4.) N-Methyl-N-Trimethylsilyl-Trifluoracetamid (MSTFA)  
Addition von Pyridin  
15 Minuten Reaktionszeit bei 70 °C

Unter diesen Bedingungen soll der Derivatisierungsgrad laut Plank et al. [109] für Monoglyceride bei > 98 % und für Diglyceride und Glycerin bei 100 % liegen.

Das am häufigsten eingesetzte Derivatisierungsmittel ist BSTFA [91][110][111][112]. Im Vergleich mit anderen Silylierungsreagenzien besitzt es den großen Vorteil, dass sowohl

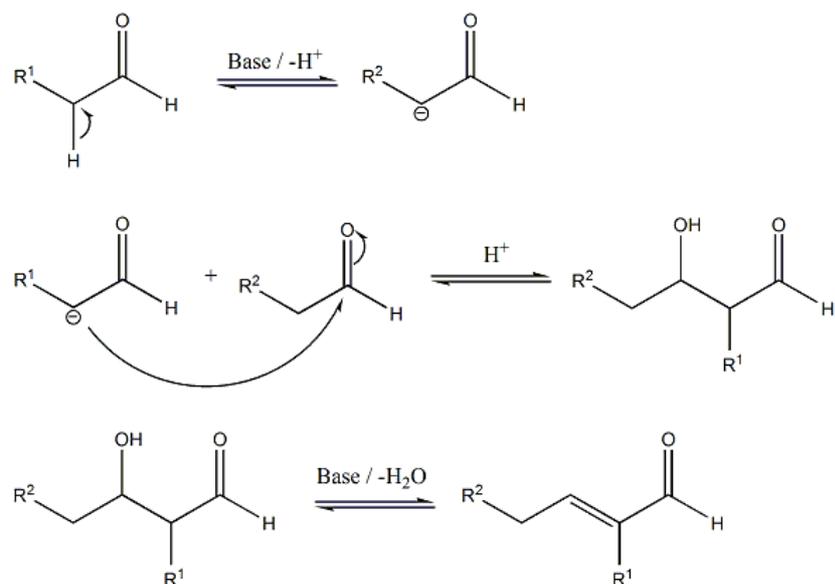
BSTFA als auch seine Silylierungsnebenprodukte eine hohe Flüchtigkeit besitzen [111] und somit die GC-Analyse nicht beeinträchtigen. Das Verhältnis von BSTFA zu Probe kann dabei recht stark variieren. So wurden zwischen 200  $\mu\text{L}$  pro 100 mg [112] und 1 mL BSTFA pro 80 mg [111] Probe verwendet.

Als Indikator für die Vollständigkeit der Silylierung wird von Planck et al. [109] 1,2,4-Butantriol als Kontrollreagenz zugesetzt. Bei einer unzureichenden Silylierung erscheint der Peak des 1,2,4-Butantriols aufgespalten und in der Höhe drastisch reduziert [109]. Um zu gewährleisten, dass auch die schwerflüchtigen Triglyceride vollständig auf die Säule gelangen sind hohe Temperaturen und daher auch hochtemperaturresistente Säulen erforderlich. In der gesichteten Literatur [91][109][110][111][112] wurden ausschließlich „fused silica“ Kapillarsäulen mit Längen zwischen 1,8 m [111] und 60 m [91][110] sowie Durchmessern von 0,25 mm [91][110][112] bis 0,32 mm [111] und apolarer stationärer Phase wie z.B. 100 % Polymethylsiloxan mit einer Filmdicke von 0,25  $\mu\text{m}$  [112] verwendet.

## 2.4 ALDOLKONDENSATION

Die Aldolkondensation ist eine der wichtigsten C-C-Knüpfungsreaktionen. Hierbei reagieren Aldehyde und Ketone, die in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe ein Wasserstoffatom aufweisen, zu einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindung. Die Aldolkondensation kann sowohl basen- als auch säurekatalysiert ablaufen. Bei der basenkatalysierten Variante (Abbildung 2.20) erfolgt zunächst die Bildung eines Carbanions durch Abstraktion eines  $\alpha$ -Wasserstoffatoms mit Hilfe einer Base. Im darauffolgenden Schritt erfolgt ein nucleophiler Angriff des Carbanions auf das Carbonylkohlenstoffatom einer weiteren Carbonylverbindung, wodurch sich nach Anlagerung des zuvor abstrahierten Protons eine  $\beta$ -Hydroxy-Carbonylverbindung bildet. Dieses Intermediat dehydratisiert abschließend ebenfalls basenkatalysiert zur  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindung [113][114].

In der säurekatalysierten Variante erfolgt der nucleophile Angriff auf die protonierte Carbonylfunktion durch ein Enol welches im Vergleich zu dem in der basenkatalysierten Aldolkondensation angreifendem Enolat-Anion (Carbanion) eine schwache Nucleophilie aufweist [113].



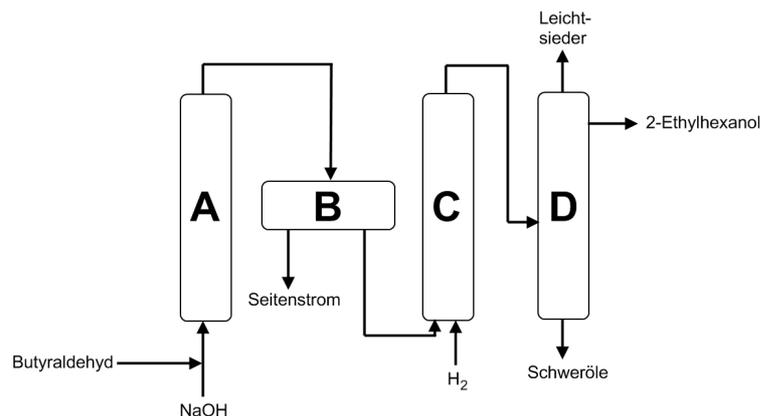
**Abbildung 2.20.** Mechanismus der basenkatalysierten Aldolkondensation nach Wade [113].

Neben der in Abschnitt 2.4.1 detailliert beschriebenen großtechnisch durchgeführten Aldolkondensation von *n*-Butanal zu 2-Ethyl-2-hexenal, handelt es sich bei den industriellen Anwendungen um Verfahren zur Herstellung von Spezialchemikalien wie Pharmazeutika und Duftstoffen [115]. Eine wichtige Anwendung ist zum Beispiel die Herstellung von Pseudoionon, einem Intermediat in der Vitamin A Synthese, durch Aldolkondensation von Citral mit Aceton [115][116].

## 2.4.1 ALDOLKONDENSATION VON *N*-BUTANAL

Die Aldolkondensation von *n*-Butanal zu 2-Ethyl-2-hexenal wird großtechnisch durchgeführt, da das Hydrierprodukt 2-Ethylhexanol als Alkoholkomponente für die Herstellung von Dioctylphthalat, dem mit einer Jahresproduktion von  $2 \times 10^6$  Tonnen wichtigsten PVC-Weichmacher, verwendet wird. [22][23]. Im derzeit industriell angewandten Syntheseverfahren wird 2-Ethyl-2-hexenal in einem homogen katalysierten Prozess durch Aldolkondensation von *n*-Butanal hergestellt und in einem darauf folgenden Reaktor direkt zu 2-Ethylhexanol hydriert (Abbildung 2.21) [22]. Der üblicherweise verwendete Katalysator für die Aldolkondensation ist eine 5%tige wässrige NaOH Lösung und die Reaktionsbedingungen liegen bei  $T = 80 - 170 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $P = 1 - 7 \text{ bar}$  [22][24][25][26][27][28].

Die erzielten Umsätze an *n*-Butanal liegen bei ca. 98 % [25][27]. Die Reaktion kann dabei in einem Rührkessel [117], einem Strömungsrohr [24][29] oder einer Füllkörperkolonne, bei dem sich wässrige Natronlauge und *n*-Butanal im Gegenstrom befinden [28], durchgeführt werden.



**Abbildung 2.21.** Fließschema der Herstellung von 2-Ethylhexanol im homogen katalysierten Prozess mit A) Aldolisierungsreaktor; B) Phasenabscheider; C) Hydrierreaktor und D) Destillation [22].

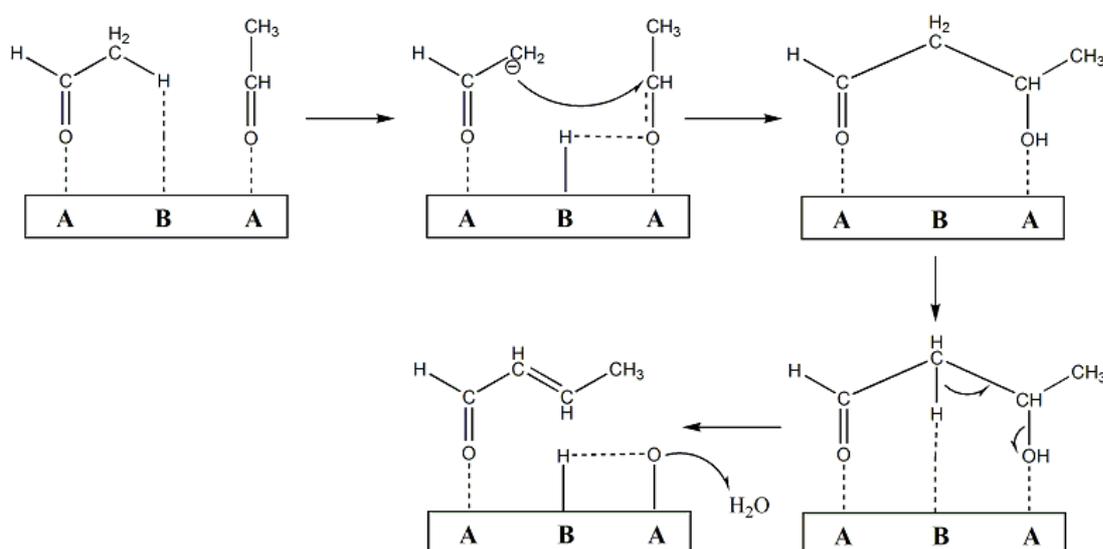
Der große Nachteil dieses Prozesses ist, dass der homogene Katalysator in einem großen Überschuss und einem resultierenden Phasenverhältnis zwischen wässriger Katalysatorphase und organischer Phase von 10 : 1 bis 30 : 1 eingesetzt wird [22][25][29], wodurch nur ein sehr geringer Teil der Reaktorkapazität für das eigentliche Edukt *n*-Butanal genutzt wird. Dies führt zu einer schlechten Raum-Zeit-Ausbeute des Prozesses. Darüber hinaus wird die wässrige Katalysatorphase ständig durch das bei der Reaktion entstehende Wasser verdünnt [22]. Um eine gleich bleibende Konzentration der Natronlauge innerhalb des Prozesses zu gewährleisten muss ein Teil der wässrigen Phase nach der Phasentrennung in einem Seitenstrom entfernt und kontinuierlich neue NaOH zum Feed des Aldolisierungsreaktors hinzu dosiert werden, wodurch ein hoher Verbrauch an NaOH resultiert [22].

#### 2.4.2 HETEROGEN KATALYSIERTE ALDOLKONDENSATION

In der Literatur finden sich mehrere Berichte, die den Einsatz von heterogenen Katalysatoren in der Aldolkondensation bei tiefen Temperaturen beschreiben. So erzielten Kuśtrowski et al. [118] einen Umsatz von maximal 5 % nach 3 h in der Aldolkondensation von Aceton bei  $T = 20\text{ °C}$  in Gegenwart kalzinierter Hydrotalcite. Weiterhin beschreiben Roelofs et al. [116] den Einsatz von rehydratisierten Hydrotalciten in der Aldolkondensation von Citral mit Aceton bei  $T = 0\text{ °C}$  und erzielten hierbei maximale Umsätze von 92 % nach 24 h Reaktionszeit.

Rode et al. [119] untersuchten die katalytische Aktivität verschiedener alkalimetallausgetauschter Y-Zeolithe mit einem Verhältnis von  $\text{Si/Al} = 2,5$  im Vergleich zu  $\text{MgO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der Gasphasenaldolkondensation von *n*-Butanal bei  $T = 150\text{ °C}$ . Die

Katalytische Aktivität nahm hierbei in der Reihenfolge  $\text{LiNaY} < \text{NaY} < \text{CsNaY}$  gemäß der ansteigenden Basizität dieser Materialien zu. Allerdings zeigte stark basisches MgO eine vergleichsweise geringe Aktivität. Eine selektive Blockierung der basischen Zentren durch Vorbehandlung mit Kohlenstoffdioxid bzw. der aciden Zentren mit Ammoniak führte in beiden Fällen zu einer Abnahme der katalytischen Aktivität des CsNaY. Aufgrund dieser Tatsache und der geringen katalytischen Aktivität des stark basischen MgO im Vergleich zu den verwendeten Zeolithen schlussfolgerten die Autoren, dass die Gegenwart sowohl basischer als auch saurer Zentren zu einer höheren katalytischen Aktivität führt [119]. In diesem Zusammenhang schlagen Di Cosimo et al. [44] einen Mechanismus vor, in dem neben den basischen auch saure Zentren an der Reaktion beteiligt sind (Abbildung 2.22).



**Abbildung 2.22.** Mechanismus der heterogen katalysierten Aldolkondensation von Acetaldehyd nach Di Cosimo et al. [44]; A: acides Zentrum, B: basisches Zentrum.

Tsuji et al. [120] untersuchten verschiedene heterogene Katalysatoren wie Erdalkalimetalloxide, basische Zeolithe sowie mit Alkalimetallen beladene Zeolithe und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , welches ebenfalls mit Alkalimetallen beladen wurde, in der Flüssigphasenaldolkondensation von *n*-Butanal und beobachteten Umsätze von 35 % bzw. 41 % in Gegenwart von MgO bzw. CaO nach 1 h Reaktionszeit bei  $T = 0^\circ\text{C}$ . Im Gegensatz dazu waren basische X-Zeolithe nahezu inaktiv und führten zu Umsätzen  $< 5\%$  nach 5 h Reaktionszeit bei  $T = 50^\circ\text{C}$ . Die mit Alkalimetallen beladenen X-Zeolithe zeigten mit Umsätzen bis zu 63 % zwar deutlich höhere katalytische Aktivitäten, allerdings deutet die Präparationsmethode auf ein Leaching der Alkalimetalle hin. Insgesamt lag die Selektivität zu 2-Ethyl-2-hexenal mit allen Katalysatoren unterhalb von 20 % und die Hauptprodukte waren

das als Intermediat gebildete 2-Ethyl-3-hydroxyhexenal und ein trimerer Glykolester, welcher durch Tishchenko-Reaktion des 2-Ethyl-3-hydroxyhexenal mit *n*-Butanal entsteht [120].

In einer vorherigen Studie fanden Zhang et al. [121] heraus, dass die katalytische Aktivität pro Fläche von Erdalkalimetalloxiden in der Reihenfolge  $\text{MgO} < \text{CaO} < \text{SrO}$  und somit mit steigender Basizität zunimmt.

## 3 EXPERIMENTELLER TEIL

### 3.1 SYNTHESE VON HYDROTALCITEN

Alle in dieser Arbeit verwendeten Hydrotalcite wurden mittels Co-Präzipitation in Anlehnung an die Methode von Kooli et al. [38] ausgehend von den entsprechenden Metallnitratsalzen hergestellt. Die Gesamtkonzentration der hierzu verwendeten wässrigen Metallsalzlösung betrug 0,75 mol/L. Als Fällungsreagenz wurde eine wässrige Lösung, die KOH und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  bzw. bei Synthese von Hydrotalciten mit organischen Anionen die entsprechende Carbonsäure enthielt, verwendet. Die verwendeten Abkürzungen und Chemikalien sind in Abschnitt 8.1 aufgelistet.

#### 3.1.1 SYNTHESE VON MAGNESIUM/ALUMINIUM-HYDROTALCITEN

##### 3.1.1.1 HYDROTALCITE MIT CARBONAT ALS ZWISCHENSCHICHTANION

Zur Synthese von Hydrotalciten, die neben Magnesium und Aluminium keine weiteren Kationen in den Brucitschichten aufweisen, wurde zunächst eine Lösung aus KOH und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in 630 cm<sup>3</sup> vollentsalztem Wasser in einem Dreihalskolben (Duran, V = 2000 cm<sup>3</sup>) vorgelegt und unter Rühren mit einem IKA-Blattrührer RW 16 basic auf die Fällungstemperatur von  $T = 55\text{ °C}$  aufgeheizt. Dies erfolgte mit Hilfe eine Ölbad auf einer Heizplatte des Typs RCT basic IKAMAG® safety control mit automatischer Temperaturregelung der Firma IKA. Anschließend wurde eine Lösung aus Magnesiumnitratsexahydrat ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) und Aluminiumnitratnonahydrat ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) in 630 cm<sup>3</sup> vollentsalztem Wasser mit Hilfe eines Tropftrichters hinzugegeben, was zur Ausbildung eines weißen Niederschlages führte. Die Zugabegeschwindigkeit der Metallsalzlösung betrug hierbei 10-14 cm<sup>3</sup>/min. Während der gesamten Prozedur wurde der pH-Wert der Reaktionsmischung mit einer pH-Elektrode des

Modells Sentix 81 der Firma WTW, welche an ein pH/Konduktometer mit der Bezeichnung 340i der Firma WTW angeschlossen war, überwacht. Sobald ein Wert von  $\text{pH} = 10$  innerhalb der Reaktionsmischung erreicht worden war, wurde dieser durch simultane Zugabe einer  $\text{KOH}_{\text{aq}}$ -Lösung ( $c = 2 \text{ mol/L}$ ) konstant gehalten. Nach Beendigung der Zugabe wurde der Rührer abgeschaltet und der Niederschlag für 18 - 24 h bei  $T = 55 \text{ }^\circ\text{C}$  gealtert. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert und so lange mit vollentsalztem Wasser gewaschen bis das Filtrat eine Leitfähigkeit von  $\text{LF} < 100 \text{ } \mu\text{S/cm}$  aufwies. Nach Trocknung über Nacht bei  $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$  wurde das erhaltene Material mit einer Kugelmühle auf eine Partikelgröße  $< 315 \text{ } \mu\text{m}$  gemahlen und abschließend über Nacht bei  $95 \text{ }^\circ\text{C}$  getrocknet.

Bei allen Synthesen betrug die Summe der Stoffmengen an Magnesiumnitrat-hexahydrat und Aluminiumnitrat-nonahydrat sowie die Summe der Stoffmengen an  $\text{KOH}$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$   $0,47 \text{ mol}$ . Um zu gewährleisten, dass jeweils die doppelte Stoffmenge an Carbonat bei der Fällung zur Verfügung steht wie zur Ladungskompensation innerhalb der Brucitschichten erforderlich ist, wurde jeweils dieselbe Stoffmenge an Carbonat wie an Aluminiumnitrat-nonahydrat verwendet. Bei der Berechnung der eingesetzten Massen wurde die Reinheit der Substanzen berücksichtigt. Tabelle 3.1 zeigt die bei der Synthese verwendeten Stoffmengen.

**Tabelle 3.1.** Verwendete Stoffmengen bei der Synthese von Mg/Al-Hydrotalciten.

Bezeichnung	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ( $\geq 99 \%$ )	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ( $\geq 98 \%$ )	$\text{K}_2\text{CO}_3$ ( $\geq 99 \%$ )	$\text{KOH}$ ( $\geq 85 \%$ )
HT-CO3-1.0	60,9 g (235 mmol)	90,0 g (235 mmol)	32,8 g (235 mmol)	15,5 g (235 mmol)
HT-CO3-1.5	73,1 g (282 mmol)	72,0 g (188 mmol)	26,3 g (188 mmol)	18,6 g (282 mmol)
HT-CO3-2.0	81,2 g (314 mmol)	60,0 g (157 mmol)	21,9 g (157 mmol)	20,7 g (313 mmol)
HT-CO3-2.5	87,0 g (336 mmol)	51,4 g (134 mmol)	18,8 g (134 mmol)	22,2 g (336 mmol)
HT-CO3-3.0	91,4 g (353 mmol)	45,0 g (118 mmol)	16,4 g (118 mmol)	23,3 g (352 mmol)
HT-CO3-3.5	94,8 g (366 mmol)	40,0 g (105 mmol)	14,6 g (105 mmol)	24,1 g (365 mmol)
HT-CO3-4.0	97,5 g (376 mmol)	36,0 g (94 mmol)	13,1 g (94 mmol)	24,8 g (376 mmol)

### 3.1.1.2 HYDROTALCITE MIT ORGANISCHEN ZWISCHENSCHICHTANIONEN

Die Synthese von Hydrotalciten mit organischen Zwischenschichtanionen erfolgte analog der Synthese von Hydrotalciten mit Carbonat-Anionen und wie in [122] beschrieben. Es wurden  $0,35 \text{ mol}$  Magnesiumnitrat-hexahydrat und  $0,12 \text{ mol}$  Aluminiumnitrat-nonahydrat verwendet.

Die organischen Anionen wurden dabei in situ durch Reaktion von 0,47 mol Kaliumhydroxid mit der entsprechenden Dicarbonsäure (118 mmol) bzw. Tricarbonsäure (78 mmol) innerhalb des vorgelegten Fällungsreagenz hergestellt. Um eine Inkorporation von Kohlenstoffdioxid als Carbonat zu verhindern, wurde die Synthese unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Hierzu wurde kontinuierlich Stickstoff in die Reaktionsmischung eingeblasen.

### 3.1.2 SYNTHESE VON HYDROTALCITEN MIT ÜBERGANGSMETALLEN

Die Synthese von Hydrotalciten, in denen 10 % der Aluminiumkationen innerhalb der Brucitschichten durch Chrom- bzw. Eisenkationen substituiert sind, erfolgte in analoger Weise zu der in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Methode. Die zur Synthese verwendeten Stoffmengen zeigt Tabelle 3.2.

**Tabelle 3.2.** Verwendete Stoffmengen bei der Synthese von Hydrotalciten mit Übergangsmetallen.

Bezeichnung	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (98-99 %) <sup>2)</sup>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O (≥ 98 %)	M(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O <sup>1)</sup> (98-99 %) <sup>1)</sup>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (≥ 99 %)	KOH (≥ 85 %)
HT-CO3-1.1-10%Cr	63,8 g (246 mmol)	77,2 g (202 mmol)	9,1 g (22 mmol)	31,3 g (224 mmol)	16,2 g (246 mmol)
HT-CO3-2.0-10%Cr	81,2 g (314 mmol)	54,0 g (141 mmol)	6,3 g (16 mmol)	21,9 g (157 mmol)	20,7 g (313 mmol)
HT-CO3-3.0-10%Cr	91,4 g (353 mmol)	40,5 g (106 mmol)	4,8 g (12 mmol)	16,4 g (118 mmol)	23,3 g (352 mmol)
HT-CO3-4.0-10%Cr	97,5 g (376 mmol)	32,4 g (85 mmol)	3,8 g (9 mmol)	13,1 g (94 mmol)	24,8 g (376 mmol)
HT-CO3-1.0-10%Fe	61,5 g (235 mmol)	81,0 g (212 mmol)	9,7 g (24 mmol)	32,8 g (235 mmol)	15,5 g (235 mmol)
HT-CO3-2.0-10%Fe	82,1 g (314 mmol)	54,0 g (141 mmol)	6,5 g (16 mmol)	21,9 g (157 mmol)	20,7 g (313 mmol)
HT-CO3-3.0-10%Fe	92,3 g (353 mmol)	40,5 g (106 mmol)	4,9 g (12 mmol)	16,4 g (118 mmol)	23,3 g (352 mmol)
HT-CO3-4.0-10%Fe	98,5 g (376 mmol)	32,4 g (85 mmol)	3,9 g (9 mmol)	13,1 g (94 mmol)	24,8 g (376 mmol)

<sup>1)</sup> M = Cr, Fe: Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (99 %) bzw. Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (≥ 98 %)

<sup>2)</sup> HT-Cr Synthese ≥ 99 %; HT-Fe Synthese ≥ 98 %

### 3.1.3 SYNTHESE VON HYDROTALCITEN MIT SELTENERDELEMENTEN

Die Synthese von Hydrotalciten mit Seltenerdelementen erfolgte analog der in Abschnitt 3.1.1.1 beschriebenen Methode. Zur Substitution von 10 %, 20 % und 40 % der

Aluminiumkationen innerhalb der Brucitschichten durch La, Y oder Er wurden die in Tabelle 3.3 angegebenen Stoffmengen bei der Synthese eingesetzt.

Zusätzlich wurde ein lanthanhaltiges Hydrotalcit mit der Bezeichnung HT-CIT-3.0-10%La hergestellt, welches Citrat anstelle von Carbonat als Zwischenschichtanion enthält. Hierzu wurden 92,3 g (353 mmol) Magnesiumnitratsexahydrat ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 98\%$ )), 40,5 g (118 mmol) Aluminiumnitratnonahydrat ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 98\%$ )), 31,1 g (470 mmol) Kaliumhydroxid ( $\geq 85\%$ ) und 30,3 g (157 mmol) Zitronensäure ( $\geq 99,5\%$ ) verwendet.

**Tabelle 3.3.** Verwendete Stoffmengen bei der Synthese von Hydrotalciten mit Seltenerdelementen.

Bezeichnung	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ( $\geq 98\%$ )	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ( $\geq 98\%$ )	SE-Nitrat <sup>1)</sup> ( $\geq 99-99,9\%$ ) <sup>1)</sup>	$\text{K}_2\text{CO}_3$ ( $\geq 99\%$ )	KOH ( $\geq 85\%$ )
HT-CO3-2.0-10%La	82,0 g (313 mmol)	54,0 g (141 mmol)	6,9 g (16 mmol)	21,9 g (157 mmol)	20,7 g (313 mmol)
HT-CO3-3.0-10%La	92,2 g (353 mmol)	40,5 g (106 mmol)	5,1 g (12 mmol)	16,4 g (118 mmol)	23,3 g (353 mmol)
HT-CO3-3.0-20%La	92,2 g (353 mmol)	36,0 g (94 mmol)	10,4 g (24 mmol)	16,4 g (118 mmol)	23,3 g (353 mmol)
HT-CO3-3.0-40%La	92,2 g (353 mmol)	27,0 g (71 mmol)	20,7 g (47 mmol)	16,4 g (118 mmol)	23,3 g (353 mmol)
HT-CO3-4.0-10%La	98,4 g (376 mmol)	32,4 g (85 mmol)	4,1 g (9 mmol)	13,1 g (94 mmol)	24,8 g (376 mmol)
HT-CO3-2.0-10%Y	82,0 g (313 mmol)	54,0 g (141 mmol)	6,0 g (16 mmol)	21,9 g (157 mmol)	20,7 g (313 mmol)
HT-CO3-3.0-10%Y	92,2 g (353 mmol)	40,5 g (106 mmol)	4,5 g (12 mmol)	16,4 g (118 mmol)	23,3 g (353 mmol)
HT-CO3-3.0-20%Y	92,2 g (353 mmol)	36,0 g (94 mmol)	9,0 g (24 mmol)	16,4 g (118 mmol)	23,3 g (353 mmol)
HT-CO3-3.0-40%Y	92,2 g (353 mmol)	27,0 g (71 mmol)	18,0 g (47 mmol)	16,4 g (118 mmol)	23,3 g (353 mmol)
HT-CO3-4.0-10%Y	98,4 g (376 mmol)	32,4 g (85 mmol)	3,6 g (9 mmol)	13,1 g (94 mmol)	24,8 g (376 mmol)
HT-CO3-2.0-10%Er	82,0 g (313 mmol)	54,0 g (141 mmol)	7,0 g (16 mmol)	21,9 g (157 mmol)	20,7 g (313 mmol)
HT-CO3-3.0-10%Er	92,2 g (353 mmol)	40,5 g (106 mmol)	5,2 g (12 mmol)	16,4 g (118 mmol)	23,3 g (353 mmol)
HT-CO3-3.0-20%Er	92,2 g (353 mmol)	36,0 g (94 mmol)	10,4 g (24 mmol)	16,4 g (118 mmol)	23,3 g (353 mmol)
HT-CO3-3.0-40%Er	92,2 g (353 mmol)	27,0 g (71 mmol)	10,9 g (47 mmol)	16,4 g (118 mmol)	23,3 g (353 mmol)
HT-CO3-4.0-10%Er	98,4 g (376 mmol)	32,4 g (85 mmol)	4,2 g (9 mmol)	13,1 g (94 mmol)	24,8 g (376 mmol)

1)  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 99\%$ );  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99,8%);  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (99,9%)

## 3.2 EXTRUDATE AUF BASIS VON ZEOLITHEN DES TYPUS K-LSX

Die Herstellung von Extrudaten auf Grundlage von einem kaliumausgetauschten Zeolith LSX (K-LSX) mit einem molaren Si/Al-Verhältnis von 1,02, dessen Kationenpositionen zu 93 % mit Kaliumkationen und zu 3,5 % mit Natriumkationen belegt waren erfolgte gemäß der zuvor in [123][124] beschriebenen Methode für CaO-haltige Extrudate.

Hierzu wurden 300 g des frisch vermahlenden K-LSX-Pulvers, 40 g eines Pseudoboehmits (Pural SB), 150 g demineralisiertes Wasser, in dem 25,4 g Calciumacetathydrat gelöst waren, 50 g einer verdünnten Salpetersäure (52 Gew.% HNO<sub>3</sub>) sowie 19 g eines Extrudieröls (Exxol, Exxon Mobil) mittels eines Kneters zu einer plastischen Masse verarbeitet. Aus dieser Masse wurden mit Hilfe eines Extruders mit einer Lochscheibe im Durchmesser von 1,6 mm Extrudate gefertigt. Die so erhaltenen zylindrischen Formkörper wurden 12 h bei einer Temperatur von  $T = 120\text{ °C}$  getrocknet und anschließend für 5 h bei  $480\text{ °C}$  kalziniert, wobei das eingesetzte Calciumacetat in Calciumoxid umgewandelt wird. Anschließend wurden die Extrudate gebrochen und eine Siebfraction von 4 - 8 mm separiert. Die auf diese Weise hergestellten Formkörper werden im Folgenden als K-LSX-Extrudate bezeichnet.

## 3.3 KALZINIERUNG UND REHYDRATISIERUNG

### 3.3.1 KALZINIERUNG VON HYDROTALCITEN

Wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben kommt es in Folge der Kalzinierung der Hydrotalcite bei Temperaturen von  $T = 300 - 350\text{ °C}$  [55][61] zum Übergang in die entsprechenden Mischoxide, womit nicht nur eine Erhöhung der Oberfläche und des Porenvolumens [55][60] sondern auch der basischen Eigenschaften verbunden ist [19][20].

Die unter Abschnitt 3.1 hergestellten Hydrotalcite wurden hierzu vor dem Einsatz als Katalysatoren für 8 h bei  $500\text{ °C}$  in einem Röhrenofen in einem Stickstoffstrom kalziniert und so in die entsprechenden Mischoxide überführt. Die Aufheizrate betrug  $1\text{ °C min}^{-1}$ .

Für alle Experimente wurden die Hydrotalcite direkt vor dem Einsatz als Katalysatoren kalziniert, wobei der Glühverlust bei der Kalzinierung berücksichtigt wurde. Die kalzinierten Hydrotalcite werden im Folgenden als CHT bezeichnet. Das aus HT-CO3-3.0 erhaltene Mischoxid (kalziniertes Hydrotalcit) trägt demzufolge die Bezeichnung CHT-CO3-3.0.

### **3.3.2 KALZINIERUNG VON ZEOLITHEN**

Da die Oberflächen von basischen Katalysatoren im Allgemeinen mit Kohlenstoffdioxid, Wasser und einigen Fällen auch Sauerstoff bedeckt und somit inert sind, ist zur Erzeugung bzw. Freilegung der aktiven Zentren eine vorherige thermische Behandlung bei relativ hohen Temperaturen notwendig [84]. Daher wurden auch alle in dieser Arbeit eingesetzten Zeolithe zuvor nach der unter Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Methode kalziniert. Die Kalzinierungsdauer betrug allerdings nur 5 h.

### **3.3.3 REHYDRATISIERUNG VON KALZINIERTEN HYDROTALCITEN**

Die Rehydratisierung kalzinierter Hydrotalcite wurde in Anlehnung an die von Prinetto et al. [66] beschriebene Methode durchgeführt. Hierzu wurden zunächst 400 cm<sup>3</sup> voll ionisiertes Wasser in einem Glaskolben ( $V = 1000 \text{ cm}^3$ ) für 2 h durch kontinuierliches Einleiten von Stickstoff unter Rühren bei 70 °C entgast, um mögliches gelöstes Kohlenstoffdioxid zu entfernen. Anschließend wurden 21 g eines nach Abschnitt 3.3.1 frisch kalzinierten Hydrotalcits (HT-Carbonat) dispergiert und 72 h unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert und bei einer Temperatur von  $T = 100 \text{ °C}$  in einem Stickstoffstrom getrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde mit Hilfe einer Kugelmühle auf eine Partikelgröße  $< 315 \text{ }\mu\text{m}$  vermahlen und erneut bei einer Temperatur von  $T = 100 \text{ °C}$  in einem Stickstoffstrom getrocknet. Die rehydratisierten Hydrotalcite werden im Folgenden als HTRH-Mg/Al bezeichnet, wobei Mg/Al für das Magnesium/Aluminium-Verhältnis steht.

## **3.4 CHARAKTERISIERUNG DER HYDROTALCITE UND DER DURCH KALZINIERUNG ERHALTENEN MISCHOXIDE**

### **3.4.1 ELEMENTARANALYSEN**

Eine Elementaranalyse zur Bestimmung der Kationenverhältnisse in den Hydrotalciten und Mischoxiden wurde durchgeführt mittels Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP, SPECTRO ARCOS) und Atomabsorptionsspektrometrie (AAS, THERMO SOLAR Flammen-Atomspektrophotometer). Hierzu wurden die Proben in Salzsäure gelöst und mit Standards verglichen.

Der Gehalt an Kohlenstoff und Stickstoff in den Hydrotalciten mit organischen Anionen wurde durch C,N-Elementaranalyse (LECO CS-200) bestimmt. Das molare Verhältnis zwischen eingelagertem organischen Zwischenschichtanionen und Nitratanionen wurde anhand der C,N-Elementaranalyse gemäß der folgenden Gleichung berechnet:

$$\frac{R_{\text{org. Anion}}}{\text{Nitrat}} = \frac{\text{Gew. \%}_C}{M_C N_C} \frac{M_N}{\text{Gew. \%}_N}$$

Hierbei stehen Gew.%<sub>C</sub> und Gew.%<sub>N</sub> für die gemäß der C,N-Elementaranalyse bestimmten Gewichtsprozent an Kohlenstoff und Stickstoff, M<sub>C</sub> und M<sub>N</sub> für die Massen von einem Mol Kohlenstoff bzw. Stickstoff und N<sub>C</sub> für die Anzahl an C-Atomen in dem entsprechenden organischen Zwischenschichtanion.

### 3.4.2 PULVERRÖNTGENDIFFRAKTOMETRIE

Die Struktur der synthetisierten Hydrotalcite und der durch Kalzinierung erhaltenen Mischoxide wurde anhand von Pulverröntgendiffraktometriemessungen (Bruker D4 ENDEAVOR Spektrometer) mit Cu<sub>Kα</sub>-Strahlung (1,54060 Å) bestimmt. Die Goniometerschrittweite betrug  $2\theta = 0,03$ . Der Abstand der Brucitschichten in den Hydrotalciten wurde vom Maximum des Grundreflexes bei  $2\theta = 11 - 12^\circ$  mittels Scherrer-Gleichung berechnet.

### 3.4.3 TG/DSC-MS MESSUNGEN

Thermogravimetrie- und DSC-Messungen (Netzsch STA 409 PC/PG) gekoppelt mit Massenspektrometriemessungen (Netzsch QMS 403 C) wurden durchgeführt, um den thermischen Abbau der Hydrotalcite und den damit verbundenen Austritt von Wasser und Kohlenstoffdioxid in Abhängigkeit der Temperatur zu verfolgen. Hydrotalcite mit Carbonat als Zwischenschichtanion wurden hierzu in einem Heliumstrom (50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) mit einer Heizrate von 10 °C min<sup>-1</sup> bis auf T = 700 °C aufgeheizt. Die Messung der Hydrotalcite mit organischen Zwischenschichtanionen erfolgte unter einem Strom aus synthetischer Luft (50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) ebenfalls mit einer Heizrate von 10 °C min<sup>-1</sup> bis zu T = 600 °C.

### 3.4.4 STICKSTOFFADSORPTIONSMESSUNGEN NACH DER BET-METHODE

Die Oberfläche und das Porenvolumen der Mischoxide und ausgewählter Hydrotalcite wurde mittels Stickstoffadsorptionsmessungen bei T = 77,15 K an einem Quantachrome Autosorp-1

---

nach der BET-Methode durchgeführt. Die Berechnung der Porenverteilung erfolgte ausgehend vom Desorptionsast nach der BJH (Barrett-Joyner-Halenda) Methode. Zur Bestimmung der Oberflächeneigenschaften der Mischoxide wurden die entsprechenden Hydrotalcite direkt vor der Messung gemäß Abschnitt 3.3.1 kalziniert und anschließend für 3 h bei  $T = 150\text{ °C}$  (übergangsmetall- und seltenerdhaltige Mischoxide) bzw.  $T = 300\text{ °C}$  (Mg/Al-Mischoxide) im Vakuum entgast. Bei den BET Messungen der nicht kalzinierten Hydrotalcite betrug die Entgasungstemperatur  $T = 95\text{ °C}$  (HT mit Carbonat) bzw.  $T = 150\text{ °C}$  (HT mit organischen Zwischenschichtanionen).

### 3.5 KATALYTISCHE TESTREAKTIONEN

Die Umesterung von Glycerintrioctanoat mit Methanol bzw. Ethanol wurde als Testreaktion zur Untersuchung der katalytischen Aktivität der verschiedenen Katalysatoren in der Umesterung von den in pflanzlichen Ölen enthaltenen Triglyceriden eingesetzt. Die Verwendung eines speziellen Triglycerides im Vergleich zu pflanzlichen Ölen, welche aus einer Mischung verschiedener Triglyceride bestehen [90], ermöglicht eine Vereinfachung der Analyse und somit die Beobachtung der Umesterung über die Di- und Monoglyceride zu Alkylester und Methanol ohne störende Einflüsse wie schlechte Peakseparationen.

Als zweite Testreaktion wurde die Aldolkondensation von *n*-Butanal gewählt, da der derzeit industriell angewandte homogen katalysierte Prozess wie in Abschnitt 2.4.1 ausgeführt sowohl aus ökologischer als auch aus ökonomischer Sicht viele Nachteile bietet und somit die Entwicklung eines effizienten Feststoffkatalysators große Vorteile bieten würde. Aufgrund der Tatsache, dass die Umsätze in der Aldolkondensation von *n*-Butanal bei Temperaturen unterhalb von  $100\text{ °C}$  gemäß den Ausführungen von Tsuji et al. [120] und eigenen Untersuchungen sehr gering sind, wurde die Reaktion in einem Autoklaven bei Temperaturen von  $T = 100 - 200\text{ °C}$  und einem Reaktionsdruck von  $P = 100\text{ bar}$  durchgeführt. Zusätzlich eröffnet diese Vorgehensweise die Möglichkeit, die Materialien als Katalysatoren unter drastischen Reaktionsbedingungen zu testen.

#### 3.5.1 UMESTERUNG VON GLYCERINTRIOCTANOAT

Die Umesterung von Glycerintrioctanoat (TG) mit Methanol in Gegenwart von kalzinierten Hydrotalciten erfolgte in dem unter Abschnitt 3.5.1.1 beschriebenen Satzreaktor. Der

kommerzielle Zeolith K-LSX (Süd-Chemie AG) in Pulverform wurde sowohl in dem Satzreaktor (Abschnitt 3.5.1.1) als auch in einem Autoklaven (Abschnitt 3.5.1.2) auf seine katalytische Aktivität in der Umesterung untersucht. Weiterhin wurden die nach Abschnitt 3.2 hergestellten K-LSX Extrudate in einem semi-kontinuierlich betriebenen Laborreaktor als Katalysatoren eingesetzt (Abschnitt 3.5.1.3).

### **3.5.1.1 UMESTERUNG IM SATZREAKTOR BEI DER SIEDETEMPERATUR DES ALKOHOLS**

Die diskontinuierliche Umesterung von Glycerintrioctanoat (TG) mit Methanol bzw. Ethanol wurde in einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Thermometer und Septum zur Probennahme durchgeführt. Das Beheizen der Reaktionsmischung wurde mit einem Ölbad ( $T = 100\text{ °C}$ ) auf einer Heizplatte mit automatischer Temperaturregelung (RCT basic IKAMAG® safety control) realisiert. Zur Durchführung der Reaktion wurden 30,3 g TG (0,064 mol) zunächst unter kontinuierlichem Rühren auf  $90\text{ °C}$  erhitzt und anschließend 3 g (10 Masse% bezogen auf eingesetztes TG) des frisch aktivierten Katalysator-Pulvers hinzugegeben. Der Start der Reaktion erfolgte durch Zugabe von  $23,4\text{ cm}^3$  (0,578 mol) Methanol bzw.  $33,8\text{ cm}^3$  (0,579 mol) Ethanol, was einem Alkohol zu TG Verhältnis von 9 : 1 entspricht. Die gesamte Reaktion und auch die Probennahme mit Hilfe einer Spritze erfolgte bei maximaler Durchmischung, so dass eine gleichmäßige Verteilung aller Komponenten innerhalb der Reaktionsmischung gewährleistet werden konnte. Es wurden jeweils  $50\text{ }\mu\text{L}$  Probe entnommen.

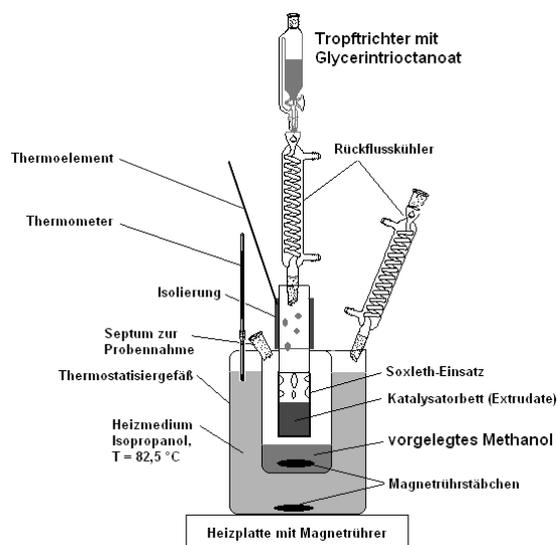
### **3.5.1.2 UMESTERUNG IM AUTOKLAVEN BEI ERHÖHTEN TEMPERATUREN**

Die Flüssigphasen-Umesterung von TG mit Ethanol bei einem Druck von 50 bar und Temperaturen zwischen  $100$  und  $150\text{ °C}$  wurde in einem Autoklaven (Parr, 4560) durchgeführt, der mit einer Druck- und Temperatursteuerung (Controller 4843) ausgestattet war. Eine entsprechende Entnahmevorrichtung ermöglichte die Probennahme unter Reaktionsbedingungen. Zur Durchführung der Reaktion wurde der Autoklav mit 115,7 g (0,246 mol) TG,  $129\text{ cm}^3$  (2,209 mol) Ethanol und 11,6 g frisch aktiviertem K-LSX-Pulver beladen. Anschließend erfolgte der Druckaufbau mit Stickstoff unter Aufheizen der Reaktionsmischung auf die gewünschte Reaktionstemperatur. Die Zeit zum Erreichen der Reaktionsbedingungen (Temperatur und Druck) betrug bei einer Reaktionstemperatur von  $T = 80\text{ °C}$  14 min, 16 min bei  $T = 100\text{ °C}$  und 26 min bei  $T = 150\text{ °C}$ . Detaillierte

Erläuterungen zum Aufbau des Autoklaven und der Probennahme befinden sich in Abschnitt 3.5.2.

### 3.5.1.3 UMESTERUNG IN EINEM RIESELBETTARTIGEN REAKTORKONZEPT

Die halbkontinuierliche Umesterung von TG mit Methanol wurde in einem rieselbettartigen Reaktorkonzept gemäß dem in Abbildung 3.1 beschriebenen Aufbau durchgeführt. Durch den besonderen Aufbau reagiert das vom Tropftrichter kommende TG innerhalb des Katalysatorbettes sowohl mit dem dampfförmig aufsteigenden als auch mit dem vom Tropftrichter flüssig zurücktropfenden Methanol. Außer des Heizmediums Isopropanol wird keine weitere Heizung des Katalysatorbettes benötigt. Die am Anfang des Versuches vorgelegten Mengen betragen 75,5 g (0,160 mol) TG und 55 cm<sup>3</sup> (1,358 mol) Methanol. Dies entspricht einem Alkohol/TG-Verhältnis von 8,5. Es wurden 10 g frisch aktivierte K-LSX-Extrudate eingesetzt, was 13 Masse% in Bezug auf das eingesetzte TG entspricht. Die Probennahme erfolgte mit Hilfe einer Spritze aus der Reaktionsmischung unterhalb des Katalysatorbettes.



**Abbildung 3.1.** Aufbau des verwendeten rieselbettartigen Laborreaktors (Abbildung aus *CIT* **2010**, 82, 1251-1255 [125]).

## 3.5.2 ALDOLKONDENSATION VON *n*-BUTANAL

Die Aldolkondensation von *n*-Butanal sollte in der Flüssigphase unter erhöhtem Druck und Temperatur durchgeführt werden. Daher musste ein geeigneter Autoklav verwendet werden. Um den Reaktionsverlauf genauer zu untersuchen wurde eine entsprechende Probenentnahmevorrichtung entwickelt, die es ermöglichte Proben des Reaktionsgemisches

unter den gegebenen Reaktionsbedingungen zu entnehmen. Hierzu wurde der Autoklav (Parr 4560, Controller 4843) entsprechend modifiziert. Die verwendete Anlage ermöglichte die Durchführung der Testreaktion bei Temperaturen zwischen  $T = 100 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$  und Drücken zwischen  $P = 50 - 150 \text{ bar}$ . Die Temperatur wurde mit dem zum Autoklav gehörenden Temperaturregler vorgegeben, wobei der Druck durch Zugabe eines Inertgases (Stickstoff) eingestellt wurde.

### 3.5.2.1 ANLAGENAUFBAU

Im Folgenden soll der Aufbau der Anlage genauer dargestellt werden. Die technischen Daten des verwendeten Autoklaven zeigt Tabelle 3.4. Der Autoklav wurde zur Probennahme unter Reaktionsbedingungen um einige Komponenten erweitert. Abbildung 3.2 zeigt das entsprechende Anlagenschema. Damit bei der Probennahme keine Katalysatorpartikel aus der Flüssigphase ausgetragen wird und nachfolgende Ventile verstopft bzw. in das Probenahmerohr gelangen kann, befand sich am Ende der Probennahmeleitung eine austauschbare Metallfritte mit einer Porengröße von  $7 \text{ }\mu\text{m}$  (Abbildung 3.3.b).

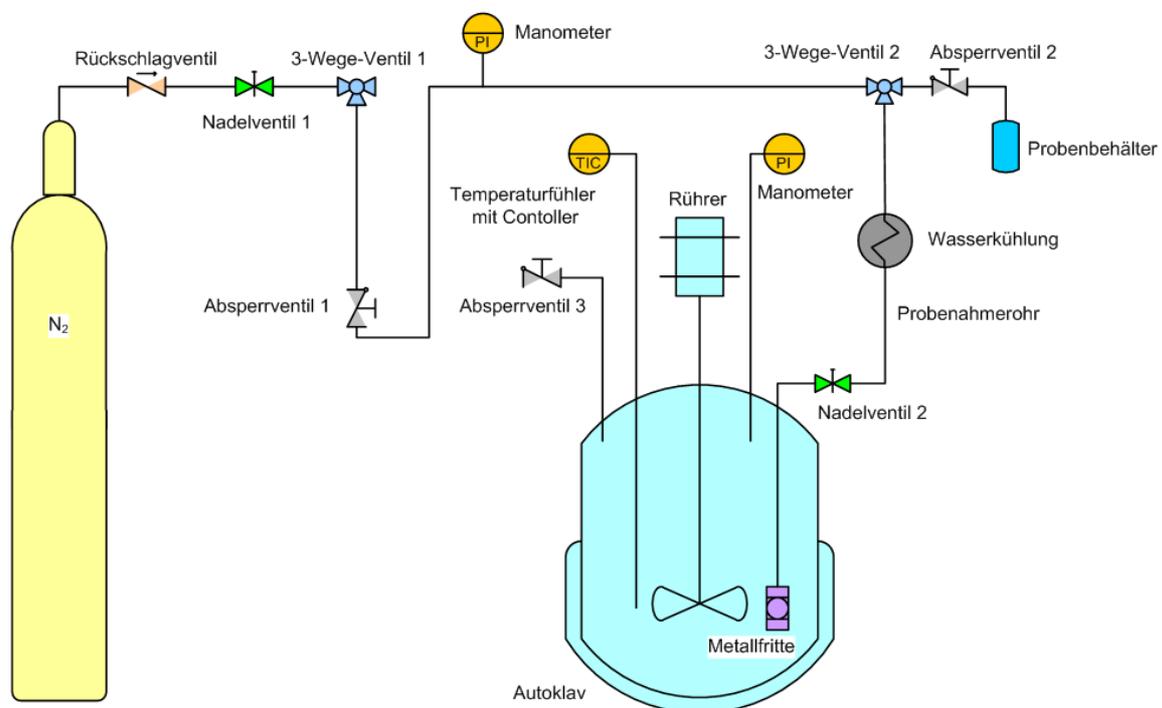
**Tabelle 3.4.** Technische Daten des verwendeten Autoklaven.

Bezeichnung	Parr Autoklav 4560 mit Controller 4843
Baujahr	2004
Reaktorvolumen	$600 \text{ cm}^3$
maximaler Druck	200 bar
maximale Temperatur	$350 \text{ }^\circ\text{C}$
Anzeigen	Druck: analog am Reaktor, digital am Controller Temperatur: digital am Controller
Rührwerk	Magnetrührwerk mit Propellerrührer

Zur Probennahme musste das Reaktionsgemisch vom Reaktorinnendruck auf Normaldruck entspannt und gleichzeitig abgekühlt werden, damit die leichtflüchtigen Komponenten nicht über die Gasphase verloren gehen. Die Kühlung erfolgte hierbei mit Wasser im Gegenstrom durch ein ca. 400 mm langes Metallrohr, in dem sich das Probenahmerohr befand (Abbildung

3.3.c) Der Anlagenaufbau ermöglichte es, die Probe entweder eine etwas längere Zeit im Entnahmerohr verweilen zu lassen, um abzukühlen, oder diese sofort zu entnehmen.

Damit im Probenahmerohr verbliebene Probe in den Reaktor zurückgespült werden konnte, wurde die Anlage entsprechend modifiziert. Um in der Spülleitung einen höheren Druck als im Reaktor einstellen zu können, befand sich auf der einen Seite des 3-Wege-Ventils 2 eine Stickstoffflasche mit einem Druck von  $P = 140 - 200$  bar, welche über ein Rückschlagventil gesichert war. Über das Nadelventil 1 wurde in der Spülleitung ein Druck eingestellt, der 20 bar über dem Druck im Autoklaven lag. Durch diesen Überdruck konnte die Probe zurück in den Reaktor gespült werden.

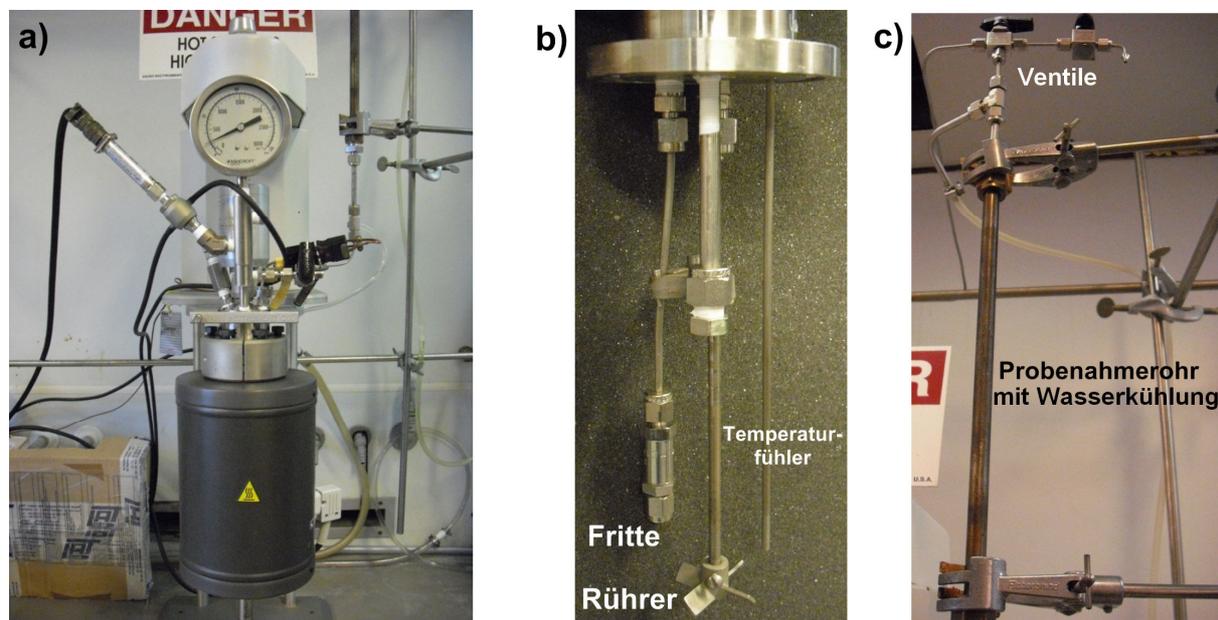


**Abbildung 3.2.** Anlagenschema des Autoklaven inklusive Probennahmeverrichtung.

Absperrenteil 1 und 3-Wege-Ventil 1 dienen lediglich zur Absperrung bzw. Belüftung des Leitungsstücks vom Absperrenteil 1 zur Gasflasche, da diese in regelmäßigen Abständen getauscht werden musste, sobald der Flaschendruck unter  $P = 140$  bar betrug.

Die Reaktorheizung wurde über einen entsprechenden Regler gesteuert, wobei ein Temperaturfühler, der bis ins Reaktionsgemisch führt, die Ist-Temperatur anzeigte (Abbildung 3.3.b). Die Messung des Reaktordruckes erfolgte sowohl über ein analoges Manometer, das direkt am Kopf des Reaktors angebracht war, als auch über ein digitales Manometer, welches mit dem Regler verbunden war. Über den Regler bestand ebenfalls die Möglichkeit der stufenlosen Einstellung der Rührgeschwindigkeit des Rührwerkes.

Da der Druckfühler für das digitale Manometer am Kopf des Autoklaven, sowie der Motor des Rührwerks nicht temperaturstabil sind bzw. unter erhöhter Temperatur nicht ordnungsgemäß arbeiten, werden diese beiden Komponenten zusätzlich mit einer separaten Wasserkühlung gekühlt.



**Abbildung 3.3.** Fotos der Anlage zur Aldolkondensation: a) Autoklav mit Reaktorheizung; b) Fritte, Rührwerk und Temperaturfühler; c) Probenahmerohr mit Wasserkühlung und Ventilen.

### 3.5.2.2 DURCHFÜHRUNG DER REAKTION

Für die Durchführung der heterogen katalysierten Aldolkondensation von *n*-Butanal wird zunächst der Autoklav mit 150 cm<sup>3</sup> *n*-Butanal und 6 g frisch kalziniertem Katalysator bestückt und verschlossen. Anschließend wird durch Einleiten von Stickstoff ein Vordruck von 25 bar (Reaktionsdruck 50 bar) bzw. 65 bar (Reaktionsdruck 100 bar) eingestellt. Anschließend erfolgt das Aufheizen (Stufe 1) auf die gewünschte Reaktionstemperatur unter kontinuierlichem Rühren. Aufgrund der Ausdehnung des Gases und des *n*-Butanal steigt der Druck innerhalb des Reaktors auf den entsprechenden Reaktionsdruck. Gegebenenfalls muss durch Zugabe von Stickstoff nachjustiert werden. Die Aufheizdauer beträgt 16 min (Reaktionstemperatur  $T = 100\text{ °C}$ ), 20 min (125 °C), 25 min (150 °C), 29 min (175 °C) bzw. 33 min (200 °C).

Nach Erreichen der konstanten Reaktionsbedingungen, erfolgt die erste Probenahme und die Reaktionszeit wurde auf null gesetzt ( $t = 0$ ). Anschließend wurden in definierten Zeitabständen weitere Proben entnommen.

### 3.5.2.3 PROBENNAHME

Am Beginn der Reaktion bei einer Reaktionstemperatur von  $T = 150\text{ °C}$  befinden sich 5,9 mol% des *n*-Butanals, das den Leichtsieder im Reaktionsgemisch darstellt, in der Gasphase. Daher ist zu erwarten, dass der Gasphasenanteil der schwerer siedenden Komponenten noch wesentlich geringer ist. Da somit die Gasphasenzusammensetzung nur einen geringen Einfluss auf die Reaktion, welche ausschließlich in der Flüssigphase ablaufen soll, und die Quantifizierung des Reaktionsgemisches besitzt, wurde auf eine Probenahme aus der Gasphase verzichtet. Nähere Ausführungen zur Zusammensetzung der Gasphase befinden sich in Abschnitt 8.4.1.

Zur Probennahme wird das Nadelventil 2 (Abbildung 3.2) geöffnet, so dass das Reaktionsgemisch im Entnahmerohr bis zum 3-Wege-Ventil 2 steigt, welches wie Absperrventil 2 in Richtung Probenbehälter geschaltet ist. Im Entnahmerohr wird das Reaktionsgemisch hierbei entspannt und abgekühlt. Durch das Nadelventil lässt sich eine Probe von weniger als  $0,5\text{ cm}^3$  entnehmen.

Nachdem die Probe genommen wurde, muss das restliche Reaktionsgemisch, welches sich noch im Entnahmerohr befindet, zurück in den Reaktor gespült werden. Dazu wird in der Leitung zwischen Nadelventil 1 und 3-Wege-Ventil 2 mit Hilfe der Gasflasche ein Druck aufgebaut, der etwa 20 - 30 bar über dem Reaktordruck liegt. Danach wird das 3-Wege-Ventil 2 umgeschaltet und das Nadelventil 2 geöffnet, damit die restliche Probe zurückgespült wird. Hierbei ist darauf zu achten, dass der Reaktorinnendruck nicht zu stark ansteigt. Durch diesen Spülvorgang wird zudem die Metallfritte von Katalysatorpartikeln befreit. Um die verbliebene Probe zwischen dem 3-Wege-Ventil 2 und dem Auffangbehälter zu entfernen, wird der erste Auffangbehälter durch einen neuen ersetzt und das 3-Wege-Ventil 2 umgeschaltet, damit Steigrohr und das mit der Probe gefüllte Leitungsstück mit Stickstoff gespült wird. Hierbei bleibt das Nadelventil 2 geschlossen. Durch mehrmalige Wiederholung dieses Spülvorgangs, wird sämtliche Probe aus dem Leitungsabschnitt zwischen 3-Wege-Ventil 2 und dem Auffangbehälter entfernt.

### 3.5.3 GASCHROMATOGRAPHISCHE PROBENANALYTIK

#### 3.5.3.1 ANALYSE DER UMESTERUNGSPROBEN

Da die Proben des Reaktionsgemisches aus Abschnitt 3.5.1.1 und Abschnitt 3.5.1.3 suspendierte Katalysatorpartikel aufwies wurde diese zunächst filtriert. Hierzu erwies sich eine Pasteurpipette, welche mit einer 3 - 5 mm dicken Schicht aus Zellstoff (Küchenrolle) gefüllt war als geeignet. Bei den Proben aus dem Autoklaven war keine Filtration notwendig, da durch die Fritte der Katalysator im Reaktor verbleibt.

Zur Derivatisierung der Hydroxygruppen der einzelnen Komponenten gemäß der in der Literatur beschriebenen Methode [91][109] wurden jeweils 50  $\mu\text{L}$  Probe in ein 1  $\text{cm}^3$  Probenfläschchen gefüllt und mit 100  $\mu\text{L}$  Pyridin sowie 250  $\mu\text{L}$  BSTFA als Derivatisierungsreagenz versetzt und mit Hilfe eines automatischen Rüttlers vollständig durchmischt. Das Pyridin diente hierbei dazu, die Hydroxygruppen durch Deprotonierung für die Trimethylsilylierung zu aktivieren.

Die verschlossenen Proben wurden für 15 min bei 75 °C im Trockenschrank belassen. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch durch Zugabe von 600  $\mu\text{L}$  *n*-Hexan auf 1  $\text{cm}^3$  aufgefüllt und erneut mit Hilfe eines automatischen Rüttlers vollständig durchmischt.

Da eine unzureichende Derivatisierung der Di- bzw. Monoglyceride zu einer Verschiebung zu niedrigeren Retentionszeiten bzw. zum Auftauchen zusätzlicher Peaks führte und somit anhand des Chromatogramms klar ersichtlich war, wurde auf eine Kontrollreagenz zur Überprüfung der Derivatisierung wie das von Plank et al. [109] eingesetzte 1,2,4-Butantriol verzichtet. Die Analyse der Umesterungsproben erfolgte gaschromatographisch. Wie in Abschnitt 2.3.4 erläutert, erfordert die Auftrennung des Reaktionsgemisches einer Umesterungsreaktion in die einzelnen Komponenten eine hochtemperaturresistente Kapillarsäule mit apolarem Film. Die Kapillarsäule „Optima 5 Accent“ der Firma Marcherey-Nagel mit den entsprechenden Spezifikationen (Tabelle 3.5) konnte diesen Anforderungen gerecht werden und wurde somit für alle Trennaufgaben verwendet.

Die Analyse der derivatisierten Proben erfolgte an einem Gaschromatograph (HP 5890 Series II) mit Flammenionisationsdetektor (FID) auf der zuvor beschriebenen Optima 5 Accent Kapillarsäule. Die Auswertung der Daten wurde mit Hilfe der HP Chemstation Software durchgeführt. Die entsprechenden Parameter zeigt Tabelle 3.6.

**Tabelle 3.5.** Spezifikationen der zur Analyse der Umesterungsproben verwendeten Kapillarsäule.

Stationäre Phase	5%-Diphenyl-95%-dimethylpolysiloxan
Polarität	apolar
Temperaturbeständigkeit	bis 360 °C
Filmdicke	0,25 µm
Innendurchmesser	0,25 mm
Länge	15 m

**Tabelle 3.6.** GC-Parameter zur Analyse der Umesterungsproben.

Gaschromatograph	HP 5890 Series II
Inlet-Temperatur	300 °C
Detektortemperatur	360 °C
Split	1 : 25
Vordrücke	Wasserstoff: 225 kPa Luft: 285 kPa Trärgas (N <sub>2</sub> ): 370 kPa Säulenvordruck: 55 kPa
Gasströme (Detektor)	Wasserstoff: 40 cm <sup>3</sup> /min Luft: 375 cm <sup>3</sup> /min Makeup Flow: 38 cm <sup>3</sup> /min
Trärgasflow (N <sub>2</sub> )	0,9 cm <sup>3</sup> /min
Temperaturprogramm	130 °C isotherm für 2 min 15 °C/min auf 200 °C, 2 min isotherm bei 200 °C 10 °C/min auf 340 °C

Zur Zuordnung der Retentionszeiten der in den Gaschromatogrammen auftretenden Peaks wurden Octansäuremethylester bzw. Octansäureethylester sowie Glycerin und Glycerintrioctanoat als Vergleichssubstanz vermessen. Die Peaks die somit nicht zugeordnet werden konnten mussten demnach die derivatisierten Mono- und Diglyceride repräsentieren. Da in der gesichteten Literatur [109][111] die Elution der Substanzen an apolaren Säulen in der Reihenfolge Mono-, Di-, Triglyceride erfolgte, wurden die Peaks bei 7,0 und 7,3 min den Mono- und die bei 13,2 und 13,4 min den Diglyceriden zugeordnet. Auf die genaue Zuordnung der beiden jeweiligen Mono- (1-Glycerinmono-octanoat und 2-Glycerinmono-octanoat) bzw. Diglyceride (1,2-Glycerindioctanoat und 1,3-Glycerindioctanoat) zu dem entsprechenden Peak konnte hierbei verzichtet werden, da dieses für die Auswertung keine Bedeutung hatte. Tabelle 3.7 zeigt die Retentionszeiten der einzelnen Verbindungen.

**Tabelle 3.7.** Retentionszeiten der in den Umesterungsproben enthaltenen Verbindungen.

Komponente	Retentionszeit in min
Octansäuremethylester	1,6
Octansäureethylester	1,9
Glycerin (trimethylsilyliert)	2,3
Glycerinmono-octanoat (trimethylsilyliert)	6,8
Glycerinmono-octanoat (trimethylsilyliert)	7,0
Glycerindioctanoat (trimethylsilyliert)	12,8
Glycerindioctanoat (trimethylsilyliert)	13,0
Glycerintrioctanoat	17,7

Die Berechnung der Umsätze, Ausbeuten und Selektivitäten in mol% erfolgte auf Grundlage der aus den Chromatogrammen erhaltenen Peakflächen unter entsprechender Berücksichtigung der Korrekturfaktoren für die chemische Struktur (Response-Faktoren) und die Derivatisierung. Der Stoffmengenanteil der Komponente  $i$ ,  $mol\%_i$ , im Reaktionsgemisch ergibt sich nach:

$$mol\%_i = \frac{f_i A_i}{\sum f_i A_i}$$

**Gleichung 3.1.** Berechnung des Stoffmengenanteils der einzelnen Komponenten im Reaktionsgemisch der Umesterungsreaktion.

Hierbei steht  $A_i$  für die Peakfläche und  $f_i$  setzt sich aus den beiden Korrekturfaktoren (Response-Faktor und Derivatisierungsfaktor) zusammen. Die Responsefaktoren wurden hierzu mittels der an der University of Cape Town entwickelten und in der Arbeit von A. Rausch [126] beschriebenen Inkrementmethode berechnet.

Der Umsatz berechnet sich wie folgt:

$$X_{TG} = 1 - \frac{mol\%_{TG}}{mol\%_{TG} + mol\%_{DG} + mol\%_{MG} + mol\%_{Gly}}$$

**Gleichung 3.2.** Berechnung des Triglycerid-Umsatzes bei der Umesterung von Glycerintrioctanoat.

Bei der Umesterung handelt es sich um eine konsekutive Reaktion, bei der in jedem Schritt gemäß Abbildung 2.17 ein Molekül Alkylester gebildet wird. Zum Vergleich des im letzten Schritt gebildeten Glycerins stellt der Alkylester die Überschusskomponente dar. Daher wurde als Maß für die Selektivität der Anteil der Produktkomponente  $j$  an der

Gesamtausbeute aller Produkte (Diglyceride (DG), Monoglyceride (MG), Glycerin (Gly) und Fettsäurealkylester (Ester)) gewählt (weitere Erläuterungen in Abschnitt 8.3):

$$S_j = \frac{\text{mol}\%_j}{\text{mol}\%_{DG} + \text{mol}\%_{MG} + \text{mol}\%_{Gly} + \text{mol}\%_{Ester}}$$

**Gleichung 3.3.** Berechnung der Selektivitäten bei der Umesterung von Glycerintrioctanoat.

Die Ausbeute ergibt sich als Produkt aus Selektivität und Umsatz:

$$A_j = S_j X_{TG}$$

**Gleichung 3.4.** Berechnung der Ausbeuten bei der Umesterung von Glycerintrioctanoat.

Weiterhin gilt somit:

$$X_{TG} = \sum A_j$$

**Gleichung 3.5.** Umsatz als Summe der Gesamtausbeute.

Ein 100 %tiger Umsatz des Triglycerides führt demnach zu einer Ausbeute von 75 mol% Alkylester und 25 mol% Glycerin.

### 3.5.3.2 ANALYSE DER ALDOLKONDENSATIONSPROBEN

Zur Analyse der Proben aus der Aldolkondensation von *n*-Butanal wurden 50 µL der Probe mit 950 µL *n*-Pentan in ein 1 cm<sup>3</sup> Probenfläschchen überführt und so kräftig geschüttelt, dass eine vollständige Durchmischung realisiert wurde. Die Analyse der Zusammensetzung der Aldolkondensationsproben erfolgte gaschromatographisch (Perkin-Elmer Gaschromatograph 1022 mit Autosampler und Flammenionisationsdetektor (FID) auf einer Kapillarsäule HP-5ms mit den in Tabelle 3.8 angegebenen Spezifikationen).

Tabelle 3.9 zeigt die verwendeten GC-Parameter.

**Tabelle 3.8.** Spezifikationen der zur Analyse der Aldolkondensationsproben verwendeten Kapillarsäule.

Bezeichnung	HP-5ms
Stationäre Phase	apolar
Polarität	5%-Phenyl-95%-methylpolysiloxan
Temperaturbeständigkeit	bis 320 °C
Filmdicke	0,25 µm
Innendurchmesser	0,25 mm
Länge	30 m

**Tabelle 3.9.** GC-Parameter zur Analyse der Aldolkondensationsproben.

Gaschromatograph	Perkin Elmer 1022 mit Autosampler
Inlet-Temperatur	250 °C
Detektortemperatur	265 °C
Trägergas	Wasserstoff
Gasströme (Detektor)	Wasserstoff: 43 cm <sup>3</sup> /min Luft: 397 cm <sup>3</sup> /min
Vordrücke	Wasserstoff: 2,5 bar Luft: 4,0 bar
Temperaturprogramm	50 °C isotherm für 1,5 min 25 °C/min auf 80 °C und isotherm für 6 min 25 °C/min auf 260 °C und isotherm für 3,5 min

Zur Zuordnung der Retentionszeiten der in den Gaschromatogrammen auftretenden Peaks wurden *n*-Butanal und 2-Ethyl-2-hexenal als Vergleichssubstanz vermessen. Die übrigen Komponenten wurden mittels GC/MS (Varian GC 3900 mit einem Saturn 2100 T GC/MS/MS Detektor und CP-8400 Autosampler) bestimmt. Als Säule wurde eine Varian VF-5ms verwendet. Hierbei handelt es sich um eine so genannte „Low Bleed“-Säule mit einer zu 5%-Phenyl-95%-methylpolysiloxan äquivalenten stationären Phase, welche in ihren Spezifikationen der HP-5ms entspricht. Detaillierte Erläuterungen hierzu befinden sich in Abschnitt 8.4.2. Tabelle 3.10 zeigt die Retentionszeiten der einzelnen Komponenten im mittels FID erhaltenen Gaschromatogramm.

**Tabelle 3.10.** Retentionszeiten der im Reaktionsgemisch der Aldolkondensation auftretenden Komponenten.

Retentionszeit in min	Verbindung
1,3	<i>n</i> -Butanal
1,5	Butanol
1,6	Ethylacrolein
3,0	Butansäureanhydrid
3,6	2-Ethylhexenol
4,1	2-Ethyl-2-hexenal
4,2	2-Ethyl-2-hexenal
4,9	2-Ethyl-3-hydroxyhexanal
5,0	2-Ethyl-3-hydroxyhexanal
5,6	2-Ethyl-1,3-hexandiol
6,6	Dibutylfuran
7,2	2-Ethyl-1,3-hexandiolmonobutytrat (Tishchenko Trimer)
7,3	2-Ethyl-1,3-hexandiolmonobutytrat (Tishchenko Trimer)
7,5	Aldoltrimer

Die Berechnung der Umsätze, Ausbeuten und Selektivitäten in Masse% erfolgte auf Grundlage der aus den Chromatogrammen erhaltenen Peakflächen unter entsprechender Berücksichtigung der Korrekturfaktoren für die chemische Struktur (Response-Faktoren). Der Massenanteil der Komponente  $i$ ,  $Masse\%_i$ , im Reaktionsgemisch ergibt sich nach Gleichung 3.6.

$$Masse\%_i = \frac{R_{i,Masse\%} A_i}{\sum R_{i,Masse\%} A_i}$$

**Gleichung 3.6.** Berechnung des Massenanteils der Komponenten in der Reaktionsmischung.

Hierbei steht  $A_i$  für die Peakfläche und  $R_i$  für den Response-Faktor der Komponente  $i$ . Die Responsefaktoren wurden hierzu mittels der an der University of Cape Town entwickelten und in der Arbeit von A. Rausch [126] beschriebenen Inkrementmethode berechnet (Abschnitt 8.4.3.). Bei der gaschromatographischen Analyse der Probe wurde jede Probe dreimal vermessen. Zur weiteren Berechnung wurden jeweils die entsprechenden Mittelwerte gemäß Gleichung 3.7 verwendet wobei  $Masse\%_i$  der einzelnen Messungen nach Gleichung 3.6. berechnet wurden.

$$Masse\%_i = \frac{Masse\%_{i,1.Messung} + Masse\%_{i,2.Messung} + Masse\%_{i,3.Messung}}{3}$$

**Gleichung 3.7.** Berechnung der Mittelwerte von  $Masse\%_i$ .

Aufgrund der Tatsache, dass das als Koppelprodukt gebildete Wasser nicht mit dem FID detektiert werden kann, wurde der Anteil des Wassers in der Reaktionsmischung unter der Annahme, dass pro Molekül 2-Ethyl-2-hexenal ein Molekül Wasser im Dehydratisierungsschritt gebildet wird, berechnet (Gleichung 3.8).

$$Masse\%_{H_2O} = Masse\%_{2-Ethyl-2-hexenal} \frac{M_{H_2O}}{M_{2-Ethyl-2-hexenal}}$$

**Gleichung 3.8.** Berechnung des Wassergehaltes in der Reaktionsmischung.

Anschließend wurde eine Normierung durchgeführt, so dass die Summe der Massenanteile 100 % ergibt (Gleichung 3.9).

$$Masse\%_j = \frac{Masse\%_i}{Masse\%_{H_2O} + \sum Masse\%_i}$$

**Gleichung 3.9.** Normierung der Summe der Massenanteile auf 100 %.

Die Berechnung von Umsatz, Ausbeuten und Selektivitäten erfolgte anhand der folgenden Gleichungen unter Verwendung der normierten Massenanteile  $\text{Masse}\%_j$ .

$$X_{n\text{-Butanal}} = 100 \text{ Masse}\% - \text{Masse}\%_{n\text{-Butanal}}$$

**Gleichung 3.10.** Berechnung des Umsatzes an  $n$ -Butanal.

$$Y_j = \frac{\text{Masse}\%_j}{\sum \text{Masse}\%_j}$$

**Gleichung 3.11.** Berechnung der Ausbeuten in der Aldolkondensation von  $n$ -Butanal.

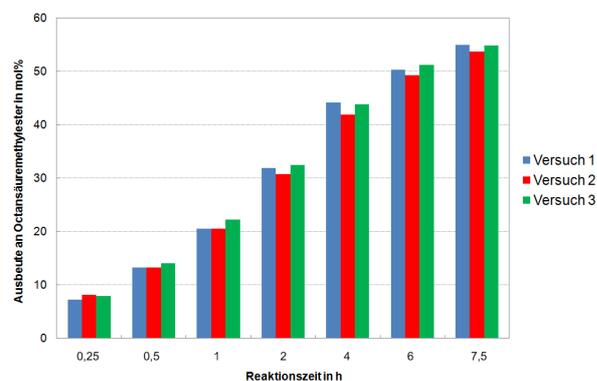
$$S_j = \frac{Y_j}{X_{n\text{-Butanal}}}$$

**Gleichung 3.12.** Berechnung der Selektivitäten  $S_j$  der Aldolkondensation von  $n$ -Butanal.

### 3.5.4 REPRODUZIERBARKEIT DER TESTREAKTIONEN

#### 3.5.4.1 REPRODUZIERBARKEIT DER UMESTERUNG VON GLYCERINTRIOCTANOAT

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit von Umesterungsreaktion, Probennahme und GC-Analytik wurde die Umesterung von Glycerintrioctanoat mit Methanol gemäß der in Abschnitt 3.5.1.1 beschriebenen Methode in Gegenwart eines kommerziellen kalzinierten Hydrotalcitmaterials der Süd-Chemie AG dreimal unter identischen Bedingungen durchgeführt. Die Analyse der Umesterungsproben erfolgte entsprechend Abschnitt 3.5.3.1. Abbildung 3.4 zeigt den Vergleich der Ausbeuten an Octansäuremethylester in Abhängigkeit der Reaktionszeit. Über die gesamte Reaktionszeit lagen die Abweichungen untereinander bei 0,8 - 2,2 mol% und somit in einem engen Bereich.



**Abbildung 3.4.** Reproduzierbarkeit der Umesterung von Glycerintrioctanoat.

### 3.5.4.2 REPRODUZIERBARKEIT DER ALDOLKONDENSATION VON *n*-BUTANAL

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Aldolkondensation von *n*-Butanal zum Zielprodukt 2-Ethyl-2-hexenal wurde die Aldolkondensation dreimal in Gegenwart derselben Mischoxidmischung gemäß der in Abschnitt 3.5.2.2 und 3.5.2.3 beschriebenen Methode durchgeführt. Bei dem verwendeten Mischoxid handelte es sich dabei um eine Mischung von Mischoxiden mit verschiedenen molaren Mg/Al-Verhältnissen. Das Gesamtverhältnis betrug  $Mg/Al = 2,75$ . Die Analyse der erhaltenen Proben erfolgte gemäß Abschnitt 3.5.3.2. Abbildung 3.5 zeigt den Vergleich der erhaltenen Ausbeuten an 2-Ethyl-2-hexenal in Abhängigkeit der Reaktionszeit, wobei zu berücksichtigen ist, dass die erste Probennahme bei  $t = 0$  nach Erreichen der Reaktionsbedingungen (vgl. Abschnitt 3.5.2.3) erfolgte. Die dazu benötigte Aufheizzeit betrug 25 min. Die maximale Abweichung der gemessenen Ausbeuten beträgt 3,7 Masse% nach 0,5 h Reaktionszeit, wobei die Abweichungen zu anderen Reaktionszeiten teilweise deutlich darunter liegen.

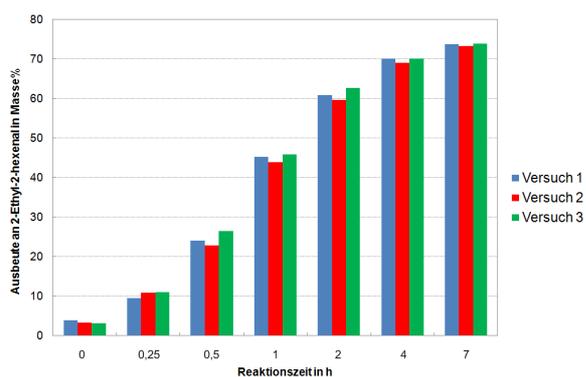


Abbildung 3.5. Reproduzierbarkeit der Aldolkondensation von *n*-Butanal.

## 4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### 4.1 CHARAKTERISIERUNG: HYDROTALCITE UND MISCHOXIDE

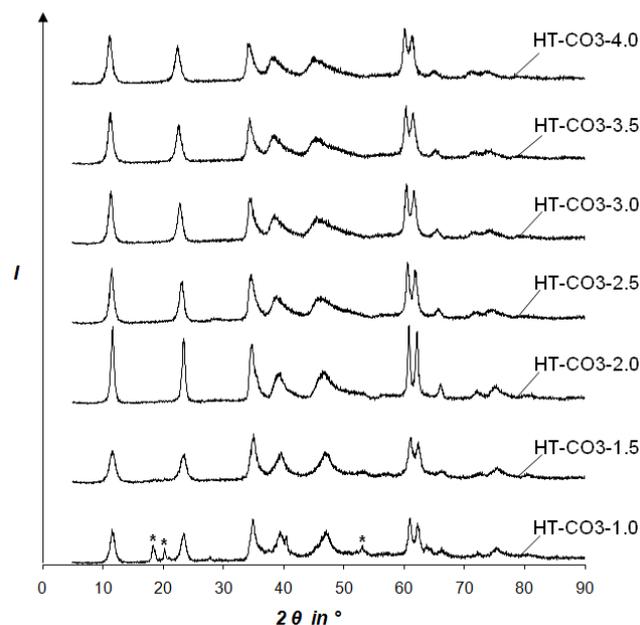
#### 4.1.1 MAGNESIUM/ALUMINIUM HYDROTALCITE UND MISCHOXIDE

##### 4.1.1.1 HYDROTALCITE MIT CARBONAT ALS ZWISCHENSCHICHT-ANION UND DAVON ABGELEITETE MISCHOXIDE

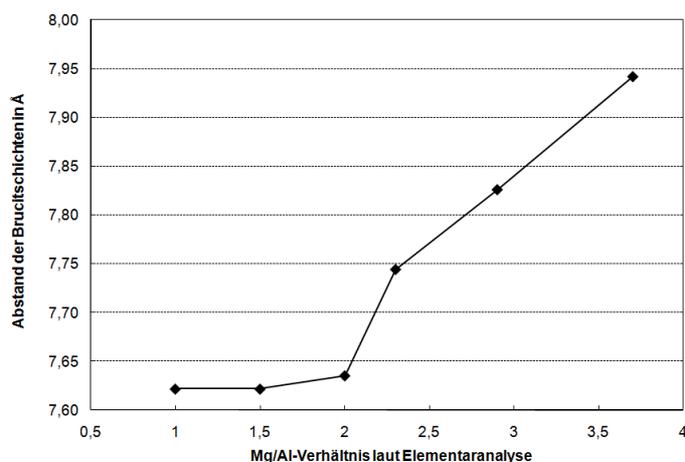
Hydrotalcite mit molaren Mg/Al-Verhältnissen von 1 bis 4 wurden gemäß der in Abschnitt 3.1 und 3.1.1.1 beschriebenen Methode mittels Co-Präzipitation hergestellt. Aufgrund der sehr hohen Einlagerungstendenz des Carbonats im Vergleich zu Nitrat (vgl. Abschnitt 2.1.1.1) kann der Gehalt an Nitrat-Zwischenschichtanionen vernachlässigt werden. In einer früheren Studie [122] lag das mittels C,N-Elementaranalyse bestimmte molare Verhältnis bei Carbonat/Nitrat = 28:1.

Die Pulverdiffraktogramme der synthetisierten Hydrotalcite (Abbildung 4.1) weisen die typischen Reflexe einer Doppelschichtmetallhydroxid-Struktur auf, welche durch die entsprechenden Reflexe bei  $2\theta = 11^\circ, 23^\circ, 35^\circ, 39^\circ, 46^\circ, 61^\circ$  und  $62^\circ$  charakterisiert ist [14][30][31][127]. Darüber hinaus beinhaltet das Diffraktogramm von HT-CO3-1.0 (Mg/Al  $\approx$  1) weitere Reflexe bei  $2\theta = 18^\circ, 20^\circ$  und  $53^\circ$ , welche in Abbildung 4.1 mit einem \* gekennzeichnet sind. Laut Cantrell et al. [15] können die Reflexe bei  $2\theta = 18^\circ$  und  $20^\circ$  auf die Bildung einer  $\text{MgAl}_2(\text{OH})_8$  Phase zurückgeführt werden. Der Reflex bei  $2\theta = 53^\circ$  könnte auf geringe Mengen an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hindeuten. Millange et al. [127] beobachteten zusätzliche Reflexe bei  $2\theta = 53^\circ, 58^\circ, 67^\circ$  und  $68^\circ$  und führten diese auf die Anwesenheit von geringen Mengen an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Korund-Struktur zurück.

Der Grundreflex bei  $2\theta \approx 11 - 12^\circ$  verschiebt sich mit zunehmendem Mg/Al-Verhältnis zu kleineren  $2\theta$ -Werten. Die entsprechenden Abstände der Brucitschichten, welche mit Hilfe der Scherrer-Formel aus den Grundreflexen berechnet worden sind, zeigt Abbildung 4.2. Demnach bleibt der Abstand der Brucitschichten zwischen Mg/Al = 1 - 2 zunächst konstant und steigt danach mit dem molaren Mg/Al-Verhältnis an.



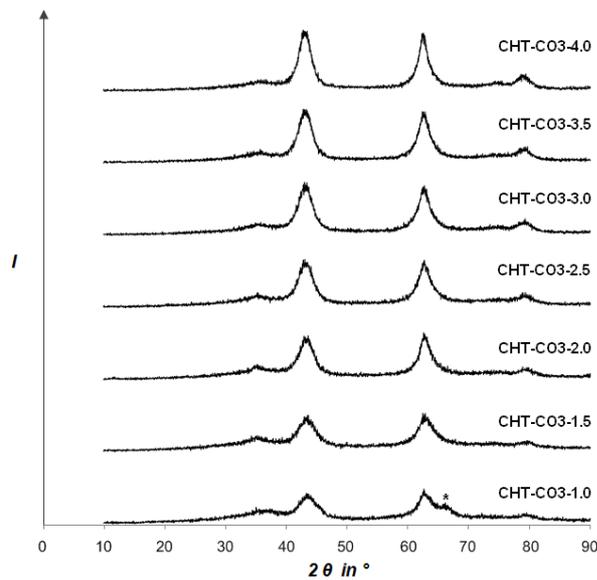
**Abbildung 4.1.** Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Hydrotalcite mit verschiedenen molaren Mg/Al-Verhältnissen.



**Abbildung 4.2.** Abstand der Brucitschichten in Abhängigkeit des molaren Mg/Al-Verhältnisses.

Die Pulverdiffraktogramme der durch Kalzinierung bei  $T = 500^\circ\text{C}$  aus den Hydrotalciten erhaltenen Mischoxide zeigen die typische Reflexe einer MgO Periklasstruktur bei  $2\theta = 37^\circ$ ,  $43^\circ$  und  $62^\circ$  (Abbildung 4.3) [61][128]. Weiterhin weisen alle Diffraktogramme bei  $2\theta = 78^\circ$  einen weiteren Reflex auf, der nicht genauer spezifiziert werden konnte. Darüber hinaus besitzt das Diffraktogramm des CHT-CO3-1.0 bei  $2\theta = 65^\circ$  einen zusätzlichen Reflex (\*), welcher auf eine potentielle Verunreinigung der Periklasstruktur hindeutet und möglicherweise durch das Auftreten der Spinellphase in dem entsprechenden Hydrotalcit-Präkursor bedingt ist. Darüber hinaus nimmt die Intensität der Reflexe bei  $2\theta = 43^\circ$  und  $62^\circ$

mit steigendem Mg/Al-Verhältnis zu, was auf eine höhere Kristallinität der Proben mit hohen Magnesiumgehalten zurückzuführen ist.



**Abbildung 4.3.** Röntgen-Pulverdiffraktogramme der Mischoxide mit verschiedenen molaren Mg/Al-Verhältnissen.

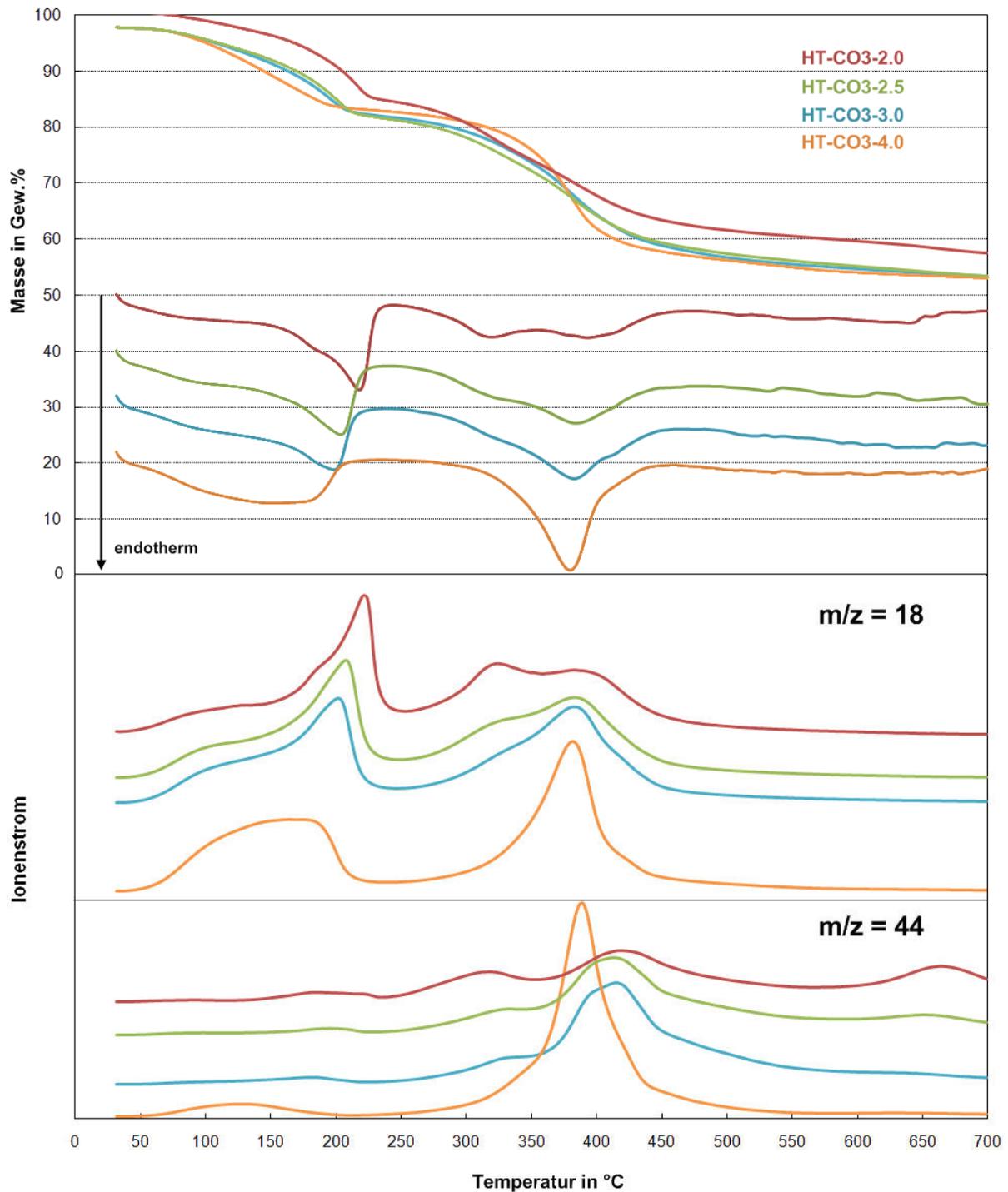
Abbildung 4.4 zeigt die Thermogravimetrie und DSC Daten ausgewählter Hydrotalcite. Zudem wurde die dabei auftretende Wasser- ( $m/z = 18$ ) und Kohlenstoffdioxidbildung ( $m/z = 44$ ) mittels Massenspektrometrie verfolgt. Die Thermogravimetriekurven aller Hydrotalcite zeigen dabei den typischen Verlauf für eine schrittweise ablaufende Umwandlung der Hydrotalcite in die entsprechenden Mischoxide. Es können jeweils zwei Hauptmasseverluste im Bereich von  $T = 30\text{ °C}$  bis  $T = 200 - 220\text{ °C}$  je nach molarem Mg/Al-Verhältnis des Hydrotalcites und  $T = 200 - 220\text{ °C}$  bis  $T = 450\text{ °C}$  unterschieden werden, welche vom Temperaturbereich mit den entsprechenden endothermen Peaks in den DSC Messungen und der mittels Massenspektrometrie verfolgten Wasserentwicklung ( $m/z = 18$ ) übereinstimmen. Gemäß den Ausführungen von Rey et al. [55] kommt der erste Massenverlust unterhalb von  $T = 200\text{ °C}$  durch den Verlust des Zwischenschichtwassers gefolgt von einer partiellen Dehydroxylierung, welche zwischen benachbarten Hydroxygruppen derselben Schicht abzulaufen scheint, zustande. Im Gegensatz dazu führen Pérez-Ramírez et al. [61] den ersten Masseverlust und die entsprechende Wasserbildung ausschließlich auf den Verlust des Zwischenschichtwassers zurück und postulieren eine dehydratisierte Hydrotalcit-Phase im Temperaturbereich  $T = 150 - 200\text{ °C}$ .

Allerdings zeigen die Hydrotalcite HT-CO3-2.5 und HT-CO3-3.0 eine deutliche Schulter im Peak der Wasserentwicklung ( $m/z = 18$ ) unterhalb von  $T = 250\text{ °C}$  (Abbildung 4.4). Dies

deutet auf das Auftreten zweier sich überlappender Vorgänge hin. So könnte die Wasserentwicklung unterhalb von  $T = 150\text{ °C}$  dem Verlust des Zwischenschichtwassers zugeordnet werden, was gemäß den Ausführungen von Pérez-Ramírez et al. [61] zu einem dehydratisierten Hydrotalcit führt, während die Wasserentwicklung im Bereich  $T = 150 - 250\text{ °C}$  von einer Dehydroxylierung benachbarter Hydroxylgruppen resultieren könnte wie es von Rey et al. [55] postuliert wird. Ein weiteres Indiz hierfür ist, dass auch die DSC-Kurven in dem entsprechenden Bereich deutliche Schultern aufweisen. Weiterhin zeigt Abbildung 4.4, dass der Aluminiumgehalt, welcher nach Cavani [31] mit dem Carbonatgehalt korreliert, einen Einfluss auf das Maximum der Wasserbildung bei Temperaturen  $T < 250\text{ °C}$  besitzt. Das Maximum verschiebt sich mit zunehmendem Aluminiumgehalt von HT-CO3-2.0 zu HT-CO3-4.0 zu höheren Temperaturen, während die Menge des mit dem Aluminiumgehalt abnimmt. Nach Cavani [31] führt ein Anstieg des Aluminiumgehaltes und somit auch des Carbonatgehaltes in der Zwischenschicht zu einer Verringerung des berechneten Gehaltes an Zwischenschichtwasser. Weiterhin verringert sich die Menge des unterhalb von  $T = 150\text{ °C}$  detektierten Wassers mit Abnahme des molaren Mg/Al-Verhältnisses und damit verbundenem reduzierten Gehalt an Zwischenschichtwasser. Dies unterstützt die These, dass die Wasserentwicklung in diesem Bereich auf die Eliminierung des Zwischenschichtwassers zurückgeführt werden kann.

Die Tatsache, dass sich das Maximum der Wasserbildung im Bereich von  $T = 180 - 220\text{ °C}$  mit steigendem Aluminium- und somit auch Carbonatgehalt zu höheren Temperaturen verschiebt, bekräftigt die Annahme, dass die Wasserentwicklung in diesem Bereich auf eine Dehydroxylierung zurückgeführt werden kann, da hohe Carbonatgehalte diese erschweren. Der zweite Masseverlust oberhalb von  $T = 200\text{ °C}$  kann auf die Dehydroxylierung von Hydroxygruppen benachbarter Schichten und die Eliminierung der Carbonat-Anionen als  $\text{CO}_2$  zurückgeführt werden [55]. Die gleichzeitige Wasser- und  $\text{CO}_2$ -Entwicklung im Temperaturbereich  $T = 300 - 450\text{ °C}$  deutet auf sich überlagernde Prozesse hin. Der Hydrotalcit mit einem geringem Aluminiumgehalt (HT-CO3-4.0) zeigt in diesem Bereich einen sehr scharfen und symmetrischen Wasser-Peak, während die Massenspektren der Hydrotalcite mit höheren Aluminiumgehalten breite Wasserpeaks aufweisen, welche sich aus zwei überlagernden Peaks zusammensetzen. Eine mögliche Ursache für das Auftreten des Wasser-Doppelpeaks beim HT-CO3-2.0, der mit einem entsprechenden Doppelpeak in der DSC-Messung korreliert, könnte an dem hohen Carbonatgehalt liegen, so dass dieser zunächst eine Dehydroxylierung zwischen Hydroxygruppen benachbarter Schichten verhindert. Somit könnte die Dehydroxylierung zunächst zwischen benachbarten Hydroxygruppen derselben

Schicht ablaufen und mit zunehmender Eliminierung von Zwischenschicht-Carbonat-Anionen zwischen Hydroxygruppen benachbarter Schichten.



**Abbildung 4.4.** Ergebnisse der TG/DSC Messungen mit simultaner Verfolgung der dabei entweichenden Gase ( $\text{H}_2\text{O}$ :  $m/z = 18$ ;  $\text{CO}_2$ :  $m/z = 44$ ) mittels Massenspektrometrie.

Bei der Betrachtung der  $\text{CO}_2$ -Entwicklung wurden ähnliche Resultate festgestellt wie bei der Wasserentwicklung. Der Hydrotalcit mit dem höchsten Aluminiumgehalt (HT-CO3-4.0) zeigt einen sehr scharfen Peak, während die Peaks bei Hydrotalciten mit höherem Aluminiumgehalt

sehr breit und zu höheren Temperaturen verschoben sind. Insgesamt scheinen sich somit Dehydroxylierung und Eliminierung der Carbonat-Anionen gegenseitig zu beeinflussen.

Weiterhin weisen HT-CO3-2.0 und HT-CO3-4.0 Besonderheiten bei der CO<sub>2</sub>-Entwicklung auf. Beim HT-CO3-4.0 kann bereits bei Temperaturen zwischen  $T = 70\text{ °C}$  und  $T = 200\text{ °C}$  eine geringe CO<sub>2</sub>-Entwicklung beobachtet werden. Dies ist möglicherweise auf den geringen Aluminiumgehalt zurückzuführen, wodurch ein potentieller Überschuss an Carbonat-Anionen in der Zwischenschicht bereits bei tiefen Temperaturen als CO<sub>2</sub> entweichen könnte. Analog dazu könnte der hohe Aluminiumgehalt im HT-CO3-2.0 dazu führen, dass auch nach dem Zusammenbruch der Schichtstruktur diese erst bei sehr hohen Temperaturen als CO<sub>2</sub> eliminiert werden, was die CO<sub>2</sub>-Entwicklung oberhalb von  $T = 600\text{ °C}$  erklären würde.

Tabelle 4.1 zeigt die Zusammensetzung der durch Kalzinierung bei  $T = 500\text{ °C}$  aus den Hydrotalcit-Präkursoren erhaltenen Mischoxide. Im Bereich von  $Mg/Al = 1-2$  stimmen die aus den Ergebnissen der Elementaranalyse (Abschnitt 3.4.1) berechneten molaren  $Mg/Al$ -Verhältnisse sehr gut mit den bei der Synthese der Hydrotalcit-Präkursoren eingesetzten molaren Verhältnissen der entsprechenden Nitratsalze überein. Bei höheren molaren  $Mg/Al$ -Verhältnissen liegen die mittels Elementaranalyse bestimmten Verhältnisse unterhalb der molaren Verhältnisse der eingesetzten Nitratsalze. Ein Grund für die bevorzugte Inkorporation von Aluminium bei hohen  $Mg/Al$ -Verhältnissen könnte der kleinere Ionenradius von  $Al^{3+}$  im Vergleich zu  $Mg^{2+}$  sein. Neben Magnesium und Aluminium wurden zudem Spuren von Kalium ( $< 30\text{ ppm}$ ) detektiert, was auf geringe Mengen an eingelagertem Kalium in der Hydrotalcitstruktur hindeutet.

Oberflächen und Porenvolumina der Mischoxide liegen in einem relativ engen Bereich, so dass das molare  $Mg/Al$ -Verhältnis keinen wesentlichen Einfluss auf die Oberflächeneigenschaften zu haben scheint. Ähnliche Beobachtungen machten Di Cosimo et al. [44]. So lag die Oberfläche von kalzinierten Hydrotalciten mit  $Mg/Al = 1:1$  bis  $5:1$  zwischen  $184$  und  $231\text{ m}^2/\text{g}$ . Lediglich kalzinierte Hydrotalcite mit  $Mg/Al = 8$  wiesen mit  $114\text{ m}^2/\text{g}$  deutlich geringere Oberflächen auf. Weiterhin zeigen alle Mischoxide mit Ausnahme des HT-CO3-2.0 eine nahezu identische Porenverteilung mit Porendurchmessern zwischen  $15\text{ Å}$  und  $170\text{ Å}$  (Abbildung 4.5 und Abbildung 4.6), wobei das Maximum bei etwa  $90\text{ Å}$  liegt. HT-CO3-2.0 weist eine davon abweichende Porenverteilung mit einem Maximum bei  $170\text{ Å}$  und einer großen Anzahl an Poren mit Porendurchmessern  $< 25\text{ Å}$  auf. Das von den anderen Mischoxiden abweichende Verhalten könnte darauf zurückgeführt werden, dass innerhalb des

Alterungsschritts bei der Synthese des entsprechenden Hydrotalcit-Präkursors ein Großteil des Wassers verdampft war.

**Tabelle 4.1.** Zusammensetzung und Oberflächeneigenschaften der aus den Hydrotalcit-Präkursoren durch Kalzinierung erhaltenen Mischoxide (CHT).

Bezeichnung	molares Mg/Al-Verhältnis laut Elementaranalyse	molare Verhältnisse der Metall-Nitratsalze bei der HT-Synthese	spezifische Oberfläche in m <sup>2</sup> /g	spezifisches Porenvolumen in cm <sup>3</sup> /g
CHT-CO3-1.0	1,0	1,0	325	0,62
CHT-CO3-1.5	1,5	1,5	278	0,74
CHT-CO3-2.0	2,0	2,0	289	0,95
CHT-CO3-2.5	2,3	2,5	357	0,74
CHT-CO3-3.0	2,9	3,0	309	0,68
CHT-CO3-3.5	3,2	3,5	296	0,68
CHT-CO3-4.0	3,7	4,0	302	0,71

Abbildung 4.7 zeigt die BET-Isothermen der Mischoxide aus Tabelle 4.1. Alle Mischoxide weisen eine für mesoporöse Adsorbentien charakteristische *Typ IV Isotherme* auf [129]. Die Isothermen des CHT-CO3-1.5 und CHT-CO3-2.0 besitzen keine Adsorptionslimitierung bei hohen relativen Drücken  $p/p_0$ , was typisch ist für eine *Typ H3 Hysterese* [130][131] und beispielsweise charakteristisch für Aggregate plättchenförmiger Partikel, die Schlitzporen bilden [131]. Besonders ausgeprägt ist dieses Verhalten bei CHT-CO3-2.0, was eventuell ebenfalls auf das Verdampfen des Wassers im Alterungsschritt der HT-Synthese zurückgeführt werden kann. Dies könnte auch eine mögliche Erklärung für das im Gegensatz zu den anderen Mischoxiden höhere Porenvolumen liefern. Zudem machen sowohl beim CHT-CO3-1.5 als auch beim CHT-CO3-2.0 Poren mit einer Größe  $> 800 \text{ \AA}$  einen Großteil des Porenvolumens aus (Abbildung 4.8).

Ähnliche Isothermen beobachteten León et al. [130] und Abelló et al. [132] bei Hydrotalciten und Mischoxiden mit einem Verhältnis von Mg/Al = 3 sowie Kannan et al. [133] bei kupferhaltigen Hydrotalciten und Meloni et al. [134] bei Mg/Al- und Mg/Ni/Cu/Al-Mischoxiden.

Mit Ausnahme von CHT-CO3-1.5 und CHT-CO3-2.0 zeigen alle übrigen Materialien, eine Hysterese, welche am ehesten dem *Typ H2* zugeordnet werden kann und einer komplexen Porenstruktur entspricht [130]. Isothermen mit derartigen Hystereseschleifen erhielten León et al. [130] bei unter Ultraschall synthetisierten Hydrotalciten und daraus erhaltenen Mischoxiden sowie Pérez et al. [135] bei Mischoxiden mit Mg/Al-Verhältnissen zwischen 2 und 4.

Weiterhin beobachteten León et al. [130] je nach Synthesebedingungen für Hydrotalcite und den daraus durch Kalzinierung erhaltenen Mischoxiden Hysteresen des Typs H1, H2 oder H3. Demnach scheinen die Syntheseparameter einen erheblichen Einfluss auf die Porenstruktur der resultierenden Hydrotalcit-Materialien zu besitzen.

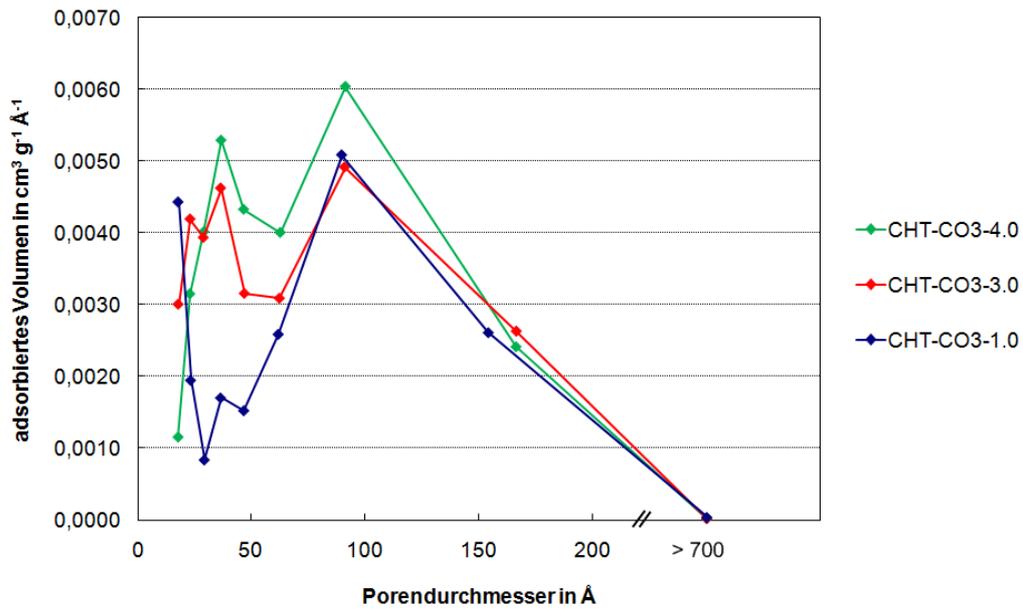


Abbildung 4.5. Porenverteilung ausgewählter Mischoxide.

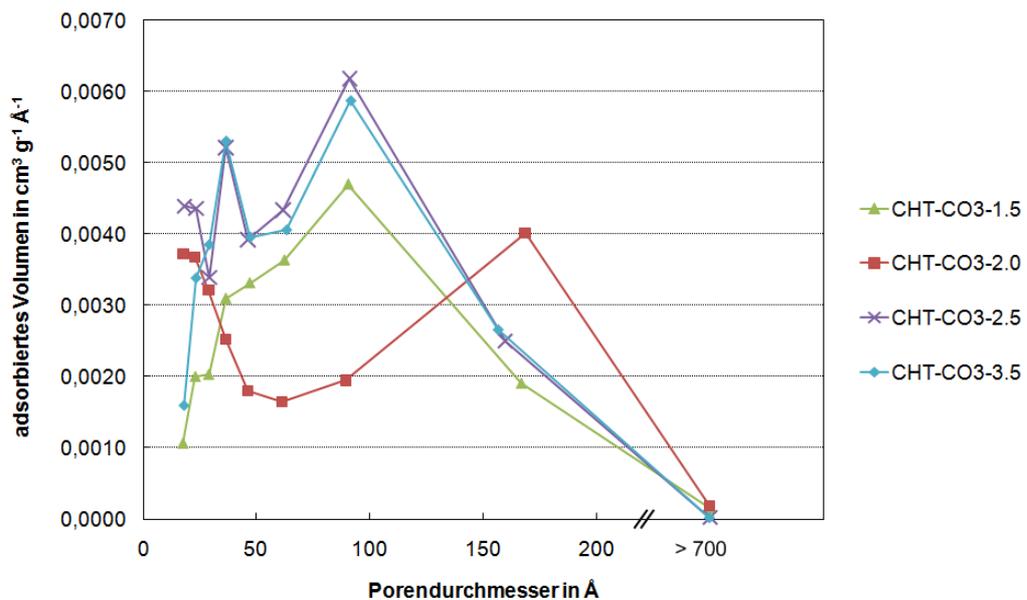


Abbildung 4.6. Porenverteilung der übrigen Mischoxide.

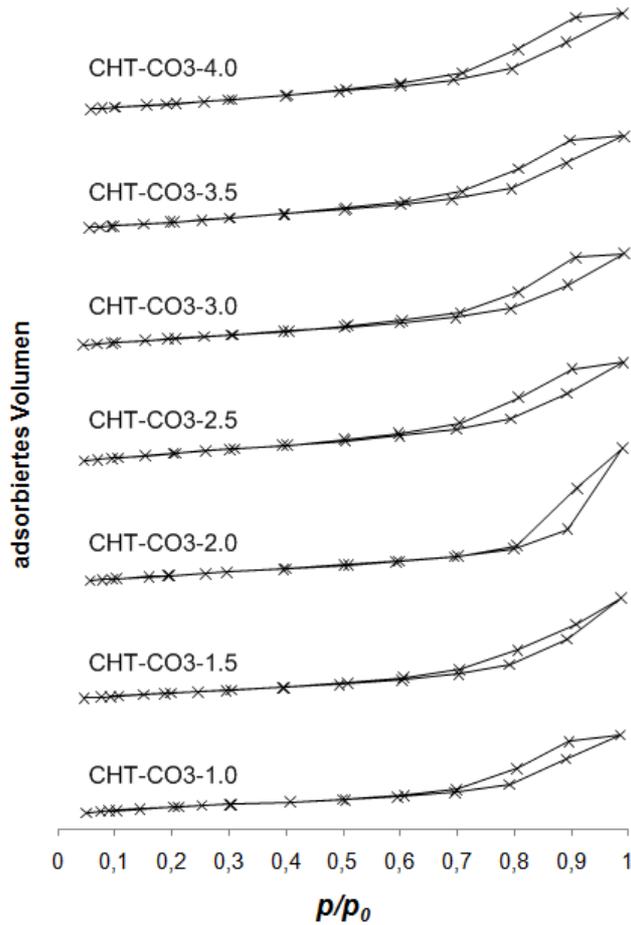


Abbildung 4.7. Stickstoffadsorptions-Isothermen der durch Kalzinierung erhaltenen Mischoxide.

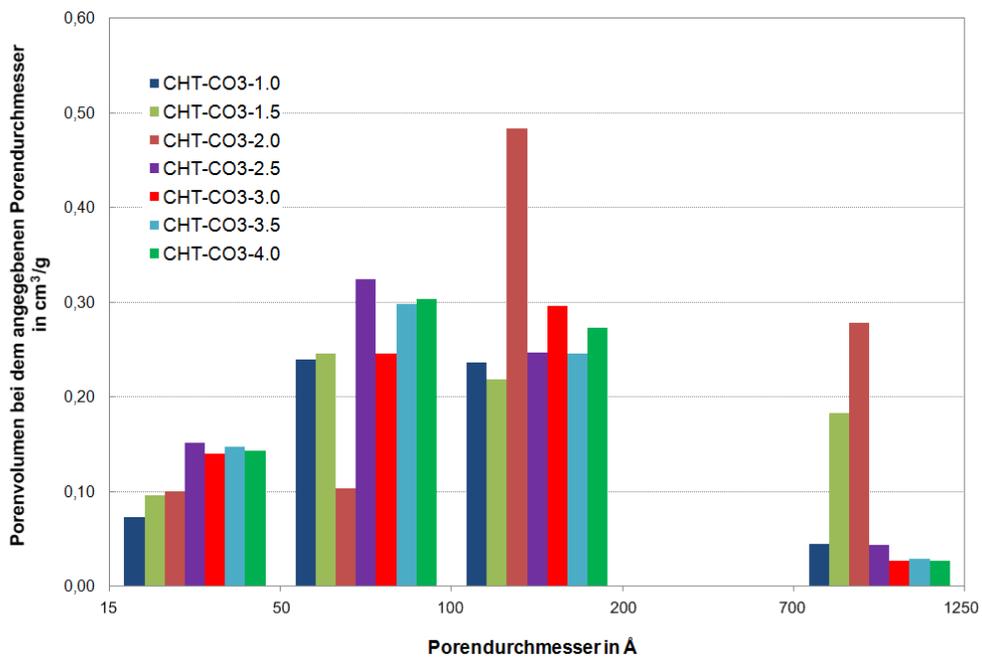


Abbildung 4.8. Anteil verschiedener Porengrößenbereiche am Gesamtporenvolumen der Mischoxide.

#### 4.1.1.2 EINFLUSS VON KALZINIERUNG UND REHYDRATISIERUNG AUF DIE STRUKTUR UND OBERFLÄCHENEIGENSCHAFTEN VON HYDROTALCIT-MATERIALIEN

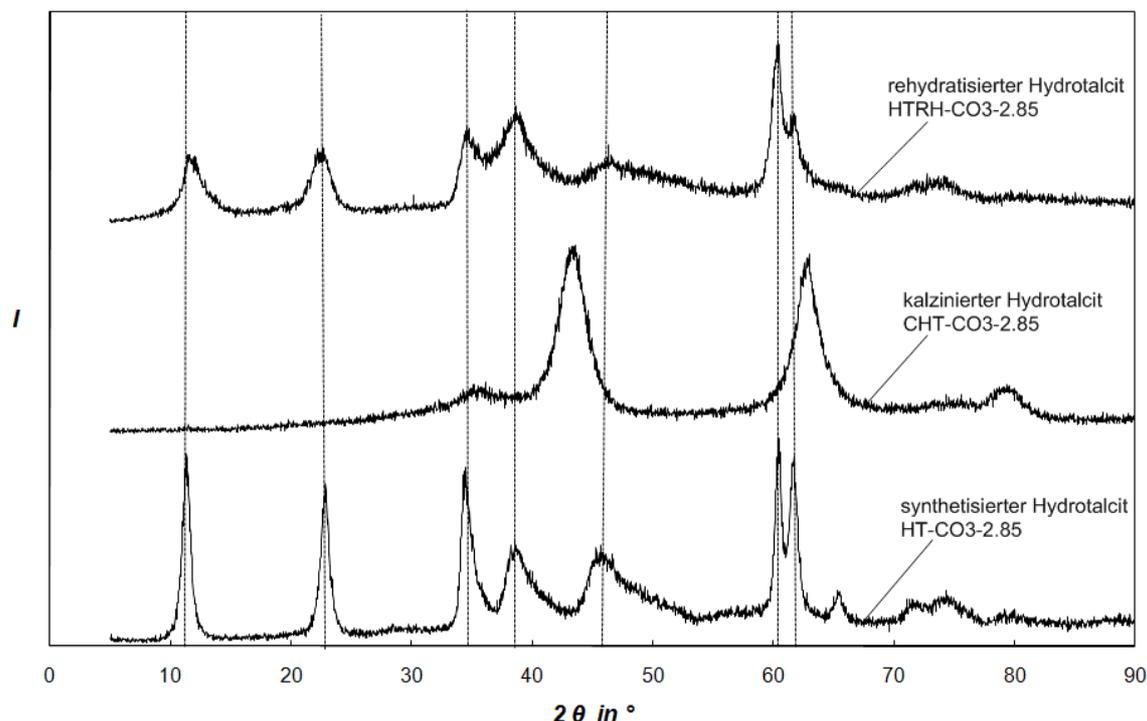
Zur Untersuchung des Einflusses von Kalzinierung und Rehydratisierung auf die Struktur und die Oberflächeneigenschaften von Hydrotalcit-Materialien wurde ein nach der in Abschnitt 3.1.1.1 hergestellter Hydrotalcit mit einem molaren Mg/Al-Verhältnis von 2.85 (HT-CO3-2.85) und Carbonat als Zwischenschichtanion zunächst nach Abschnitt 3.3.1 kalziniert und anschließend nach der in Abschnitt 3.3.3 beschriebenen Methode rehydratisiert. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Hydrotalciten entstammt der HT-CO3-2.85 nicht aus einer Synthesecharge, sondern wurde durch Mischen mehrerer Chargen mit unterschiedlichen molaren Mg/Al-Verhältnissen erhalten.

Abbildung 4.9 zeigt das Pulverdiffraktogramm des HT-CO3-2.85 im Vergleich zu den Pulverdiffraktogrammen nach Kalzinierung bei  $T = 500\text{ °C}$  (CHT-CO3-2.85) und anschließender Rehydratisierung (HTRH-CO3-2.85). Das Pulverdiffraktogramm des synthetisierten Hydrotalcits zeigt wie auch die Pulverdiffraktogramme der in Abschnitt 4.1.1.1 beschriebenen Hydrotalcite die typischen Reflexe einer Doppelschichtmetallhydroxid-Struktur mit den entsprechenden Reflexen bei  $2\theta = 11^\circ, 23^\circ, 35^\circ, 39^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 62^\circ$  [14][30][31]. Die Kalzinierung führt zu einem Verlust der Schichtstruktur und zum Übergang in das Mischoxid und das entsprechende Diffraktogramm des CHT-CO3-2.85 weist die charakteristischen Reflexe einer MgO Periklasstruktur bei  $2\theta = 35 - 37^\circ, 43^\circ, 62^\circ$  auf [61][128].

Das Diffraktogramm des rehydratisierten Hydrotalcites zeigt Reflexe bei identischen Goniometerwinkeln  $2\theta$  wie der ursprüngliche Hydrotalcit, was auf eine Wiederherstellung der ursprünglichen Schichtstruktur zurückzuführen ist. Allerdings sind die Reflexe im Vergleich eher breit und von einer geringeren Intensität. Dies deutet auf eine im Vergleich zum ursprünglichen Hydrotalcit geringere Kristallinität des rehydratisierten Hydrotalcites hin.

Tabelle 4.2 zeigt den Einfluss von Kalzinierung und Rehydratisierung auf die Oberflächeneigenschaften der Hydrotalcite. Die Kalzinierung führt in etwa zu einer Verdoppelung der Oberfläche und des Porenvolumens, wobei der durchschnittliche Porendurchmesser nahezu konstant bleibt. Bei der Rehydratisierung hingegen konnte eine drastische Verringerung der Oberfläche, des Porenvolumens und auch des durchschnittlichen Porendurchmessers beobachtet werden. So verringert sich die Oberfläche und der durchschnittliche Porendurchmesser durch Kalzinierung und anschließende Rehydratisierung

um etwa die Hälfte, das Porenvolumen sinkt auf ein siebtel des ursprünglichen Volumens. Eine mögliche Erklärung könnte der im Vergleich zum Carbonat aufgrund der einfachen Ladung doppelt so hohe Gehalt an Hydroxy-Anionen in der Zwischenschicht des rehydratisierten Hydrotalcites und somit eine wesentlich geringere Zugänglichkeit des Zwischenschichtvolumens sein. Darüber hinaus sinkt der mittels Scherrer-Gleichung berechnete Abstand der Brucitschichten von  $7,83 \text{ \AA}$  im HT-CO3-2.85 auf  $7,46 \text{ \AA}$  im HTRH-CO3-2.85.



**Abbildung 4.9.** Pulverdiffraktogramm eines Hydrotalcites im Vergleich zu den Pulverdiffraktogrammen desselben Hydrotalcits nach Kalzinierung und nach Rehydratisierung.

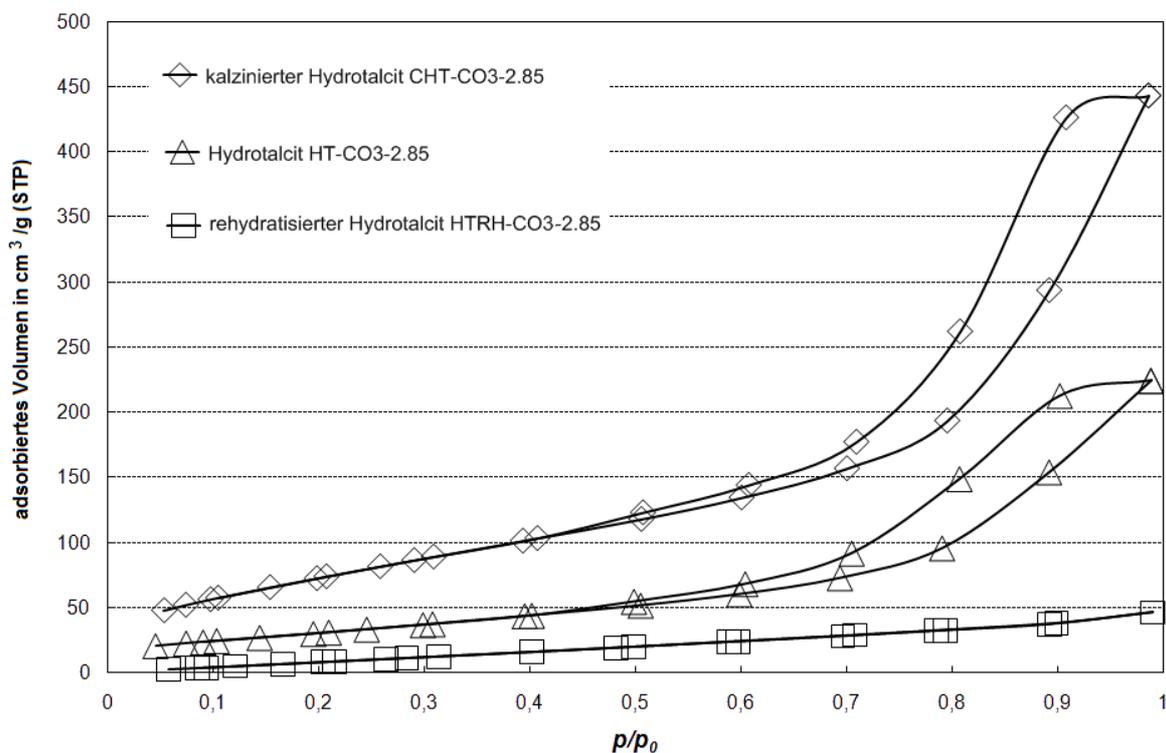
**Tabelle 4.2.** Oberflächeneigenschaften der Hydrotalcit-Materialien.

Bezeichnung	spezifische Oberfläche in $\text{m}^2/\text{g}$	spezifische Porenvolumen in $\text{cm}^3/\text{g}$	durchschnittlicher Porendurchmesser in $\text{\AA}$
HT-CO3-2.85	118	0,35	117
CHT-CO3-2.85	285	0,69	96
HTRH-CO3-2.85	64	0,07	45

Die geringe Zugänglichkeit der Poren im rehydratisierten Hydrotalcit könnte auch ein möglicher Grund sein, warum Roelofs et al. [42][64] beobachteten, dass nur ein geringer Teil der basischen Zentren an der Aldolkondensationsreaktion von Aceton beteiligt waren und schlussfolgerten daraus, dass nur Hydroxy-Ionen, welche sich in unmittelbarer Nähe der Kanten der Hydrotalcit-Kristallflächen befinden für Reaktanden zugänglich sind.

Abbildung 4.10 zeigt den Einfluss von Kalzinierung und Rehydratisierung auf die mittels Stickstoffadsorption erhaltenen BET-Isothermen. Die Isothermen des Hydrotalcits (HT-CO3-2.85) und des durch Kalzinierung daraus erhaltenen Mischoxides (CHT-CO3-2.85) können als *Typ IV* Isothermen klassifiziert werden, welche charakteristisch für mesoporöse Adsorbentien [129] ist. Die Hysterese ähnelt dem *Typ H2* der IUPAC Klassifizierung und deutet auf eine komplexe Porenstruktur mit Netzwerkeffekten hin [129][131]. Ähnliche Isothermen wurden in der Literatur ebenfalls für Hydrotalcite und Mischoxide beobachtet (vgl. Abschnitt 4.1.1.1) [130][135]

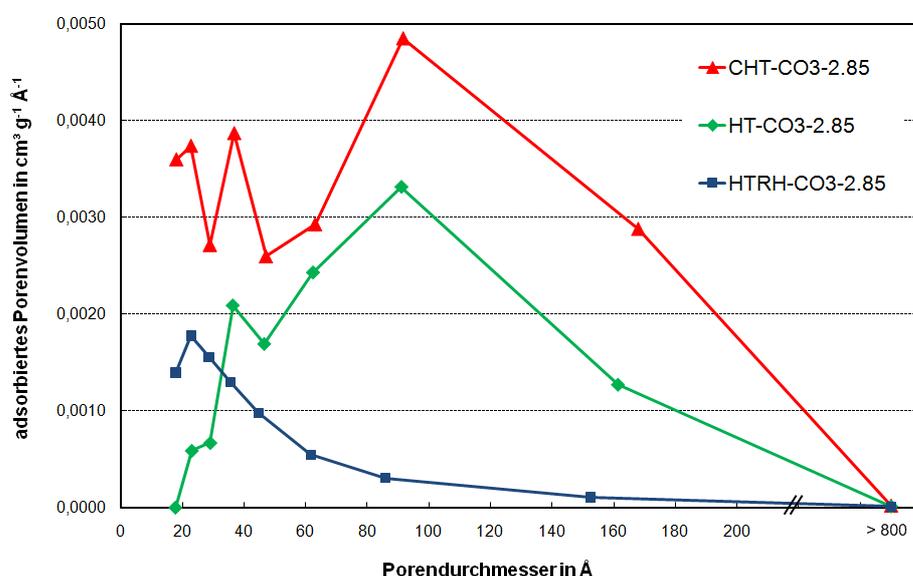
Der rehydratisierte Hydrotalcit (HTRH-CO3-2.85) zeigt im Gegensatz dazu eine vollständig reversible Isotherme ohne jegliche Hysterese, welche nach der IUPAC Klassifizierung einer *Typ II Isotherme* entspricht und üblicherweise für nicht poröse Adsorbentien erhalten wird [129]. Somit korrelieren der sehr geringe Wert für das Porenvolumen und die erhaltene BET-Isotherme miteinander. Eine derartige BET-Isotherme fanden auch Occelli et al. [136] für ein mittels Hydrogel-Synthese hergestelltes Hydrotalcit.



**Abbildung 4.10.** Stickstoffadsorptions-Isothermen des synthetisierten Hydrotalcits HT-CO3-2.85, nach Kalzinierung (CHT-CO3-2.85) und nach Rehydratisierung (HTRH-CO3-2.85).

Das ursprüngliche Hydrotalcit (HT-CO3-2.85) und das durch Kalzinierung erhaltene Mischoxid (CHT-CO3-2.85) zeigen sehr ähnliche Porenverteilungen zwischen 20 und 200 Å

und einem Maximum der Häufigkeit bei 90 Å (Abbildung 4.11). Im Gegensatz dazu zeigt das rehydratisierte Hydrotalcit (HTRH-CO3-2.85) eine sehr enge Porenverteilung mit Poren hauptsächlich im Bereich zwischen 20 und 60 Å, wobei das Maximum bei etwa 20 Å liegt. Nach Definition gehören Poren bis 20 Å zu den Mikroporen [131]. Während Hydrotalcite und Mischoxide hauptsächlich Mesoporen aufweisen, besitzt die rehydratisierte Form hauptsächlich Mikroporen. Diese Tatsache unterstützt die Annahme von Roelofs et al. [42][64], dass die Aldolkondensation nur in unmittelbarer Nähe der Kanten der Hydrotalcit-Kristallflächen stattfindet, da die Mikroporen von 20 Å für Reaktanden nur schwer zugänglich sind.

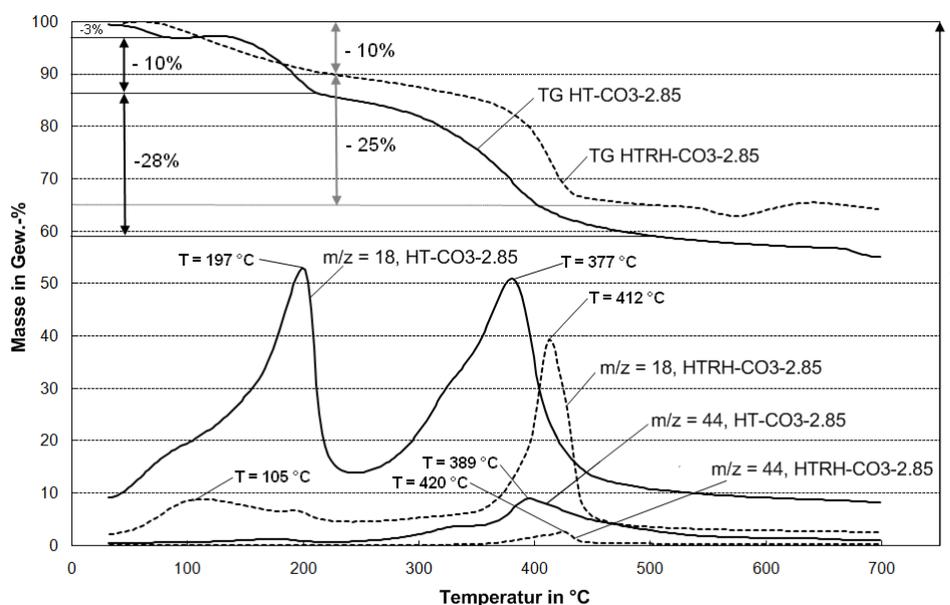


**Abbildung 4.11.** Porenverteilung des synthetisierten Hydrotalcits HT-CO3-2.85, nach Kalzinierung (CHT-CO3-2.85) und nach Rehydratisierung (HTRH-CO3-2.85).

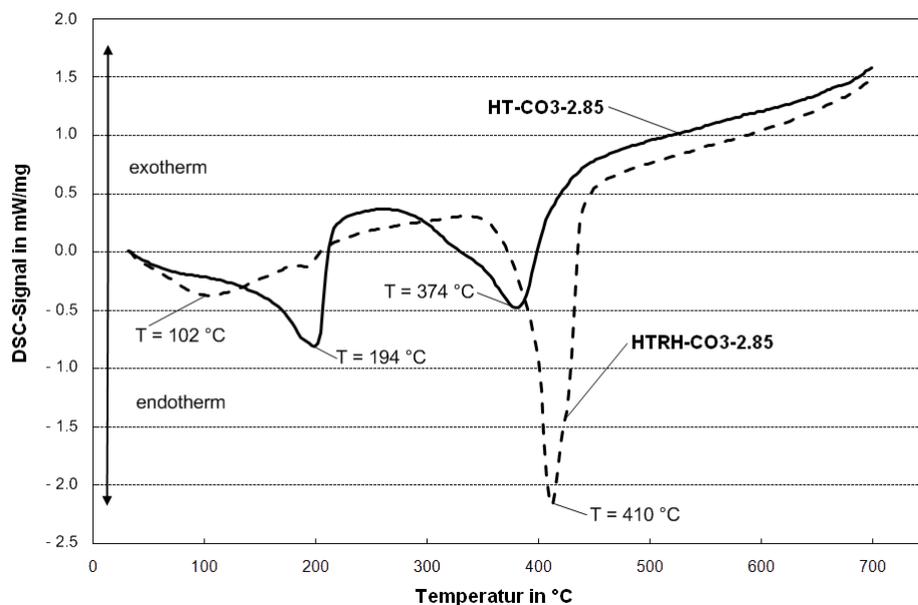
Thermogravimetrie-messungen des Hydrotalcites und des rehydratisierten Hydrotalcites mit simultaner Verfolgung der bei der Dekomposition gebildeten Wasser- und Kohlenstoffdioxidmenge mittels Massenspektrometrie sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Darüber hinaus zeigt Abbildung 4.13 die Ergebnisse der dabei in situ durchgeführten DSC-Messungen. Die TG-Kurve des HT-CO3-2.85 zeigt ebenso wie die TG-Kurven der in Abschnitt 4.1.1.1 beschriebenen Hydrotalcite die übliche Form einer schrittweisen Umwandlung in das entsprechende Mischoxid, bei der zwei Hauptmasseverluste in Übereinstimmung mit den endothermen Peaks in der DSC-Kurve (Abbildung 4.13) unterschieden werden können. Der erste Masseverlust von 13 %, welcher in zwei Abschnitte unterhalb von  $T = 100$  °C (3%) und  $T = 100 - 250$  °C (10 %) unterteilt werden kann, ist nach Rey et al. [55] auf Dehydratisierung und partielle Dehydroxylierung zurückzuführen und der

zweite Hauptmasseverlust im Bereich  $T = 250 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$  auf fortschreitende Dehydroxylierung und Eliminierung der Carbonatanionen [55], was durch Wasser- und  $\text{CO}_2$ -Entwicklung in diesem Temperaturbereich bestätigt werden konnte. Der erste Teilmasseverlust von 3 % unterhalb von  $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$  kann dabei möglicherweise ausschließlich auf Dehydratisierung zurückgeführt werden. Nähere Ausführungen hierzu befinden sich in Abschnitt 4.1.1.1.

Das rehydratisierte Hydrotalcit zeigt dagegen im Temperaturbereich unterhalb von  $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$  eine geringe und über einen großen Temperaturbereich verlaufende Wasserentwicklung verglichen mit dem scharfen und intensivem Peak des HT-CO3-2.85. In beiden Fällen stimmen die Peaks sehr gut mit den Resultaten der DSC-Messungen überein. Eine Erklärung der geringeren und über einen großen Temperaturbereich verlaufenden Wasserentwicklung im Fall des rehydratisierten Hydrotalcites könnte ein geringer Gehalt an Zwischenschichtwasser oder aber eine langsam und kontinuierlich verlaufende Dehydroxylierung sein. Allerdings liegt der Masseverlust mit 10 % fast so hoch wie beim HT-CO3-2.85.



**Abbildung 4.12.** Thermogravimetriemessungen des Hydrotalcites vor (HT-CO3-2.85; durchgezogene Linie) und nach der Rehydratisierung (HTRH-CO3-2.85; gestrichelte Linie) mit simultaner Verfolgung der dabei auftretenden Wasser- ( $m/z = 18$ ) und  $\text{CO}_2$ -Entwicklung ( $m/z = 44$ ) mittels Massenspektrometrie.



**Abbildung 4.13.** Differential Scanning Calorimetry (DSC) Messungen der thermischen Umwandlung von den Proben HT-CO3-2.85 (durchgezogenen Linie) und HTRH-CO3-2.85 (gestrichelte Linie).

Trotz der Kalzinierung und der anschließenden Rehydratisierung konnten im HTRH-CO3-2.85 geringe Mengen an Carbonat aufgrund des bei der TG-Messung im Temperaturbereich  $T = 380 - 420 \text{ °C}$  entweichenden Kohlenstoffdioxides nachgewiesen werden. Diese sind vermutlich auf eine Inkorporation von  $\text{CO}_2$  aus der Umgebungsluft bei der Filtration zurückzuführen, da diese im Gegensatz zu den anderen Prozessen nicht unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt werden konnte. Obwohl also beide Proben Carbonat-Anionen enthalten, scheint der große Unterschied im Gehalt die Dehydroxylierung zu beeinflussen. Bei der Probe HT-CO3-2.85 sind der Wasserpeak ( $m/z = 18$ ) im Bereich  $T = 250 - 450 \text{ °C}$  und der entsprechende Peak in der DSC-Messung im Vergleich zur Probe HTRH-CO3-2.85 relativ breit. Das Maximum der Wasserentwicklung und somit der Dehydroxylierung ist ausgehend vom ursprünglichen Hydrotalcit im rehydratisierten Hydrotalcit zu höheren Temperaturen verschoben. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass sich die Wasserentwicklung beim HTRH-CO3-2.85 aus der Dehydroxylierung und der Eliminierung der Hydroxy-Anionen zusammensetzt. Dennoch scheint der Carbonatgehalt einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Dehydroxylierung zu besitzen. Gemäß den Ausführungen von Roelofs et al. [37] ist die Basizität der Zwischenschichtanionen der maßgebliche Faktor, welcher den Beginn der Dehydroxylierung der Brucitschichten bestimmt. Demnach sind stärker basische Anionen eher in der Lage die Protonen der Brucitschichten zu abstrahieren als schwach basische Anionen und verschieben somit die Dehydroxylierung zu niedrigeren Temperaturen. Die Rehydratisierung des Hydrotalcites

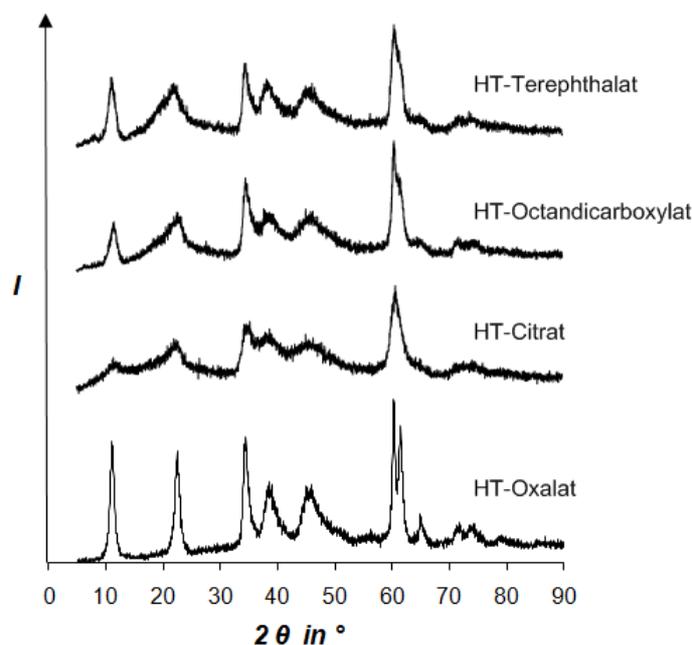
fürte gemäß Abbildung 4.12 und Abbildung 4.13 zu einer Verschiebung zu höheren Temperaturen. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Carbonat-Anionen eher in der Lage sind die Hydroxygruppen der Brucitschichten für die Dehydroxylierung zu aktivieren als die Hydroxyl-Anionen.

Eine andere mögliche Erklärung wäre ein kinetischer Effekt. Aufgrund der Tatsache, dass das rehydratisierte Hydrotalcit gemäß der Porenverteilung (Abbildung 4.11) hauptsächlich Poren geringer Größe aufweist, wird die Diffusion des bei der Dehydroxylierung gebildeten Wassers innerhalb des Porengefüges vermutlich langsamer ablaufen als beim HT-CO<sub>3</sub>-2.85, welcher deutlich größere Poren besitzt. Da bei den TG/DSC/MS Messungen mit einer konstanten Aufheizrate von 10 °C/min gearbeitet wurde, könnten die langsamen Diffusionsgeschwindigkeiten zu einer Detektion des gebildeten Wassers bei höheren Temperaturen geführt haben.

#### **4.1.1.3 HYDROTALCITE MIT ORGANISCHEN ZWISCHENSCHICHTANIONEN UND DAVON ABGELEITETE MISCHOXIDE**

Eine detaillierte Beschreibung von Hydrotalcit-Präkursoren mit verschiedensten organischen Anionen und den daraus erhaltenen Mischoxiden findet sich in [122]. Daher sollen an dieser Stelle lediglich einige grundsätzliche bzw. weiterführende Phänomene anhand von Beispielen erläutert werden.

Hydrotalcite mit einem molaren Verhältnis von Mg/Al  $\approx$  3 und einem der Anionen Oxalat, Citrat, Terephthalat und Octandicarboxylat wurden gemäß der in Abschnitt 3.1.1.2 beschriebenen Methode hergestellt. Um eine Inkorporation von CO<sub>2</sub> als Carbonat aus der Umgebungsluft zu verhindern, wurde die Synthese unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Alle Pulverdiffraktogramme der Hydrotalcite mit organischen Zwischenschichtanionen (Abbildung 4.14) zeigen die typischen Reflexe einer Doppelschichtmetallhydroxid-Struktur mit den entsprechenden Werten bei  $2\theta = 12^\circ, 23^\circ, 35^\circ, 39^\circ, 60^\circ$  und  $62^\circ$  [14][30][31][127]. Das Pulverdiffraktogramm des HT-Oxalats besteht aus scharfen und symmetrischen Reflexen bei kleinen  $2\theta$  Goniometerwinkeln entsprechend einer geordneten Schichtabfolge und breiteren Reflexen bei höheren  $2\theta$  Goniometerwinkeln. Die anderen Hydrotalcite weisen breite Reflexe geringerer Intensität auf, was vermutlich auf eine geringere Kristallinität und eine gewisse Unordnung in der Schichtabfolge zurückzuführen ist. Besonders ausgeprägt ist dieses Phänomen beim HT-Citrat. Die Art des Zwischenschichtanions besitzt somit einen erheblichen Einfluss auf die Kristallinität und die Ordnung innerhalb der Schichtstruktur.



**Abbildung 4.14.** Pulverdiffraktogramme von Hydrotalciten mit verschiedenen organischen Anionen.

Tabelle 4.3 zeigt die Zusammensetzung der Hydrotalcite mit organischen Anionen sowie die Oberflächeneigenschaften der durch Kalzinierung bei  $T = 500\text{ °C}$  erhaltenen Mischoxide. Die mittels Elementaranalyse (Abschnitt 3.4.1) bestimmten molaren Mg/Al-Verhältnisse stimmen relativ gut mit den bei der Synthese der Hydrotalcite verwendeten Verhältnissen der entsprechenden Nitratsalze überein. Da das bestimmte molare Mg/Al-Verhältnis in einem engen Bereich von  $\text{Mg/Al} = 2,9 - 3,2$  liegt, lassen sich Unterschiede in der katalytischen Aktivität vielmehr auf die Anwesenheit der entsprechenden organischen Anionen in den HT-Präkursoren als auf die geringen Unterschiede im Mg/Al-Verhältnis zurückführen. In allen Fällen wurde ein Kaliumgehalt von  $< 30$  ppm detektiert.

Weiterhin zeigt Tabelle 4.3 das Verhältnis von organischem Anion zu Nitrat-Anion in den Hydrotalcit-Präkursoren, welches auf Grundlage der C,N-Analyse unter der Annahme, dass keine Inkorporation von  $\text{CO}_2$  als Carbonat stattgefunden hat, nach der in Abschnitt 3.4.1 beschriebenen Methode berechnet wurde. Hierbei konnten große Unterschiede festgestellt werden. So variierte das molare Verhältnis bei den hier beschriebenen Hydrotalciten zwischen 0,6 und 14,8. Im Allgemeinen nimmt der Gehalt an aliphatischen Dicarboxylatanionen in den Hydrotalciten mit zunehmender Kettenlänge und somit abnehmender Ladungsdichte ab [122]. Darüber hinaus zeigen Anionen mit einer hohen Ladungsdichte wie das dreiwertige Citrat eine höhere Einlagerungstendenz als z.B. einwertige Anionen oder zweiwertige Anionen mit hoher Kettenlänge, was vermutlich auf eine stärkere Wechselwirkung mit den positiv geladenen Brucitschichten zurückzuführen ist [122]. Weiterhin liegen die Oberflächen und

Porenvolumina der Mischoxide weiter auseinander als bei den Mischoxiden mit unterschiedlichen molaren Mg/Al-Verhältnissen (vgl. Tabelle 4.1). So ist die Oberfläche des Mischoxides mit Terephthalat im Hydrotalcit-Präkursor (CHT-Terephthalat) etwa 50 % größer als beim CHT-Citrat, während das Porenvolumen des CHT-Citrats nahezu das Doppelte des CHT-Terephthalats aufweist. Die Art des Zwischenschichtanions im Hydrotalcit-Präkursor scheint demnach einen weitaus größeren Einfluss auf die Oberflächeneigenschaften der resultierenden Mischoxide zu besitzen als das molare Mg/Al-Verhältnis.

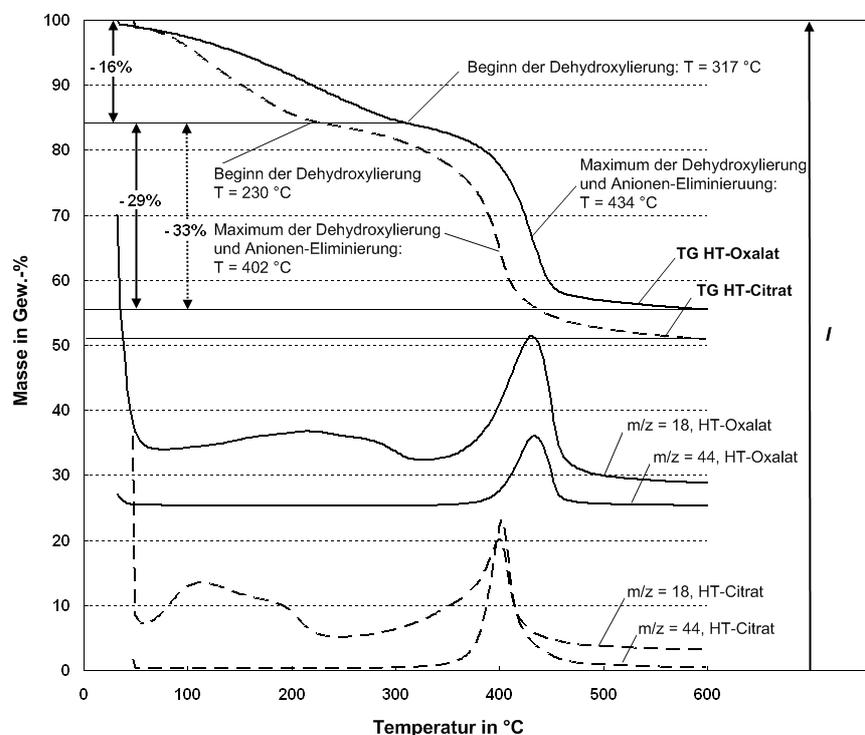
**Tabelle 4.3.** Zusammensetzung der Hydrotalcite und Oberflächeneigenschaften der Mischoxide (CHT).

Anion	HT Mg/Al-Verhältnis		Verhältnis von org. Anion zu Nitrat im HT-Präkursor	Oberflächeneigenschaften der CHT	
	Elementar-analyse	Nitrat-salze		spezifische Oberfläche in m <sup>2</sup> /g	spezifisches Porenvolumen in cm <sup>3</sup> /g
Oxalat	3,2	3,0	10,8	296	0,51
Citrat	2,9	3,0	14,8	261	0,62
Octandicarboxylat	3,0	3,0	0,6	355	0,35
Terephthalat	2,9	3,0	1,4	395	0,36

Abbildung 4.15 zeigt die Ergebnisse der Thermogravimetriemessungen (TG) von HT-Oxalat und HT-Citrat, die ähnliche Gehalte an organischen Anionen aufweisen. Darüber hinaus sind die Veränderungen der Massenspektren mit  $m/z = 18$  (H<sub>2</sub>O) und  $m/z = 44$  (CO<sub>2</sub>) dargestellt. Da im Gegensatz zu den in 4.1.1 beschriebenen TG Messungen nicht unter Inertgas, sondern unter synthetischer Luft gearbeitet wurde, entsteht in Folge der oxidativen Eliminierung der Anionen CO<sub>2</sub> und Wasser. Somit kann anhand der CO<sub>2</sub>-Entwicklung direkt auf die Eliminierung der organischen Anionen geschlossen werden.

Beide TG-Kurven zeigen den für eine schrittweise ablaufende thermische Umwandlung des Hydrotalcits in das entsprechende Mischoxid typischen Verlauf. In beiden Fällen können hierbei zwei Hauptmasseverluste unterschieden werden. Beim HT-Oxalat kommt es bei Temperaturen bis  $T = 317$  °C zu einem Masseverlust von 16 %, was gemäß Rey et al. [55] auf den Verlust des Zwischenschichtwassers und eine partielle Dehydroxylierung von Hydroxygruppen derselben Schicht zurückzuführen ist und durch die Wasserentwicklung in diesem Bereich bestätigt werden konnte. Im Gegensatz zu Hydrotalciten mit Carbonatanionen erstreckt sich der Bereich des ersten Massenverlustes über einen um fast 100 °C weiteren Temperaturbereich (Abschnitt 4.1.1.1, Abbildung 4.4). Durch den weiten Temperaturbereich mit nahezu konstanter Wasserentwicklung erscheint das Auftreten der von Pérez-Ramírez et al. [61] postulierten dehydratisierten Hydrotalcitphase für Hydrotalcite mit Oxalat als Anion unwahrscheinlich. Vielmehr scheinen sich Dehydratisierung und Dehydroxylierung zu

überlagern. Die Wasserentwicklung unterhalb von 50 °C, welche sowohl bei Hydrotalciten mit Oxalat und Citrat auftritt, könnte möglicherweise auf der an Oberfläche der Hydrotalcite adsorbiertes Wasser zurückgeführt werden, das schon bei sehr niedrigen Temperaturen desorbiert.



**Abbildung 4.15.** Thermogravimetrie- und Massenspektrometrie-Messungen der oxidativen Dekomposition von HT-Oxalat (durchgezogene Linie) und HT-Citrat (gestrichelte Linie) mit simultaner Verfolgung des dabei entweichenden Wassers und Kohlenstoffdioxids mittels Massenspektrometrie.

Der zweite Massenverlust im Fall des HT-Oxalats von 29 % kann auf weitere Dehydroxylierung und oxidative Eliminierung der organischen Zwischenschichtanionen zurückgeführt werden [55]. Bei  $T = 317 \text{ °C}$  beginnt die zweite Dehydroxylierung, was durch einen Anstieg der Wasserentwicklung angezeigt wird. Darüber hinaus kommt es bei Temperaturen oberhalb von  $T = 350 \text{ °C}$  zu einer oxidativen Eliminierung der organischen Zwischenschichtanionen, was sich durch einen Anstieg des Wasser- und  $\text{CO}_2$ -Signals bemerkbar macht. Das anhand des Maximums der Wasser- und Kohlenstoffdioxidentwicklung bestimmte Maximum der Dehydroxylierung und Anioneneliminierung liegt bei  $T = 434 \text{ °C}$ .

Im Vergleich zum HT-Oxalat finden alle Schritte beim HT-Citrat bei niedrigeren Temperaturen statt. Der Verlust des Zwischenschichtwassers und eine erste Dehydroxylierung wurde unterhalb von  $T = 220 \text{ °C}$  beobachtet und die zweite Dehydroxylierung beginnt bereits

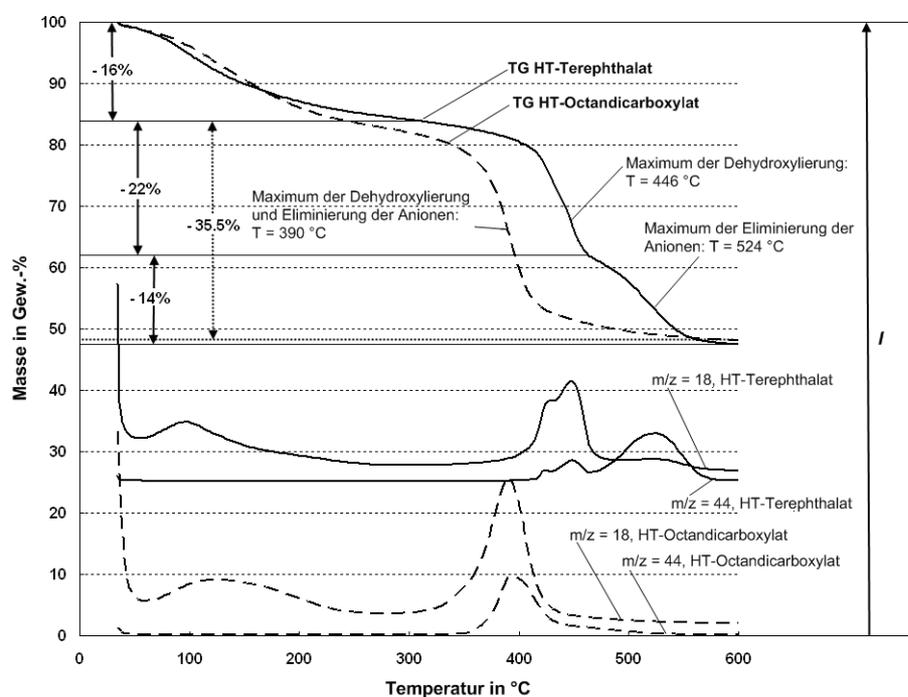
bei 230 °C. Weiterhin sind auch die Maxima der Wasser und Kohlenstoffdioxidentwicklung um etwa 30 °C zu niedrigeren Temperaturen ( $T = 402$  °C) verschoben. Der Gesamtmasseverlust beim HT-Citrat beträgt 49 % und ist damit um 4 % höher als beim HT-Oxalat. Da beide Hydrotalcite einen ersten Masseverlust von 16 % aufweisen, ist der höhere Gesamtmasseverlust beim HT-Citrat vermutlich auf die höhere molare Masse des größeren Citrat-Anions und des zudem höheren Gehaltes im Hydrotalcit im Vergleich zum Oxalat-Anion im HT-Oxalat zurückzuführen.

Ein möglicher Grund für die Verschiebung von Dehydroxylierung und oxidativer Anioneneliminierung zu tieferen Temperaturen beim HT-Citrat könnte die im Vergleich zum Oxalat höhere Ladung des dreiwertigen Citrat-Anions und die damit verbundene stärkere Fähigkeit sein, Protonen der Hydroxygruppen der Brucitschichten zu abstrahieren. Die Abstraktion der Protonen aktiviert die Hydroxygruppen und begünstigt somit die Dehydroxylierung, was zur Dehydroxylierung bei tieferen Temperaturen führt. Die Dehydroxylierung führt zu Strukturveränderungen und somit möglicherweise zu einer Schwächung der Wechselwirkung zwischen Zwischenschichtanionen und Brucitschichten, was in einer Verschiebung der oxidativen Eliminierung der organischen Anionen zu tieferen Temperaturen resultieren könnte. Das sich Dehydroxylierung und Anioneneliminierung vermutlich gegenseitig beeinflussen, wurde bereits bei der Charakterisierung von Hydrotalciten mit Carbonatanionen festgestellt.

Zur Untersuchung des Einflusses aromatischer Struktureinheiten auf die thermische Umwandlung der Hydrotalcite in die entsprechenden Mischoxide wurden von HT-Terephthalat und HT-Octandicarboxylat, die ähnliche Gehalte an organischen Anionen aufweisen, Thermogravimetriemessungen mit Massenverfolgung des dabei gebildeten Wassers und Kohlenstoffdioxids durchgeführt. Beide Anionen bestehen aus acht Kohlenstoffatomen und weisen zwei Carboxylatgruppen auf. Abbildung 4.16 zeigt die dabei erhaltenen Ergebnisse.

Bei Hydrotalcit mit Octandicarboxylat-Anionen wie bei den zuvor beschriebenen Hydrotalciten mit den aliphatischen Zwischenschichtanionen Citrat bzw. Oxalat läuft die thermische Dekomposition in zwei Schritten gemäß den zwei Massenverlusten in den Thermogravimetriemessungen ab. Im Gegensatz dazu kann der zweite Masseverlust beim HT-Terephthalat in zwei Abschnitte unterteilt werden, so dass in diesem Falle drei verschiedene Masseverluste resultieren. Die  $H_2O$ - und  $CO_2$ -Entwicklung im Bereich  $T = 300 - 465$  °C zeigt, dass der Masseverlust in diesem Bereich hauptsächlich auf die

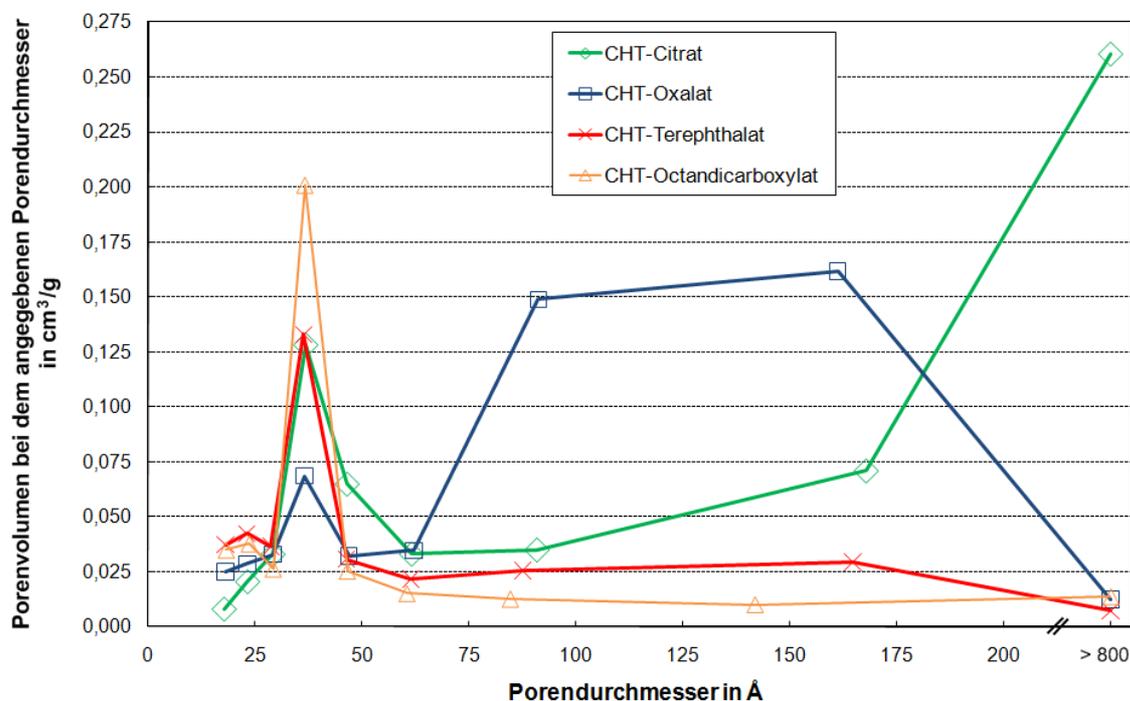
Dehydroxylierung zurückzuführen ist. Obwohl in diesem Bereich entweichendes  $\text{CO}_2$  detektiert werden konnte, was auf Eliminierung von Zwischenschichtanionen schließen lässt, findet die hauptsächliche  $\text{CO}_2$ -Entwicklung erst bei höheren Temperaturen im Bereich  $T = 465 - 580 \text{ }^\circ\text{C}$  statt. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre eine schrittweise ablaufende Eliminierung der Terephthalat Anionen. Im Temperaturbereich  $T = 300 - 465 \text{ }^\circ\text{C}$  könnte demzufolge eine oxidative Eliminierung der Carboxylatgruppen stattfinden, während der oxidative Abbau des stabilen Benzolringes erst bei höheren Temperaturen erfolgt. Dies würde auch das Maximum der  $\text{CO}_2$ -Entwicklung bei  $T = 524 \text{ }^\circ\text{C}$  erklären. Insgesamt konnten die Thermogravimetriemessungen einen großen Einfluss der Zwischenschichtanionen auf die thermische Umwandlung der Hydrotalcite in die entsprechenden Mischoxide aufzeigen.



**Abbildung 4.16.** Thermogravimetriemessungen der oxidativen Dekomposition von HT-Terephthalat (durchgezogene Linie) und HT-Octandicarboxylat (gestrichelte Linie) mit simultaner Verfolgung des dabei entweichenden Wassers und Kohlenstoffdioxids mittels Massenspektrometrie.

Abbildung 4.17 zeigt den Anteil verschiedener Porengrößenbereiche am Gesamtporenvolumen der aus den Hydrotalciten mit organischen Anionen durch Kalzinierung bei  $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$  erhaltenen Mischoxide. Während CHT-Terephthalat und CHT-Octandicarboxylat mit den entsprechenden organischen Anionen in den Hydrotalcit-Präkursoren hauptsächlich mesoporöses Volumen im Bereich zwischen 20 und  $50 \text{ \AA}$  besitzen und somit eine sehr enge Porenverteilung aufweisen, ist das Porenvolumen des CHT-Oxalats hauptsächlich auf Poren im Bereich zwischen 50 und  $200 \text{ \AA}$  zurückzuführen. Darüber hinaus besteht der Großteil des

Porenvolumens des CHT-Citrats aus Poren  $> 800 \text{ \AA}$ . Somit konnte gezeigt werden, dass die Zwischenschichtanionen in den Hydrotalcit-Präkursoren einen erheblichen Einfluss auf die Porenverteilung in den resultierenden Mischoxiden besitzt.



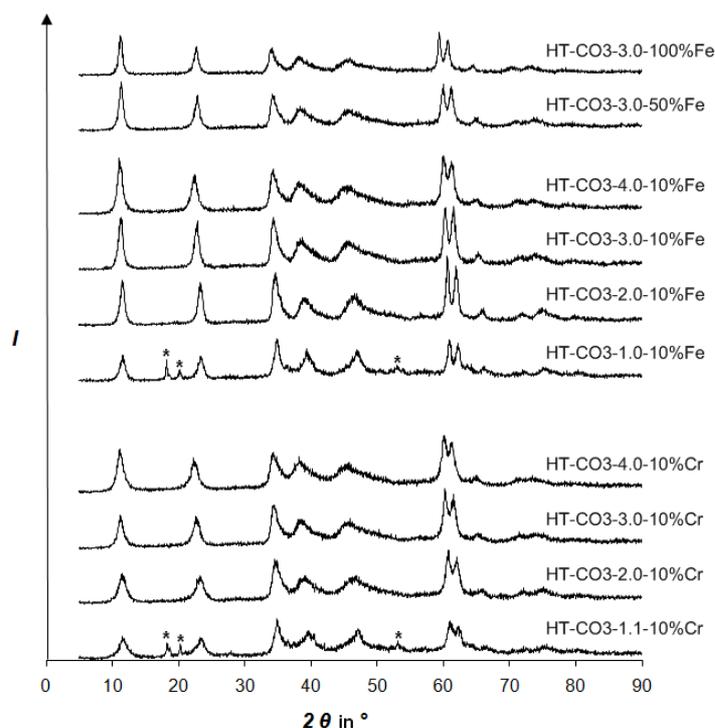
**Abbildung 4.17.** Anteil verschiedener Porengrößebereiche am Gesamtporenvolumen der aus den Hydrotalciten mit organischen Anionen erhaltenen Mischoxide.

#### 4.1.2 HYDROTALCITE UND MISCHOXIDE MIT ÜBERGANGSMETALLEN

Die Synthese von Hydrotalciten mit Carbonat als Zwischenschichtanion und Verhältnissen von  $\text{Mg}/\text{M}^{3+} = 1-4$ , in denen 10 % der Aluminiumkationen innerhalb der Brucitschichten durch Chrom- bzw. Eisenkationen substituiert sind, erfolgte mittels Co-Präzipitation nach der in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen Methode. Diese Hydrotalcite werden im Weiteren als HT-CO<sub>3</sub>-Verhältnis-10%Cr- bzw. HT-CO<sub>3</sub>-Verhältnis-10%Fe- bezeichnet, wobei sich das Verhältnis in der Bezeichnung auf das  $\text{Mg}/\text{M}^{3+}$ -Verhältnis bezieht. HT-CO<sub>3</sub>-3.0-10%Fe bezeichnet demnach ein Hydrotalcit mit einem molaren  $\text{Mg}/\text{M}^{3+}$ -Verhältnis von 3, wobei 10 mol% der dreiwertigen Kationen Eisenkationen sind.

Zudem wurden Hydrotalcite mit einem Verhältnis von  $\text{Mg}/\text{M}^{3+} \approx 3$  synthetisiert, in denen 50 % bzw. 100 % der Aluminiumkationen bei der Synthese gegen Eisenkationen substituiert worden sind (HT-CO<sub>3</sub>-3.0-50%Fe und HT-CO<sub>3</sub>-3.0-100%Fe).

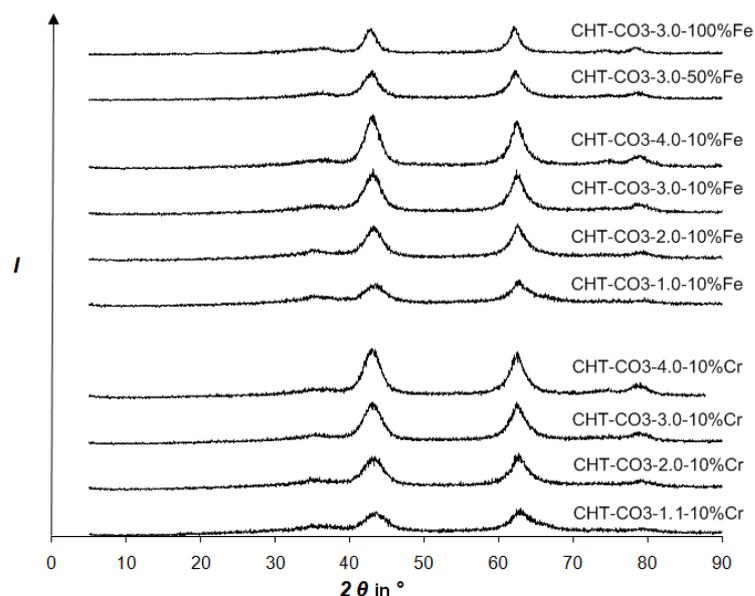
Abbildung 4.18 zeigt die Pulverdiffraktogramme der Hydrotalcite mit Übergangsmetallen. Alle Hydrotalcite weisen die charakteristischen Reflexe einer Doppelschichtmetallhydroxid-Struktur bei  $2\theta \approx 11^\circ$ ,  $23^\circ$ ,  $38-39^\circ$ ,  $45-47^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $61-62^\circ$  [30][31][127] auf, welche auch von Macala et al. [14] und Labajos et al. [137] für Fe- und Cr-haltige Hydrotalcite beobachtet wurden. Wie bereits bei den Hydrotalciten ohne Übergangsmetalle (Abschnitt 4.1.1.1, Abbildung 4.1) beobachtet, zeigen auch die Hydrotalcite mit Chrom- bzw. Eisenkationen und molaren Verhältnissen von  $Mg/M^{3+} \approx 1$  zusätzliche Reflexe bei  $2\theta = 18^\circ$ ,  $20^\circ$  und  $53^\circ$  (markiert mit \*), welche wie in Abschnitt 4.1.1.1 beschrieben auf die Bildung einer  $MgAl_2(OH)_8$  Phase bzw. geringe Mengen an  $Al_2O_3$  hindeuten [15][127]. Zudem weisen die Proben HT-CO3-1.1-10%Cr und HT-CO3-1.0-10%Fe weniger scharfe und in ihrer Intensität reduzierte Reflexe auf, was auf eine geringere Kristallinität dieser Proben im Vergleich zu den anderen Hydrotalciten mit Übergangsmetallen zurückzuführen ist. Weiterhin verschiebt sich der Grundreflex bei  $2\theta \approx 11^\circ$  mit zunehmendem  $Mg/M^{3+}$ -Verhältnis zu kleineren  $2\theta$  Werten, was gemäß der Scherrer Formel einer Zunahme des Abstandes der Brucitschichten entspricht. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei Hydrotalciten ohne Übergangsmetallkationen (vgl. Abschnitt 4.1.1.1, Abbildung 4.2) gemacht, so dass dieser Effekt nicht auf die Anwesenheit der Übergangsmetallkationen in den Brucitschichten, sondern vielmehr auf den steigenden Magnesiumgehalt zurückzuführen ist.



**Abbildung 4.18.** Pulverdiffraktogramme der Hydrotalcite mit Übergangsmetallen.

Da auch die Hydrotalcite, bei denen 50 % bzw. 100 % der Aluminiumkationen durch Eisenkationen substituiert worden sind, die typischen Hydrotalcit-Reflexe aufweisen, ist mittels der angewandten Methode zudem die Synthese von MgFe-Hydrotalciten möglich. Bei der Probe HT-CO3-3.0-100%Fe fällt allerdings auf, dass der Reflex, der im Allgemeinen bei  $2\theta \approx 60^\circ$  auftritt, deutlich zu niedrigeren Werten verschoben ist. Da der entsprechende Reflex bei  $2\theta \approx 60^\circ$  laut Macala et al. [14] den Kationenabstand innerhalb der Schichten definiert, vergrößert sich der Abstand der Kationen innerhalb der Brucitschichten ausgehend vom HT-CO3-3.0, das einen entsprechenden Wert bei  $2\theta = 60,5^\circ$  aufweist (Abbildung 4.1), zum HT-CO3-3.0-100%Fe ( $2\theta = 59^\circ$ ).

Die Pulverdiffraktogramme der bei  $T = 500^\circ\text{C}$  kalzinierten Hydrotalcite mit Übergangsmetallkationen (Abbildung 4.19) zeigen die typischen Reflexe einer MgO Periklasstruktur bei  $2\theta = 37^\circ, 43^\circ, 62^\circ$  [61][128] und belegen somit den Übergang in die entsprechenden Mischoxide. Darüber hinaus steigt die Intensität der Reflexe bei  $2\theta = 43^\circ, 62^\circ$  mit zunehmendem molarem  $\text{Mg}/\text{M}^{3+}$ -Verhältnis sowohl für Mischoxide mit HT-Cr-Präkursoren als auch mit HT-Fe-Präkursoren. Ein ähnliches Phänomen wurde ebenfalls bei Mischoxiden aus Übergangmetallfreien HT-Präkursoren (Abschnitt 4.1.1.1, Abbildung 4.3) beobachtet, so dass dieser Effekt nicht auf die Anwesenheit der Übergangsmetalle zurückzuführen ist. Allerdings weisen die entsprechenden Reflexe des CHT-CO3-3.0-50%Fe und CHT-CO3-3.0-100%Fe eine geringere Intensität im Vergleich zum CHT-CO3-3.0-10%Fe auf, so dass ein Einfluss der Übergangsmetalle auf diesen Effekt möglich erscheint.



**Abbildung 4.19.** Pulverdiffraktogramme der aus den Hydrotalciten mit Übergangsmetallen erhaltenen Mischoxide.

Neben den für eine MgO Periklasstruktur charakteristischen Reflexe weisen alle CHT mit Übergangsmetallen bei  $2\theta = 77-78^\circ$  einen weiteren Reflex auf, welcher nicht genauer spezifiziert werden konnte. Analoge Beobachtungen wurden auch bei Mischoxiden aus übergangsmetallfreien HT-Präkursoren gemacht (Abschnitt 4.1.1.1).

Tabelle 4.4 zeigt die mittels Elementaranalyse (Abschnitt 3.4.1) bestimmten Kationenverhältnisse der Mischoxide mit Übergangsmetallen im Vergleich zu den bei der Synthese der Hydrotalcit-Präkursoren verwendeten Verhältnisse der entsprechenden Nitratsalze sowie die Oberflächen und Porenvolumina der Mischoxide. Die mittels Elementaranalyse bestimmten molaren Mg/(Al + M)-Verhältnisse liegen bei höheren Werten unterhalb der bei der Synthese der HT-Präkursoren verwendeten molaren Verhältnisse der entsprechenden Nitratsalze. Eine Erklärung hierfür könnte der im Vergleich zum  $Mg^{2+}$  kleinere Ionenradius des  $Al^{3+}$ -Kations und somit eine höhere Inkorporationstendenz sein. Weiterhin liegt der mittels Elementaranalyse bestimmte Wert des molaren Al/M-Verhältnisses sowohl für chromhaltige (CHT-Cr) als auch für eisenhaltige Mischoxide (CHT-Fe) für alle Verhältnisse oberhalb des Verhältnisses der eingesetzten Nitratsalze.  $Al^{3+}$ -Kationen besitzen demnach eine höhere Inkorporationstendenz als die dreiwertigen Übergangsmetallkationen  $Cr^{3+}$  und  $Fe^{3+}$ . Insgesamt stimmen die anhand der Elementaranalyse berechneten Verhältnisse gut mit den Verhältnissen der verwendeten Nitratsalze überein, so dass sich die Kationenverhältnisse innerhalb von Mischoxiden mit Übergangsmetallkationen relativ genau über die bei der Synthese der HT-Präkursoren verwendeten Nitratmengen einstellen lassen.

**Tabelle 4.4.** Zusammensetzung und Oberflächeneigenschaften der Mischoxide mit Übergangsmetallen.

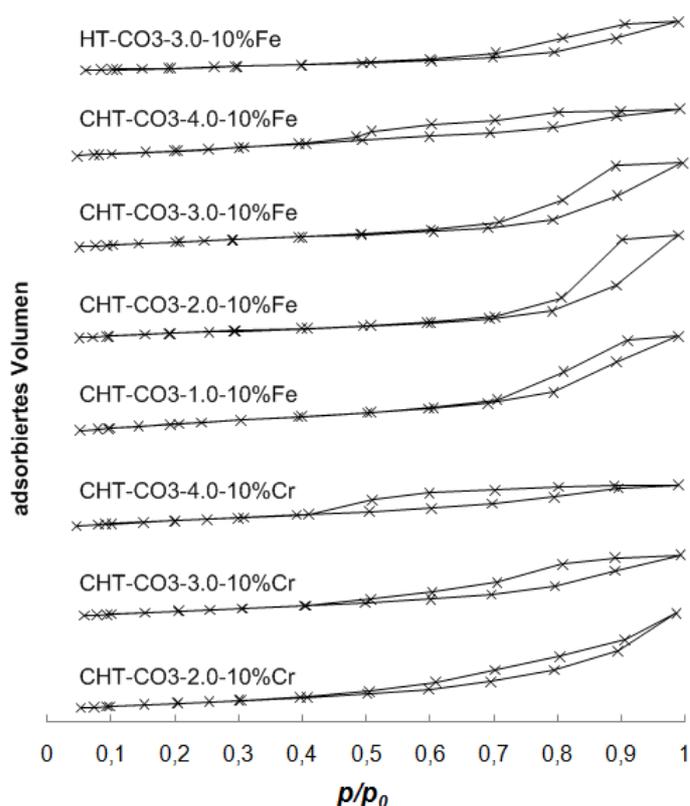
Bezeichnung	Zusammensetzung laut Elementaranalyse		Verhältnis der Nitratsalze bei der HT-Synthese		spezifische Oberfläche in $m^2/g$	spezifisches Porenvolumen in $cm^3/g$
	Mg/(Al+M)	Al/M	Mg/(Al+M)	Al/M		
CHT-CO3-1.1-10%Cr	1,1	9,7	1,1	9	n.b.	n.b.
CHT-CO3-2.0-10%Cr	1,9	10,4	2	9	283	0,72
CHT-CO3-3.0-10%Cr	2,8	10,8	3	9	278	0,50
CHT-CO3-4.0-10%Cr	3,7	11,1	4	9	260	0,35
CHT-CO3-1.0-10%Fe	1,0	9,6	1	9	335	0,73
CHT-CO3-2.0-10%Fe	1,9	10,2	2	9	288	0,78
CHT-CO3-3.0-10%Fe	2,8	10,1	3	9	277	0,65
CHT-CO3-4.0-10%Fe	3,7	9,9	4	9	275	0,39

M = Cr bzw. Fe; n.b.: nicht bestimmt

Die spezifischen Oberflächen aller Mischoxide liegen in demselben Bereich mit Abweichungen untereinander von weniger als 20 %, während große Abweichungen im spezifischen Porenvolumen beobachtet werden konnten. So verringert sich das spezifische Porenvolumen der Mischoxide mit steigendem Mg/(Al + M)-Verhältnis um nahezu 50 % von

CHT-CO3-2.0-10%Cr zu CHT-CO3-4.0-10%Cr bzw. von CHT-CO3-2.0-10%Fe zu CHT-CO3-4.0-10%Fe. Da bei den Mischoxiden ohne Übergangsmetallkationen ein derartiger Effekt nicht beobachtet wurde, scheint dieser für Mischoxide mit Übergangsmetallkationen spezifisch zu sein.

Die Mischoxide mit Eisenkationen zeigen mit Ausnahme des CHT-CO3-4.0-10%Fe nahezu identische BET-Isothermen vom *Typ IV* mit einer *Typ H2 Hysterese* (Abbildung 4.20), welche besonders ausgeprägt ist beim CHT-CO3-2.0-10%Fe und CHT-CO3-3.0-10%Fe und auf eine komplexe Porenstruktur mit Netzwerkeffekten hindeutet [129][131]. Derartige Isothermen wurden auch für die meisten Mg/Al-Mischoxide (Abschnitt 4.1.1) erhalten.



**Abbildung 4.20.** Stickstoffadsorptions-Isothermen der Mischoxide mit Übergangsmetallkationen und Isotherme des unkalzinierten Hydrotalcites HT-CO3-3.0-10%Fe.

Der als Vergleich vermessene Hydrotalcit HT-CO3-3.0-10%Fe weist eine sehr ähnliche Isotherme wie das daraus erhaltene Mischoxid CHT-CO3-3.0-10%Fe ebenfalls vom *Typ IV* mit einer *Typ H2 Hysterese* auf, wobei das adsorbierte Volumen deutlich geringer ist. Dies deckt sich mit dem geringeren Wert für das spezifische Porenvolumen von  $0,36 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Weiterhin wurde für HT-CO3-3.0-10%Fe eine spezifische Oberfläche von  $122 \text{ m}^2/\text{g}$  ermittelt. Wie schon bei den Hydrotalciten ohne Übergangsmetallkationen (Abschnitt 4.1.1.2) führt die Kalzinierung zu einer Verdoppelung der spezifischen Oberfläche und einer drastischen

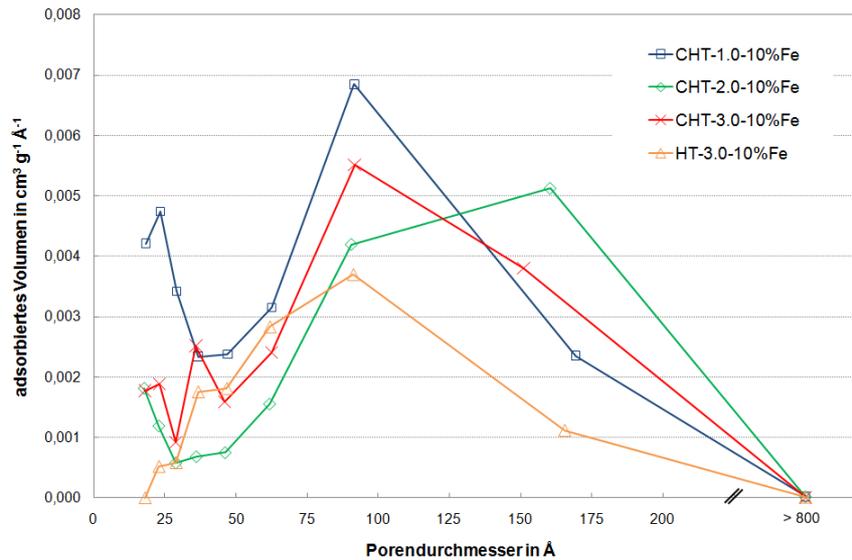
Erhöhung des spezifischen Porenvolumens, welche bei dem eisenhaltigen Hydrotalcit etwas geringer ausfällt als im Falle des entsprechenden Mg/Al-Hydrotalcits (vgl. Tabelle 4.2).

Die BET-Isotherme des CHT-CO<sub>3</sub>-4.0-10%Fe zeigt im Vergleich zu den anderen Isothermen der eisenhaltigen Mischoxide (CHT-Fe) einen deutlich unterschiedlichen Verlauf und ähnelt sehr stark der Isotherme des CHT-CO<sub>3</sub>-4.0-10%Cr. Diese Ähnlichkeit korreliert mit den gemessenen Porenvolumina, so weisen CHT-CO<sub>3</sub>-4.0-10%Fe und CHT-CO<sub>3</sub>-4.0-10%Cr im Vergleich zu allen anderen Mischoxiden mit Übergangsmetallen deutlich geringere spezifische Porenvolumina auf. Die Isotherme des CHT-CO<sub>3</sub>-4.0-10%Fe kann ebenso wie die des CHT-CO<sub>3</sub>-4.0-10%Cr als *Typ IV* gemäß der gängigen IUPAC Klassifizierung beschrieben werden [129]. Im Gegensatz zu den anderen CHT-Fe zeigt die Hysterese allerdings einen nahezu horizontalen Verlauf, was charakteristisch ist für eine *Typ H4 Hysterese* nach der IUPAC Klassifizierung [129][131]. Nach Thommes [131] werden *Typ H4 Hysteresen* im Allgemeinen bei komplexen Materialien beobachtet, welche sowohl Mikro- als auch Mesoporen aufweisen. Die Probe CHT-CO<sub>3</sub>-4.0-10%Cr zeigt im Gegensatz zu den anderen chromhaltigen Mischoxiden eine sehr enge Porenverteilung mit Poren geringer Porengröße und einem Maximum bei 37 Å (Abbildung 4.22) und weist somit eine große Anzahl von Poren auf, welche im klassischen Sinne noch nicht zu den Mikroporen von < 20 Å gezählt werden, allerdings im Zusammenwirken mit den Mesoporen im Bereich von 50 Å für das Auftreten der *H4 Hysterese* verantwortlich sein könnten.

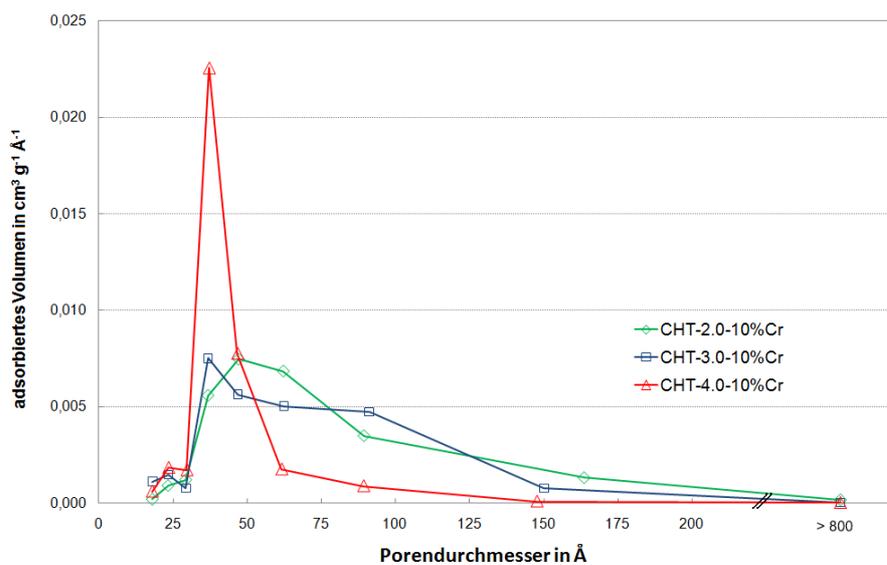
Die chromhaltigen Mischoxide zeigen im Gegensatz zu den eisenhaltigen Mischoxiden im Vergleich untereinander *Typ IV* Isothermen mit deutlich unterschiedlichem Hystereseverhalten. Während die Hysterese beim CHT-CO<sub>3</sub>-3.0-10%Cr ebenso wie die bei den meisten CHT-Fe und Mischoxiden ohne Übergangsmetallkationen (vgl. Abschnitt 4.1.1) als *Typ H2* charakterisiert werden kann, weist die Isotherme des CHT-CO<sub>3</sub>-2.0-10%Cr eine *Typ H3 Hysterese* auf und CHT-CO<sub>3</sub>-4.0-10%Cr zeigt eine *Typ H4 Hysterese* [129][131]. Die eisenhaltigen Mischoxide zeigen demnach untereinander mit Ausnahme des CHT-CO<sub>3</sub>-4.0-10%Fe Adsorptionsisothermen mit einem einheitlichen Hystereseverhalten, während die Form der beobachteten Hysteresen der chromhaltigen Mischoxide deutlich voneinander abweichen.

Ähnliche Ergebnisse zeigen auch die Porenverteilungen innerhalb der Mischoxide mit Übergangsmetallen (Abbildung 4.21 und Abbildung 4.22). Die Mischoxide mit Eisenkationen in den Brucitschichten wie auch der entsprechende Hydrotalcit-Präkursor HT-CO<sub>3</sub>-3.0-10%Fe weisen untereinander sehr ähnliche Porenverteilungen mit einem Maximum bei 100 Å auf. Lediglich das eisenhaltige Mischoxid mit dem größten Porenvolumen, die Probe

CHT-CO3-2.0-10%Fe, zeigt ein Maximum bei Porengrößen im Bereich von 160 Å. Zudem besitzt CHT-CO3-1.0-10%Fe eine große Anzahl an Poren < 50 Å. Im Gegensatz dazu wurden bei den chromhaltigen Mischoxiden wie auch bei den entsprechenden BET-Isothermen deutliche Unterschiede beobachtet. CHT-CO3-4.0-10%Cr besitzt eine sehr enge Porenverteilung mit Poren nahezu ausschließlich im Bereich zwischen 25 und 60 Å. Dagegen zeigen die Proben CHT-CO3-2.0-10%Cr und CHT-CO3-3.0-10%Cr deutlich breitere Verteilungen mit Poren zwischen 25 und 150 Å.



**Abbildung 4.21.** Porenverteilung der aus den Hydrotalciten mit Eisen erhaltenen Mischoxide im Vergleich zum eisenhaltigen Hydrotalcit HT-CO3-3.0-10%Fe.



**Abbildung 4.22.** Porenverteilung der aus den Hydrotalciten mit Chrom erhaltenen Mischoxide.

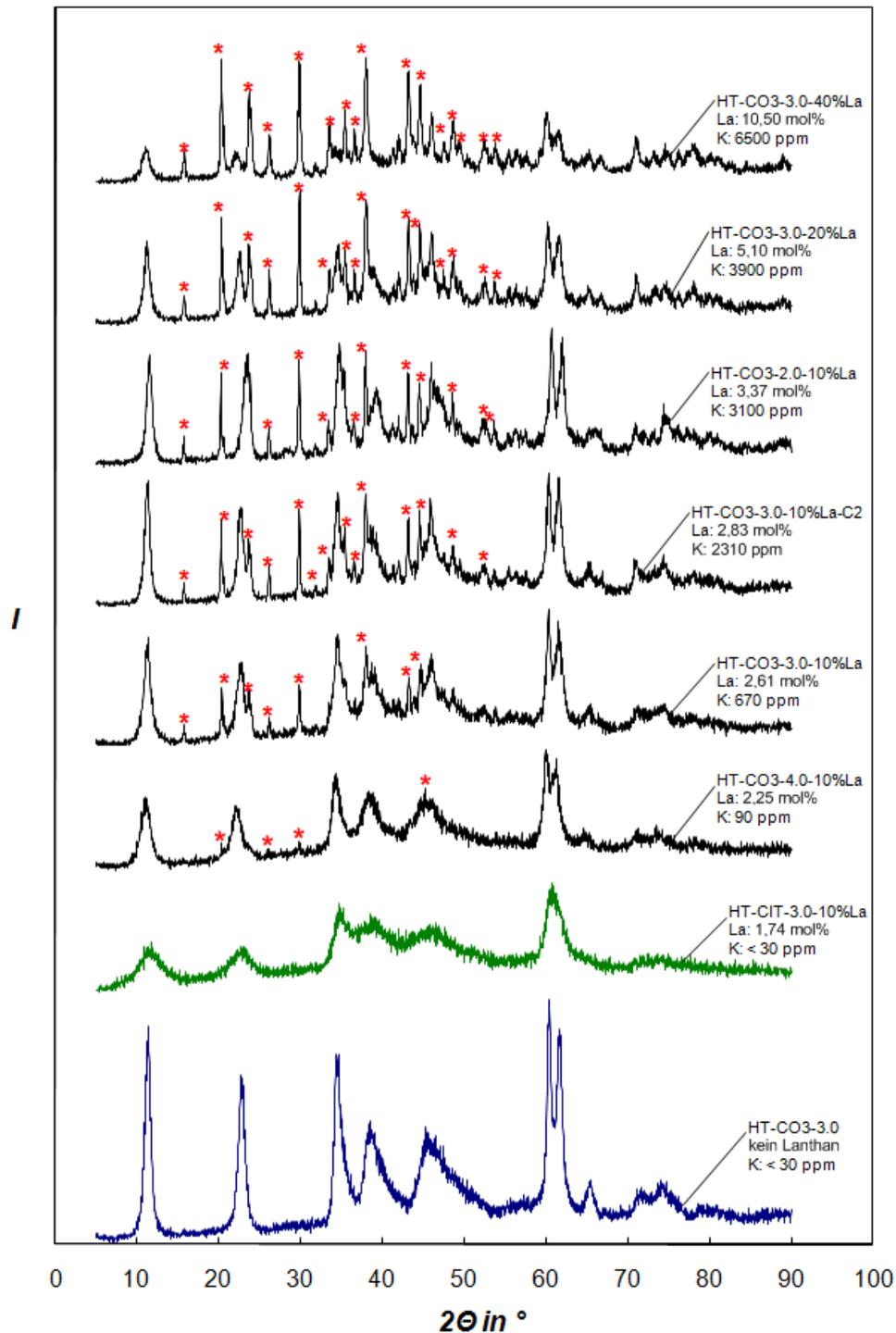
### 4.1.3 HYDROTALCITE UND MISCHOXIDE MIT SELTENERDELEMENTEN

Zur Untersuchung des Einflusses von Seltenerdelementen auf die Struktur und die Oberflächeneigenschaften von Hydrotalciten und den daraus erhaltenen Mischoxiden wurden Hydrotalcite mit Lanthan, Yttrium und Erbium mit molaren Verhältnissen von  $Mg/(Al + SE) = 2, 3$  und  $4$  synthetisiert ( $SE = La$  bzw.  $Y, ER$ ), bei denen 10 % der Aluminiumkationen bei der Synthese durch das entsprechende Seltenerdelement substituiert worden sind. Weiterhin wurden Hydrotalcite mit denselben Seltenerdelementen und einem molaren Verhältnis von  $Mg/(Al + SE) = 3$  synthetisiert, bei denen 20 % bzw. 40 % der Aluminiumkationen bei der Synthese durch das entsprechende Seltenerdelement substituiert worden sind. Alle Synthesen wurden mittels Co-Präzipitation der entsprechenden Nitratsalze gemäß der in Abschnitt 3.1.3 beschriebenen Methode durchgeführt, wobei die Metallverhältnisse über die Stoffmengen der verwendeten Nitratsalze eingestellt wurden. Als Vergleich wurde ein Hydrotalcit mit molarem Verhältnis von  $Mg/(Al + La) = 3$  hergestellt, der anstelle von Carbonat als Zwischenschichtanion Citrat aufweist. Die Synthese erfolgte hierbei analog der in Abschnitt 3.1.1.2 beschriebenen Methode.

#### 4.1.3.1 LANTHANHALTIGE HYDROTALCITE UND DARAUS ERHALTENE MISCHOXIDE

Die Pulverdiffraktogramme der lanthanhaltigen Hydrotalcite (Abbildung 4.23) zeigen neben den typischen Reflexen für eine Doppelschichtmetallhydroxid-Struktur bei  $2\theta = 11^\circ, 22-23^\circ, 34-35^\circ, 38-39^\circ, 45^\circ, 61^\circ, 62^\circ$  [14][30][31][127] weitere zusätzliche Reflexe, die gemäß den Ausführungen von Birjega et al. [138] und Attfield et al. [139] im Wesentlichen auf die Ausbildung einer  $La_2O_2CO_3$ - und einer  $La_2(CO_3)_2(OH)_2$ -Phase zurückgeführt werden können. Auffällig hierbei ist, dass die entsprechenden Reflexe mit steigendem Lanthangehalt in ihrer Intensität stark zunehmen. Während die Probe HT-CO3-4.0-10%La mit dem geringsten La-Gehalt lediglich Spuren der zusätzlichen Phasen aufweist, weist das Diffraktogramm des HT-CO3-3.0-40%La hauptsächlich Reflexe der Lanthanoxidcarbonat- und Lanthanhydroxycarbonat-Phasen auf. Eine Synthese von phasenreinen Hydrotalciten mit Lanthankationen ist demnach nur für sehr kleine Lanthangehalte möglich. Das Hydrotalcit mit Citrat anstelle von Carbonat als Zwischenschichtanion zeigt im Gegensatz zu den anderen lanthanhaltigen Hydrotalciten keine Reflexe einer Nebenphase. Dies deutet darauf hin, dass für die Ausbildung der Nebenphasen Carbonat erforderlich ist, was die Annahme der Anwesenheit von Lanthancarbonatphasen bestätigt. Bei den yttrium- und erbiumhaltigen Hydrotalciten konnte im Gegensatz dazu keine Ausbildung entsprechender Nebenphasen

beobachtet werden (Abschnitt 4.1.3.2), was möglicherweise auf die geringere Elektronegativität von 1,22 und 1,24 im Vergleich zu 1,1 beim Lanthan (Werte nach Pauling gemäß Referenz [140]) zurückgeführt werden kann.



**Abbildung 4.23.** Pulverdiffraktogramme der Hydroxycarbonate mit Lanthankationen im Vergleich zu dem lanthanfreien Hydroxycarbonat HT-CO3-3.0. Reflexe, welche nicht der Hydroxycarbonatphase zugeordnet werden können, sind mit \* markiert.

Weiterhin wurde eine Zunahme des Kaliumgehaltes in den Hydrotalciten mit dem Lanthangehalt und somit mit Zunahme der Intensität der Nebenphasen im Diffraktogramm beobachtet (Tabelle 4.5 und Abbildung 4.24). Dies deutet auf eine simultane Einlagerung von Kalium und Lanthan hin. Zudem weisen alle lanthanhaltige Hydrotalcite mit den entsprechenden Nebenphasen hohe Kaliumgehalte > 650 ppm auf, während der Kaliumgehalt beim HT-CIT-3.0-10%La, bei dem keine Nebenphasen im Diffraktogramm beobachtet werden konnten, bei < 30 ppm liegt. Dies bestätigt eine Einlagerung des Kaliums in die entsprechenden Nebenphasen.

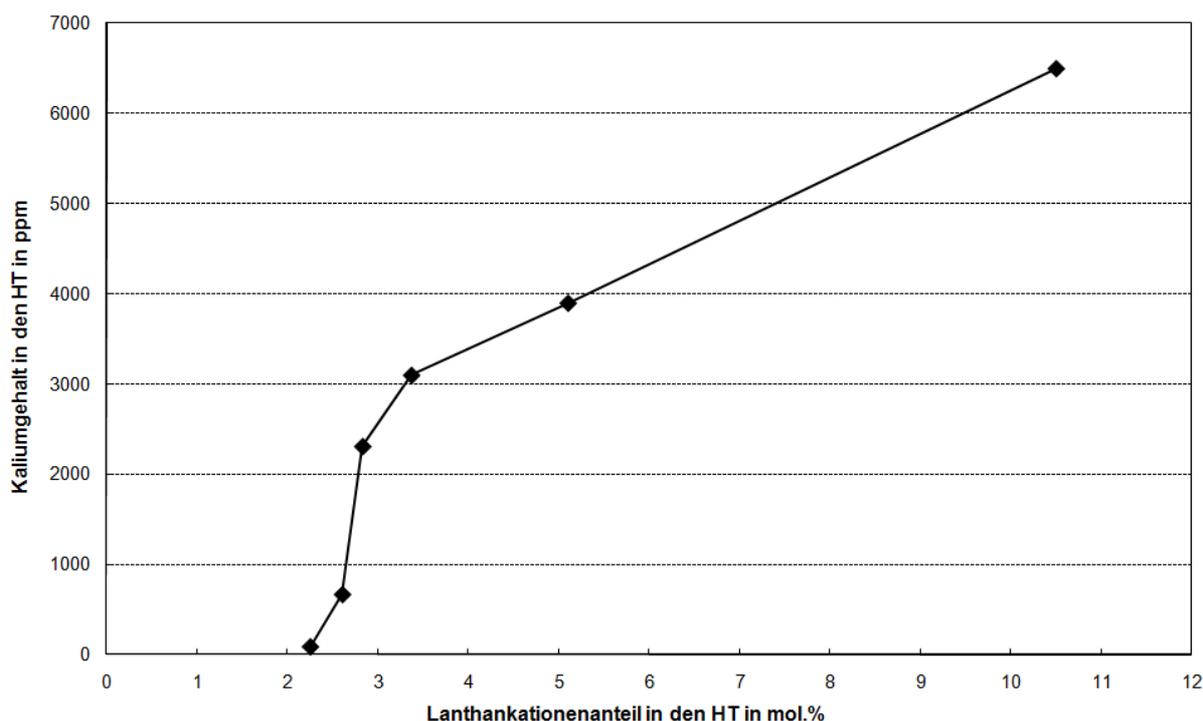
**Tabelle 4.5.** Mittels Elementaranalyse bestimmte Zusammensetzung der lanthanhaltigen Hydrotalcite im Vergleich zu den Verhältnissen der bei der Synthese eingesetzten Nitratsalze.

Bezeichnung	Verhältnisse der Nitratsalze		Zusammensetzung gemäß Elementaranalyse			
	Mg/(Al+La) in mol/mol	Al/La in mol/mol	Mg/(Al+La) in mol/mol	Al/La in mol/mol	$\frac{\text{La}}{\text{(Mg+Al+La)}}$ in mol %	K-Gehalt in ppm w
HT-CO3-2.0-10%La	2	9	1,9	9,1	3,37	3100
HT-CO3-3.0-10%La	3	9	2,9	8,9	2,61	670
HT-CO3-4.0-10%La	4	9	3,8	8,3	2,25	90
HT-CO3-3.0-20%La	3	4	2,9	4,1	5,10	3900
HT-CO3-3.0-40%La	3	1,5	2,8	1,5	10,50	6500
HT-CO3-3.0-10%La-C2	3	9	2,9	8,0	2,83	2310
HT-CIT-3.0-10%La	3	9	2,7	14,4	1,74	< 30

Attfield et al. [139] beschreiben eine Verbindung mit der Summenformel  $\text{Li-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , deren Pulverdiffraktogramm eine deutliche Ähnlichkeit zu den Reflexen der  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ - und einer  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ -Nebenphasen aufweist. Die Einlagerung des Kaliums könnte demnach auf Bildung einer analogen Kaliumverbindung zurückgeführt werden. Bei dem HT-CIT-3.0-10%La liegt das mittels Elementaranalyse bestimmte molare Al/La-Verhältnis mit 14,4 deutlich oberhalb der entsprechenden carbonathaltigen Hydrotalcite HT-CO3-3.0-10%La und HT-CO3-3.0-10%La-C2, die ein molares Al/La-Verhältnis von 8,9 bzw. 8,0 aufweisen. Somit scheint sich bei den Hydrotalciten mit Carbonat-Zwischenschichtanionen ein Großteil des Lanthan in den  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ - und  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ -Nebenphasen zu befinden. Allerdings belegen diese Verhältnisse auch, dass sich mehr als die Hälfte des Lanthans in den Hydrotalciten mit Carbonat-Zwischenschichtanionen in den Brucitschichten befinden muss. Insgesamt stimmen die mittels Elementaranalyse bestimmten Kationenverhältnisse gut mit den bei der Synthese verwendeten Stoffmengen der entsprechenden Nitratsalze überein. Die Abweichung im Al/La-Verhältnis des HT-CIT-3.0-10%La liegt wie bereits ausgeführt vermutlich an einer maximalen Inkorporation von Lanthan in die Brucitschichten, welche auch bei höheren Lanthangehalten bei der Synthese nicht überschritten werden kann. Somit

liegt auch die Vermutung nahe, dass sich mit zunehmendem Lanthangehalt sich das Verhältnis zwischen Lanthan in den Brucitschichten zum Lanthan in den Nebenphasen erhöht. Diese Vermutung kann durch die Zunahme der Intensität der  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ - und  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ -Reflexe in den Pulverdiffraktogrammen ausgehend vom HT-CO3-3.0-10%La über HT-CO3-3.0-20%La zum HT-CO3-3.0-40%La (Abbildung 4.23) bestätigt werden.

Weiterhin scheint auch die Zutropfgeschwindigkeit bei der Synthese der lanthanhaltigen Hydrotalcite einen Einfluss auf die Inkorporation von Lanthan und Kalium zu besitzen. So weist HT-CO3-3.0-10%La-C2, bei dem eine höhere Zutropfgeschwindigkeit von  $9 \text{ cm}^3/\text{min}$  eingestellt wurde, einen mit 2310 ppm deutlich höheren Kaliumgehalt auf als HT-CO3-3.0-10%La mit 670 ppm, bei dem die Zutropfgeschwindigkeit  $13 \text{ cm}^3/\text{min}$  betrug. Dies korreliert mit einer höheren Intensität der  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ - und  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ -Reflexe im Diffraktogramm des HT-CO3-3.0-10%La-C2 (Abbildung 4.23). Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass das Kalium hauptsächlich in den Nebenphasen eingelagert wird.



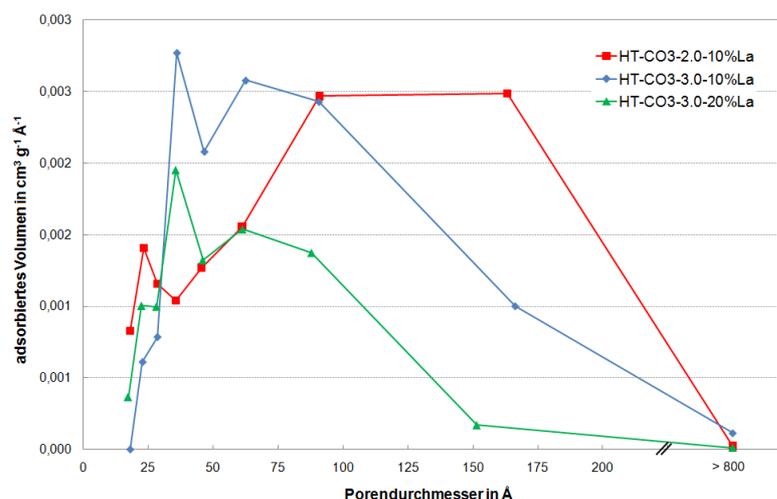
**Abbildung 4.24.** Kaliumgehalt in den HT in Abhängigkeit des Anteils an Lanthan am Gesamtkationengehalt.

Tabelle 4.6 zeigt die mittels Stickstoffadsorption nach der BET-Methode (Abschnitt 3.4.4) bestimmten Oberflächen und Porenvolumina ausgewählter lanthanhaltiger Hydrotalcite im Vergleich zum lanthanfreien HT-CO3-2.85 (vgl. Abschnitt 4.1.1.2 Tabelle 4.2). Die Proben HT-CO3-2.0-10%La und HT-CO3-3.0-10%La besitzen nahezu identische Oberflächen und

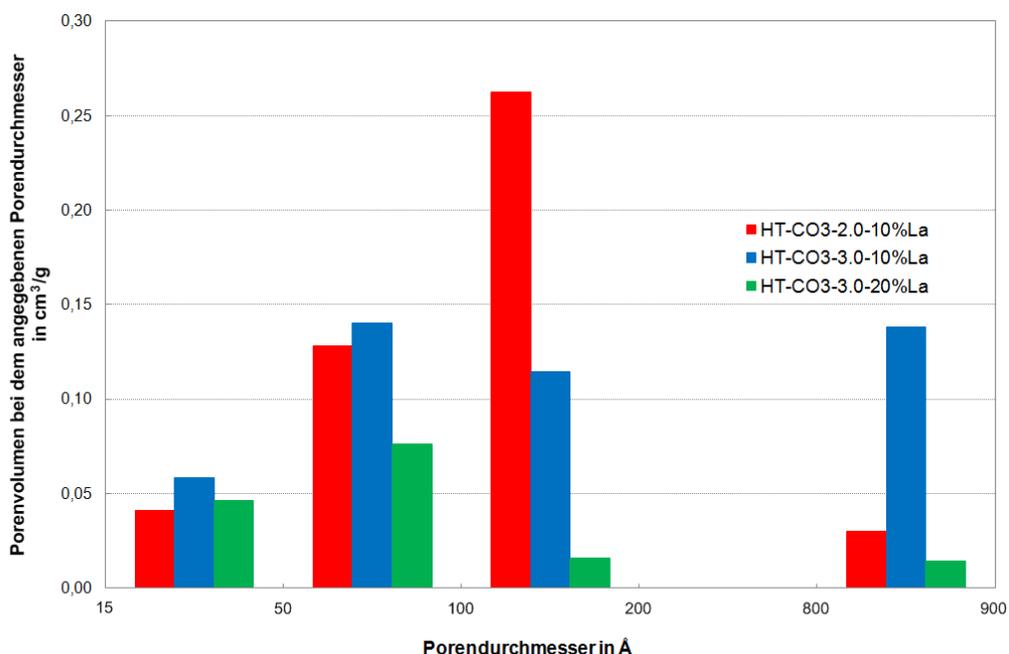
Porenvolumina, welche in etwa mit denen des lanthanfreien Hydrotalcits übereinstimmen, wobei das Porenvolumen etwas höher ausfällt. Im Gegensatz dazu weist die Probe HT-CO3-3.0-20%La im Vergleich eine um den Faktor zwei geringere Oberfläche und ein drastisch reduziertes Porenvolumen auf, was vermutlich auf den höheren Lanthangehalt und somit höheren Anteil an  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ - und  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ -Nebenphasen zurückzuführen ist. Das deutlich geringere Porenvolumen des HT-CO3-3.0-20%La liegt hauptsächlich daran, dass nur weniger Poren mit einer Größe oberhalb von 100 Å vorhanden sind (Abbildung 4.25). Im Gegensatz dazu besitzen die beiden anderen lanthanhaltigen Hydrotalcite deutlich breitere Porenverteilungen mit einem Maximum bei etwa 100 Å. Dennoch gibt es auch zwischen diesen beiden Materialien Unterschiede. Während beim HT-CO3-2.0-10%La Poren zwischen 100 und 200 Å den Großteil des Porenvolumens ausmachen, tragen beim HT-CO3-3.0-10%La Poren > 800 Å zu etwa 30% des Porenvolumens bei (Abbildung 4.26). Beim HT-CO3-3.0-20%La hingegen entfällt 80% des Porenvolumens auf Poren < 100 Å. Mit Porengrößen im Wesentlichen im Bereich zwischen 20 und 170 Å weisen HT-CO3-2.0-10%La und HT-CO3-3.0-10%La eine ähnliche Porenverteilung auf wie das lanthanfreie Hydrotalcit HT-CO3-2.85 (vgl. Abschnitt 4.1.1.2 Abbildung 4.11).

**Tabelle 4.6.** Spezifische Oberflächen und Porenvolumina ausgewählter lanthanhaltiger Hydrotalcite im Vergleich zum lanthanfreien HT-CO3-2.85.

Bezeichnung	spezifische Oberfläche in $\text{m}^2/\text{g}$	spezifisches Porenvolumen in $\text{cm}^3/\text{g}$
HT-CO3-2.0-10%La	133	0,44
HT-CO3-3.0-10%La	120	0,43
HT-CO3-3.0-20%La	61	0,13
vgl. HT-CO3-2.85	118	0,35

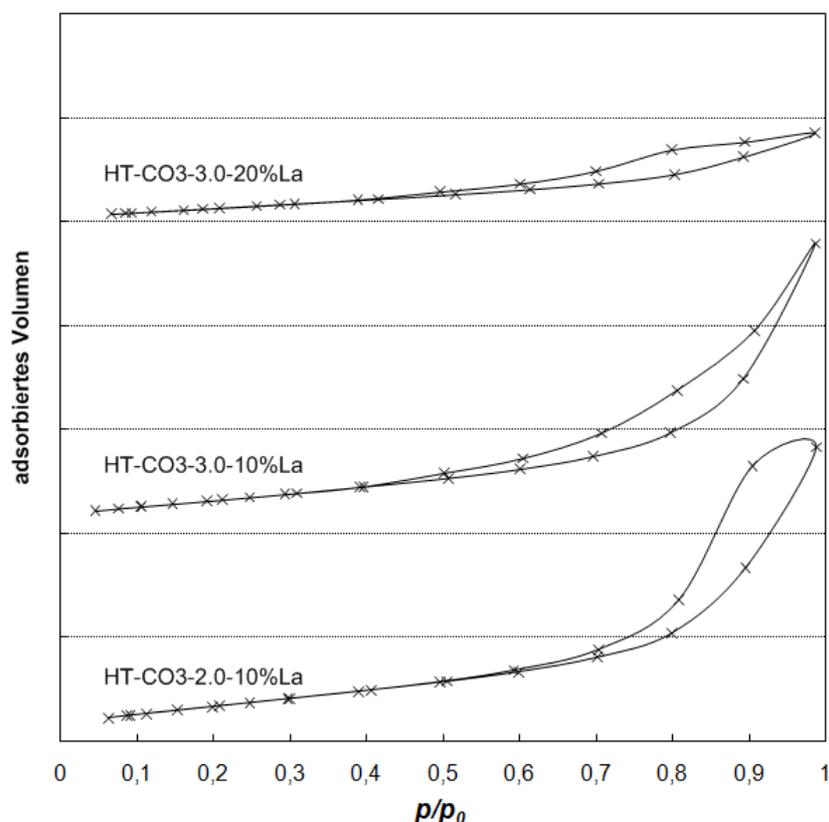


**Abbildung 4.25.** Porenverteilung ausgewählter lanthanhaltiger Hydrotalcite.



**Abbildung 4.26.** Anteil verschiedener Porengrößenbereiche am Gesamtporenvolumen lanthanhaltiger Hydrotalcite.

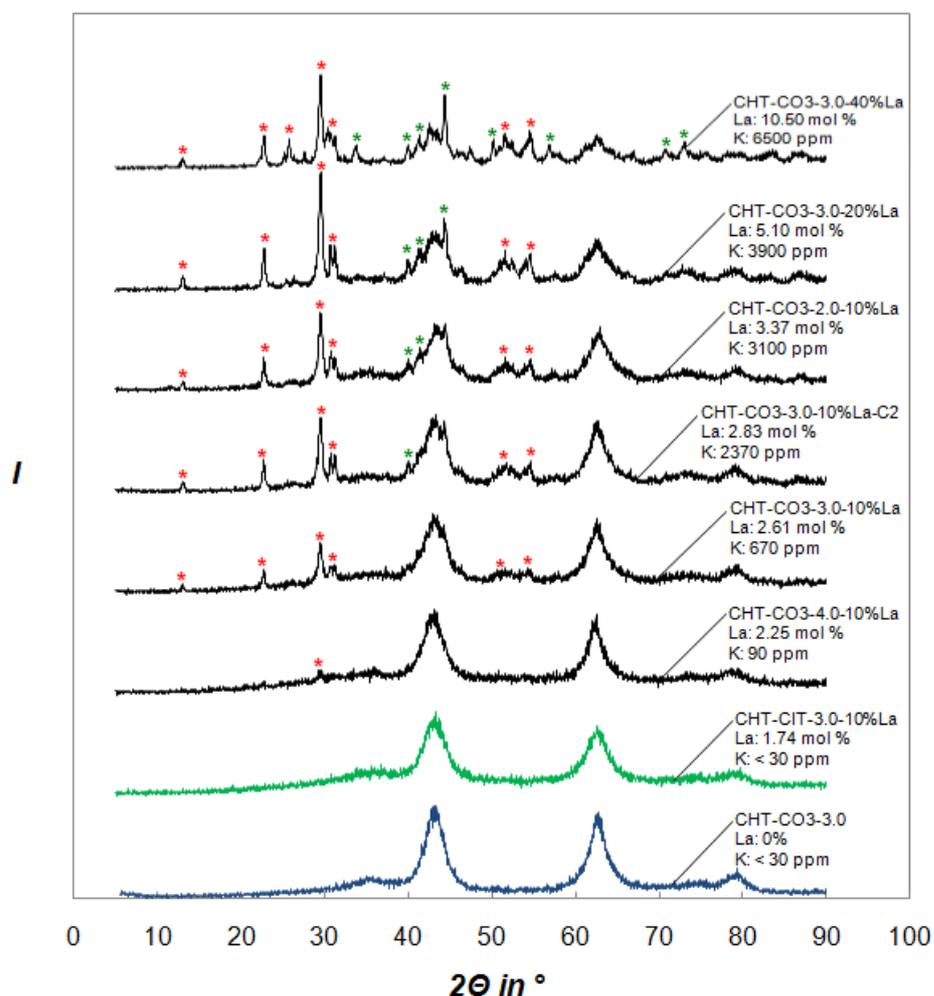
Abbildung 4.27 zeigt die BET-Isothermen ausgewählter lanthanhaltiger Hydrotalcite. Alle Isothermen können nach der IUPAC Klassifizierung als *Typ IV* eingestuft werden, was charakteristisch ist für mesoporöse Adsorbentien [129]. Allerdings weisen die Materialien ein sehr unterschiedliches Hystereseverhalten auf. So wurde beim HT-CO3-2.0-10%La eine *Typ H2 Hysterese* beobachtet, was nach Thommes auf eine komplexe Porenstruktur hindeutet [131] und die am häufigsten erhaltene Hystereseform bei den Mischoxiden ohne Heteroatomen (Abbildung 4.7) und eisenhaltigen Mischoxiden (Abbildung 4.20) war. HT-CO3-3.0-10%La zeigt hingegen eine *Typ H3 Hysterese* [129][131], was charakteristisch ist für Aggregate plättchenförmiger Partikel, die Schlitzporen bilden [131]. Ebenso wie die lanthanfreien Mischoxide CHT-CO3-1.5 und CHT-CO3-2.0 (vgl. Abbildung 4.7), die ebenso eine *Typ H3 Hysterese* aufwiesen, besitzt HT-CO3-3.0-10%La ein hohes Porenvolumen im Bereich von Porengrößen  $> 800 \text{ \AA}$ . HT-CO3-3.0-20%La zeigt wie zuvor die Mischoxide CHT-CO3-4.0-10%Cr und CHT-CO3-4.0-10%Fe (Abschnitt 4.1.2) eine *Typ H4 Hysterese* [129], welche typisch ist für komplexe Materialien mit sowohl mikroporösem als auch mesoporösem Volumen [131]. Tatsächlich lässt sich das Porenvolumen des HT-CO3-3.0-20%La überwiegend auf Mikroporen- und kleine Mesoporen unterhalb von  $50 \text{ \AA}$ , welche an den Größenbereich typischer Mikroporen angrenzen, und klassischer Mesoporen im Größenbereich von 50 bis  $100 \text{ \AA}$  zurückführen (Abbildung 4.26).



**Abbildung 4.27.** Stickstoffadsorptions-Isothermen lanthanhaltiger Hydrotalcite.

Die Diffraktogramme der bei  $T = 500\text{ °C}$  kalzinierten lanthanhaltigen Hydrotalcite (Abbildung 4.28) zeigen die typischen intensiven Reflexe einer MgO Periklasstruktur bei  $2\theta = 43^\circ, 62^\circ$  [61][128] und belegen somit den Übergang in die entsprechenden Mischoxide. Darüber hinaus besitzen alle Mischoxide einen zusätzlichen Reflex bei  $2\theta \approx 78^\circ$ , welcher ebenfalls für alle Mischoxide ohne Heteroatome (Abschnitt 4.1.1, Abbildung 4.3) und alle Mischoxide mit Übergangsmetallen (Abschnitt 4.1.2, Abbildung 4.19) beobachtet wurde und somit für die in dieser Arbeit besprochenen Mischoxide charakteristisch zu sein scheint. Weiterhin weisen die Mischoxide mit zunehmenden Lanthan- und Kaliumgehalten in den Hydrotalcit-Präkursoren Reflexe der  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -Phase bei  $2\theta \approx 12^\circ, 22^\circ, 29^\circ, 31^\circ, 51^\circ, 54^\circ$  auf [138], welche denen in den Hydrotalcit-Präkursoren entsprechen. Die  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -Phase scheint demnach sehr temperaturstabil zu sein. Weiterhin konnten mit zunehmendem Lanthan- und Kaliumgehalt zusätzliche Reflexe, welche in den Diffraktogrammen mit \* gekennzeichnet sind, beobachtet werden, während die Intensität der Mischoxid-Reflexe bei  $2\theta = 43^\circ, 62^\circ$  abnimmt. Das Mischoxid mit dem höchsten Lanthananteil CHT-CO3-3.0-40%La zeigt bei  $2\theta = 43^\circ, 62^\circ$  nur noch Reflexe geringer Intensität, welche bei  $2\theta = 43^\circ$  sehr stark von zusätzlichen Reflexen überlagert werden. Diese Phase unterscheidet sich demnach

stark von der eigentlichen Mischoxid-Phase, welche für lanthanfreie Mischoxide erhalten wurde (vgl. Abbildung 4.3) und es ist fraglich, ob dieses Material noch als Mischoxid angesehen werden kann. Das carbonatfreie CHT-CIT-3.0-10%La und das Mischoxid mit dem geringsten Lanthangehalt CHT-CO3-4.0-10%La zeigen hingegen wie auch die entsprechenden Hydrotalcit-Präkursoren zuvor (Abbildung 4.23) keine bzw. marginal kleine Reflexe einer  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -Phase.



**Abbildung 4.28.** Pulverdiffraktogramme der Mischoxide mit Lanthankationen im Vergleich zu dem lanthanfreien Mischoxid CHT-CO3-3.0. Reflexe, die gemäß [138] einer  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -Phase zugeordnet werden können sind mit \* markiert. Reflexe, die auf keine spezielle Phase zurückgeführt werden konnten, sind mit \* gekennzeichnet. Die angegebenen La- und K-Gehalte beziehen sich auf die Hydrotalcit-Präkursoren.

Tabelle 4.7 zeigt die Oberflächeneigenschaften der lanthanhaltigen Mischoxide. Alle Mischoxide besitzen Oberflächen, die in demselben Größenbereich liegen, wobei diese mit dem Lanthangehalt und der Intensität der  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -Reflexe im Diffraktogramm (Abbildung 4.28) in der Reihenfolge CHT-CO3-3.0-10%La > CHT-CO3-3.0-20%La > CHT-CO3-3.0-40%La abnehmen. Die größte Oberfläche weist CHT-CO3-4.0-10%La auf, das im Gegensatz

zu allen anderen lanthanhaltigen Mischoxiden keine ausgeprägte  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -Phase aufweist. Somit scheint die Ausbildung der  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -Phase einen negativen Einfluss auf die Oberfläche der resultierenden Materialien zu besitzen. Insgesamt liegen die spezifischen Oberflächen der lanthanhaltigen Mischoxide mit 216 bis 334  $\text{m}^2/\text{g}$  etwas unterhalb derjenigen, die für reine Magnesium-Aluminium-Mischoxide (bei 278 bis 357  $\text{m}^2/\text{g}$ ; Tabelle 4.1) erhalten wurden. Lediglich CHT-CO3-4.0-10%La weist im Vergleich mit dem lanthanfreien Mischoxid mit demselben molaren  $\text{Mg}/\text{M}^{3+}$ -Verhältnis eine um 10 % höhere spezifische Oberfläche auf. Somit scheint die Inkorporation von Lanthan in die Brucitschichten zu einer leichten Erhöhung der Oberfläche der resultierenden Mischoxide, die Ausbildung der Nebenphasen aber zu einer Verringerung der Oberfläche zu führen.

Weiterhin nimmt auch das Porenvolumen mit dem Lanthangehalt in der Reihenfolge CHT-CO3-3.0-10%La > CHT-CO3-3.0-20%La > CHT-CO3-3.0-40%La deutlich ab, was vermutlich ebenfalls auf die vermehrte Ausbildung der  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -Phase zurückzuführen ist. Ein ähnlicher Trend ist auch für CHT-CO3-3.0-10%La-C2 im Vergleich zum CHT-CO3-3.0-10%La zu beobachten. Aufgrund der langsameren Zutropfgeschwindigkeit bei der Synthese des HT-CO3-10%La-C2 Präkursors von 9  $\text{cm}^3/\text{min}$  im Vergleich zu 13  $\text{cm}^3/\text{min}$  beim HT-CO3-3.0-10%La Präkursor erfolgte vermutlich eine höhere Lanthaninkorporation in die Nebenphasen, was letztendlich zum deutlich verringerten Porenvolumen beim CHT-CO3-3.0-10%La-C2 durch den höheren Anteil an der  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -Phase führte.

**Tabelle 4.7.** Oberflächeneigenschaften der aus den lanthanhaltigen Hydrotalciten erhaltenen Mischoxide.

Bezeichnung	spezifische Oberfläche in $\text{m}^2/\text{g}$	spezifisches Porenvolumen in $\text{cm}^3/\text{g}$	durchschnittlicher Porendurchmesser in $\text{Å}$
CHT-CO3-2.0-10%La	301	0,85	113
CHT-CO3-3.0-10%La	265	0,73	110
CHT-CO3-3.0-10%La-C2	262	0,54	82
CHT-CO3-3.0-20%La	245	0,43	70
CHT-CO3-3.0-40%La	216	0,37	69
CHT-CO3-4.0-10%La	334	1,46	175

Sofern diese Nebenphase wie beim CHT-CO3-4.0-10%La allerdings nicht auftritt, bewirkt ein Einbau der Lanthankationen eine erhebliche Vergrößerung des spezifischen Porenvolumens. So liegt dieses beim CHT-CO3-4.0-10%La mit 1,46  $\text{cm}^3/\text{g}$  doppelt so hoch wie beim CHT-CO3-4.0 (0,71  $\text{cm}^3/\text{g}$ , Tabelle 4.1), was hauptsächlich auf die Anwesenheit von Makroporen > 800  $\text{Å}$  zurückzuführen ist (Abbildung 4.29 und Abbildung 4.30). Diese Makroporen bilden beim CHT-CO3-4.0-10%La etwa 40 % des Gesamtporenvolumens, während beim CHT-CO3-4.0-10% Makroporen weniger als 5 % des Gesamtporenvolumens ausmachen (vgl. Abbildung 4.8). Insgesamt wurden für alle lanthanhaltigen Mischoxide

deutlich höhere spezifische Oberflächen und Porenvolumina erzielt als bisher in der Literatur beschrieben. So beobachteten Bîrjega et al. [138] Oberflächen von  $140 \text{ m}^2/\text{g}$  und ein Porenvolumen von  $0,22 \text{ cm}^3/\text{g}$  bei kalzinierten Hydrotalciten, welche ebenfalls mittels Co-Präzipitation hergestellt worden sind. Die in der Literatur beschriebene Herstellungsmethode der HT-Präkursoren und auch die Kalzinierung weist aber signifikante Unterschiede zu der in den Abschnitten 3.1.3 und 3.3.1 beschriebenen Methoden auf. Weiterhin erzielten auch Cheng et al. [141] lediglich Oberflächen von  $114 \text{ m}^2/\text{g}$  und ein Porenvolumen von  $0,35 \text{ m}^3/\text{g}$  bei Ni/Mg/Al/La-Mischoxiden, wobei die finale Kalzinierung allerdings bei  $T = 800 \text{ °C}$  erfolgte. Die in den Abschnitten 3.1.3 und 3.3.1 beschriebenen Methoden eignen sich demnach sehr gut zur Herstellung lanthanhaltiger Mischoxide mit hohen bis sehr hohen Oberflächen und Porenvolumina.

Die Porenverteilungen der Mischoxide, bei denen 10 % der Aluminiumkationen bei der Synthese der Hydrotalcit-Präkursoren durch Lanthan substituiert worden sind entsprechen mit Porengrößen zwischen 15 und  $170 \text{ Å}$  in etwa denen der lanthanfreien Hydrotalcite (vgl. Abbildung 4.5 und Abbildung 4.6.). Lediglich CHT-CO3-4.0-10%La besitzt darüber hinaus wie bereits ausgeführt eine große Anzahl an Makroporen  $> 800 \text{ Å}$  (Abbildung 4.29 und Abbildung 4.30).

Die Porenverteilung der Mischoxide mit hohen Lanthangehalten in den HT-Präkursoren (CHT-CO3-3.0-20%La und CHT-CO3-3.0-40%La) unterscheiden sich dagegen deutlich von denen der übrigen CHT-La. Beide weisen hauptsächlich Poren im Bereich  $< 100 \text{ Å}$  auf, wobei das Maximum bei etwa  $40 \text{ Å}$  liegt. Das geringere Porenvolumen dieser Mischoxide ist demnach hauptsächlich auf eine wesentlich geringere Anzahl an Poren mit einer Porengröße  $> 70 \text{ Å}$  zurückzuführen. Dies könnte an einer möglichen Blockierung dieser Poren durch die hohen Anteile an der  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -Phase bzw. weiterer Nebenphasen liegen.

Abbildung 4.31 zeigt die BET-Isothermen der lanthanhaltigen Mischoxide. Alle Mischoxide weisen eine Isotherme auf, die dem *Typ IV* nach der IUPAC Klassifizierung entspricht [129], unterscheiden sich aber nach der Art der Hysterese. CHT-CO3-2.0-10%La und CHT-CO3-3.0-10%La-C2 besitzen eine *Typ H2 Hysterese*, während die Hysterese der Proben CHT-CO3-3.0-10%La und CHT-CO3-4.0-10%La dem *Typ H3* zugeordnet werden können [129][131]. Die nicht auftretende Adsorptionslimitierung und der sehr steile Anstieg der Isotherme des CHT-CO3-4.0-10%La bei sehr hohen relativen Drücken ist vermutlich die Ursache für das im Vergleich zu allen anderen lanthanhaltigen Mischoxiden wesentlich höhere Porenvolumen. Wie auch bei der Porenverteilung weisen die Mischoxide mit hohen

Lanthangehalten (CHT-CO3-3.0-20%La und CHT-CO3-3.0-40%La) auch bei den BET-Isothermen deutlich Unterschiede zu den übrigen Hydrotalciten auf und besitzen eine *Typ H4 Hysterese* [129]. Das niedrige Porenvolumen dieser Materialien korreliert zudem mit dem geringen Anstieg der Isothermen bei hohen relativen Drücken. Insgesamt weisen die Proben CHT-CO3-2.0-10%La, CHT-CO3-3.0-10%La und CHT-CO3-3.0-20%La nahezu identische Isothermen auf wie ihre Hydrotalcit-Präkursoren (vgl. Abbildung 4.27), was wie auch der Vergleich der Porenverteilungen (Abbildung 4.25 und Abbildung 4.29) darauf hindeutet, dass sich die Oberflächenstruktur durch die Kalzinierung nicht signifikant verändert. Die Erhöhung der Oberfläche und des Porenvolumens ist vielmehr auf eine Erhöhung der Anzahl der Poren zurückzuführen. Ähnliche Phänomene wurden zudem auch bei yttrium- und erbiumhaltigen Hydrotalciten beobachtet (vgl. Abbildung 4.39 und Abbildung 4.43).

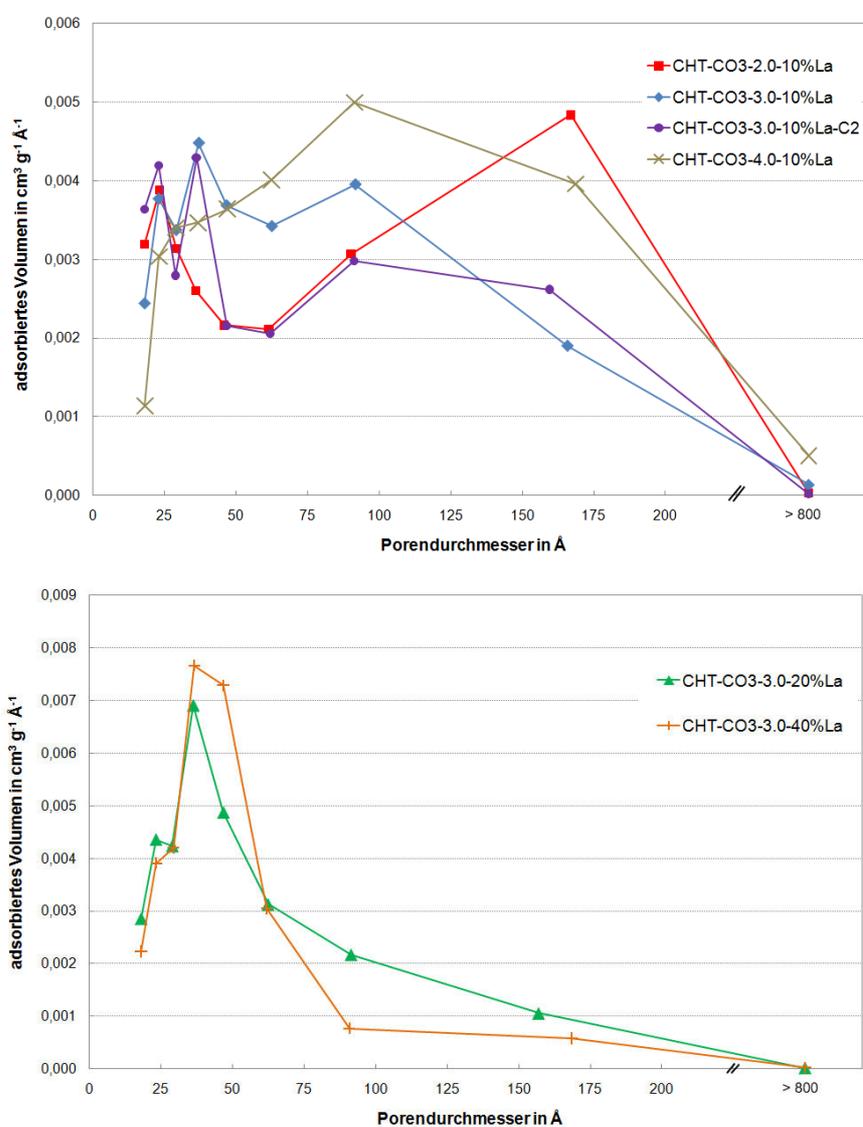
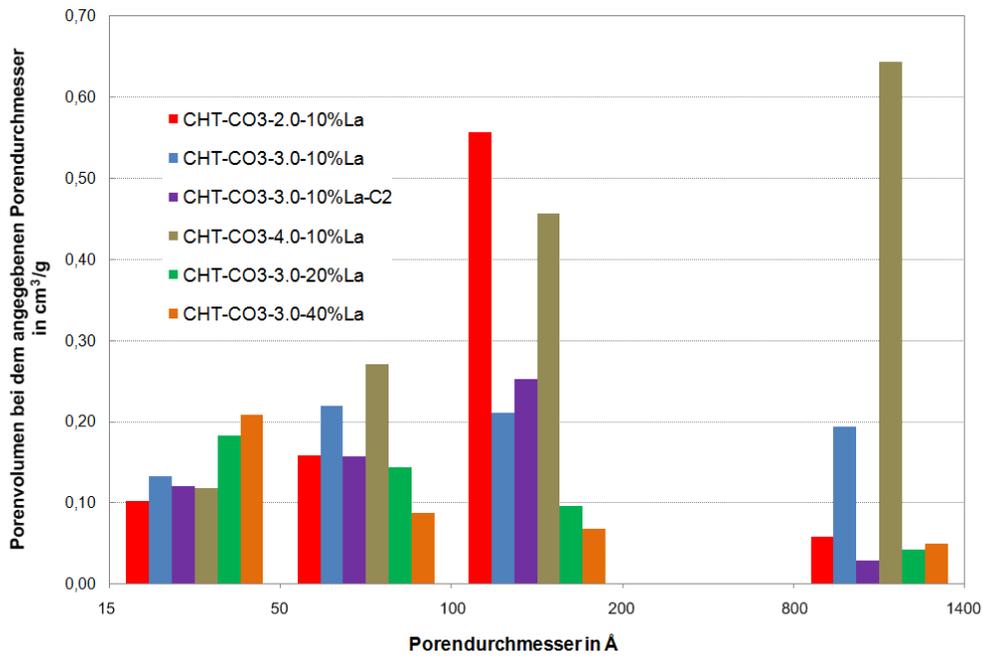
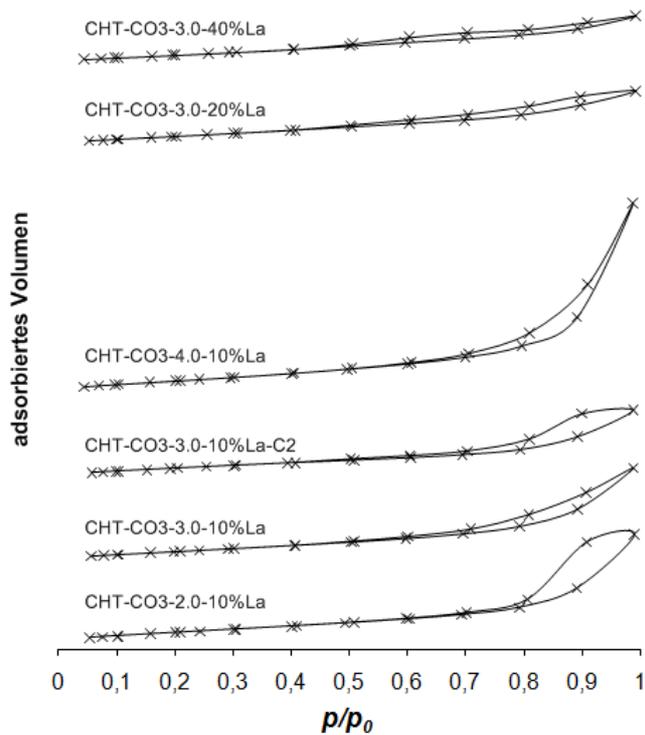


Abbildung 4.29. Porenverteilung der lanthanhaltigen Mischoxide.



**Abbildung 4.30.** Anteil verschiedener Porengrößenbereiche am Gesamtporenvolumen der lanthanhaltigen Mischoxide.



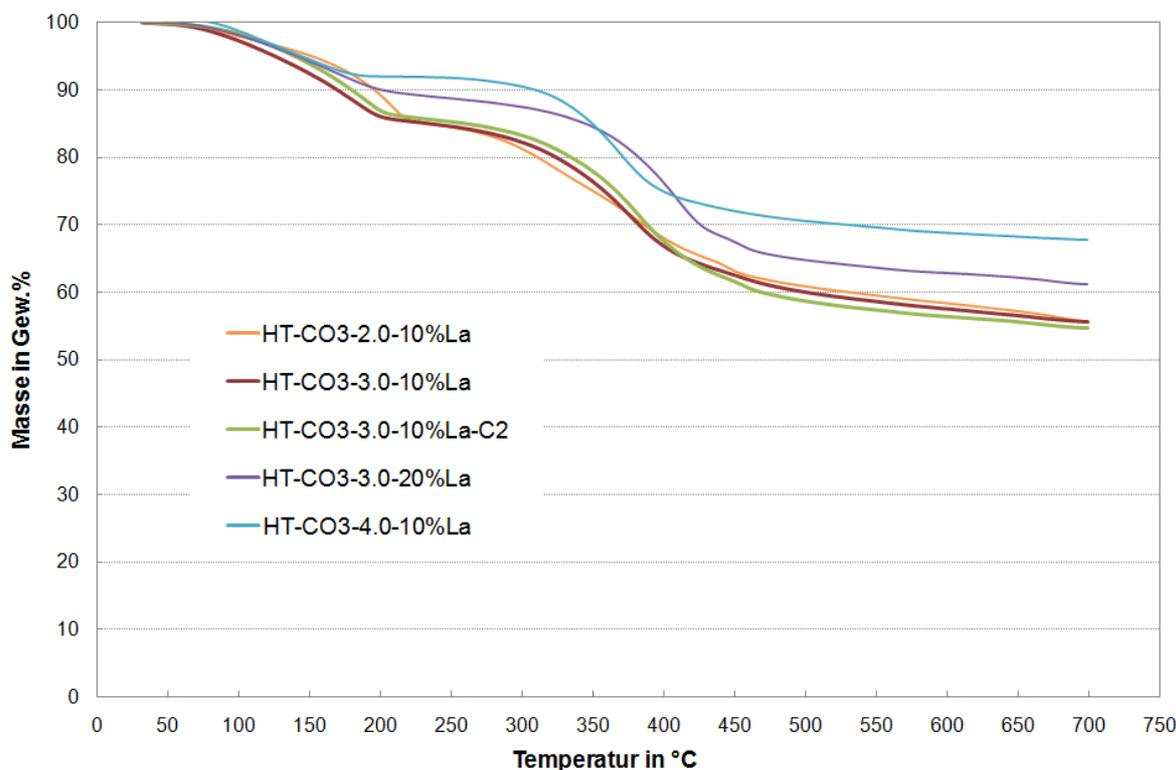
**Abbildung 4.31.** Stickstoffadsorptions-Isothermen der lanthanhaltigen Mischoxide.

Zur genaueren Untersuchung der Umwandlung der lanthanhaltigen Hydrotalcite in die entsprechenden Mischoxide wurden gekoppelte Thermogravimetrie/DSC-Messungen durchgeführt bei denen zudem die Wasser- und Kohlenstoffdioxidentwicklung mittels Massenspektrometrie verfolgt werden konnte (Abbildung 4.32 bis Abbildung 4.35).

Die allgemeinen Charakteristika der thermischen Umwandlung von Hydrotalciten in die entsprechenden Mischoxide wurden bereits in Abschnitt 4.1.1.1 und 4.1.1.2 detailliert behandelt. Daher soll an dieser Stelle lediglich auf die speziellen Phänomene bei lanthanhaltigen Mischoxiden eingegangen werden.

Wie bei den lanthanfreien Hydrotalciten (vgl. Abbildung 4.4) verläuft der Massenverlust der lanthanhaltigen Hydrotalcite in zwei Stufen (Abbildung 4.32) analog den beiden endothermen Peaks in den entsprechenden DSC-Messungen (Abbildung 4.33). Gemäß den Ausführungen von Rey et al. [55] kann der erste Masseverlust unterhalb von  $T = 200\text{ °C}$  auf eine Dehydratisierung des Zwischenschichtwassers gefolgt von einer partiellen Dehydroxylierung benachbarter Hydroxygruppen derselben Schicht zurückgeführt werden. Wie bei den lanthanfreien Hydrotalciten treten deutliche Schultern beim  $\text{H}_2\text{O}$ -Signal unterhalb von  $T = 220\text{ °C}$  auf (Abbildung 4.34), welche auch in den entsprechenden DSC-Signalen beobachtet werden konnten. Somit kann die Annahme, dass unterhalb von  $T = 220\text{ °C}$  zwei sich überlagernde Prozesse zu der Wasserentwicklung beitragen, bestätigt werden. Die Maxima der Wasserentwicklung verschieben sich dabei wie bei den lanthanfreien Hydrotalciten (vgl. Abbildung 4.4) mit sinkendem molarem  $\text{Mg}/\text{M}^{3+}$ -Verhältnis zu höheren Temperaturen (Abbildung 4.34), so dass die Lanthankationen keinen Einfluss auf die Dehydratisierung und Dehydroxylierung unterhalb von  $T = 250\text{ °C}$  zeigen. Die Wasserentwicklung zwischen  $350\text{ °C}$  und  $450\text{ °C}$  zeigt ebenfalls denselben Trend wie bei den lanthanfreien Hydrotalciten. So nimmt die Intensität des entsprechenden Peaks mit dem molarem  $\text{Mg}/\text{M}^{3+}$ -Verhältnis zu. Da dieser Peak der fortschreitenden Dehydroxylierung der Brucitschichten zugeschrieben werden kann [55], scheinen die Lanthankationen in den Brucitschichten keinen wesentlichen Einfluss auf die Dehydroxylierungsprozesse im Allgemeinen zu besitzen. Weiterhin zeigt auch die Probe HT-CO3-2.0-10%La wie auch HT-CO3-2.0-10% einen Doppelpeak in der Wasserentwicklung bei  $T = 300 - 400\text{ °C}$ . Da dieser Doppelpeak auch bei yttrium- und erbiumhaltigen Hydrotalciten mit demselben molarem  $\text{Mg}/\text{M}^{3+}$ -Verhältnis beobachtet werden konnte (Abbildung 4.45 und Abbildung 4.46), scheint dieser für Hydrotalcite mit molaren Verhältnissen von  $\text{Mg}/\text{M}^{3+} \approx 2$  charakteristisch zu sein. Darüber hinaus konnte beim HT-CO3-4.0-10%La wie beim HT-CO3-4.0 bei  $T = 80 - 150\text{ °C}$  ebenfalls entweichendes  $\text{CO}_2$  detektiert werden, so dass sehr hohe molare

Mg/M<sup>3+</sup>-Verhältnisse unabhängig von der Art der Kationen zu einer gewissen Menge an sehr schwach gebundenen Carbonatspezies zu führen scheinen. Ähnliche Peaks wurden zudem auch bei yttrium- und erbiumhaltigen Hydrotalciten beobachtet (Abbildung 4.47 und Abbildung 4.48)



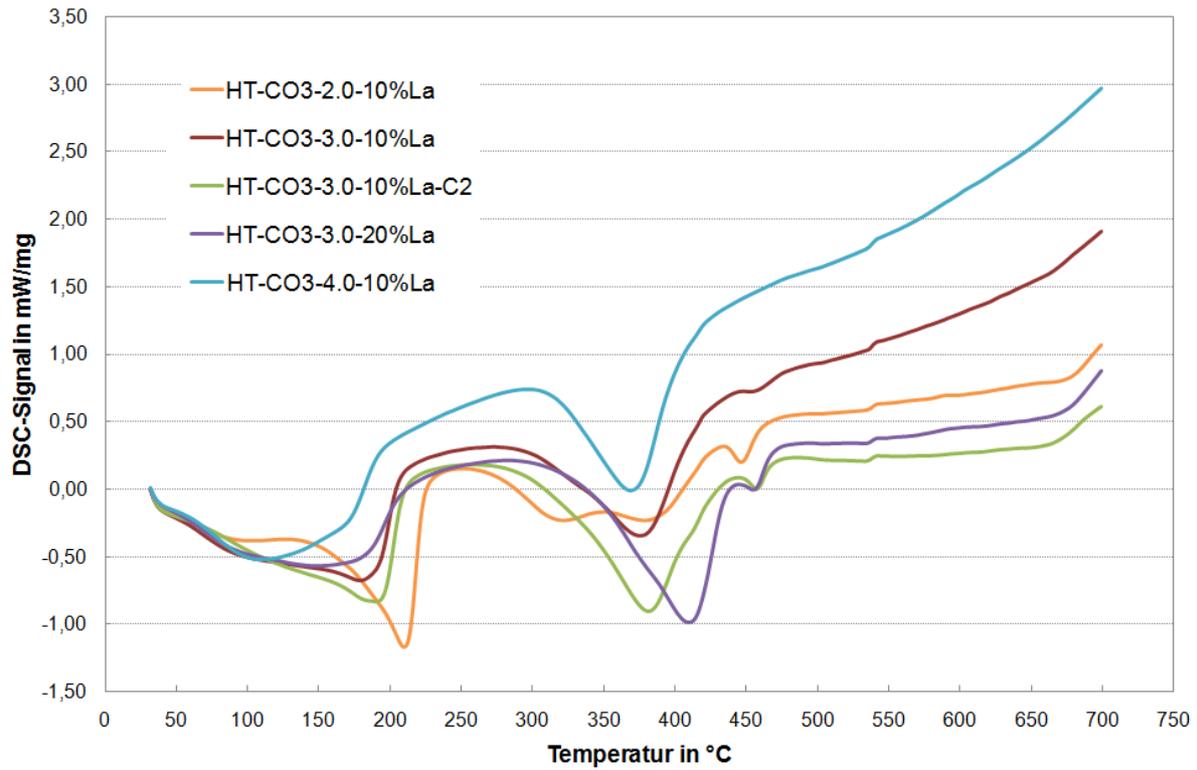
**Abbildung 4.32.** Massenverluste der lanthanhaltigen Hydrotalcite bei den Thermogravimetriemessungen.

Im Vergleich mit allen anderen Hydrotalciten weist HT-CO3-4.0-10%La den geringsten Massenverlust von 32 % auf. Die Proben HT-CO3-2.0-10%La, HT-CO3-3.0-10%La und HT-CO3-3.0-10%La-C2 zeigen einen nahezu identischen Gesamtmassenverlust von 44 %. Beim HT-CO3-4.0-10%La fällt zudem der erste Massenverlust bis zu einer Temperatur von  $T = 200$  °C mit 8% deutlich geringer aus als bei den übrigen HT-La, in denen 10 % der Lanthankationen durch Aluminium substituiert worden sind. Die Probe HT-CO3-4.0-10%La weist den geringsten Anteil dreiwertiger Kationen in den Brucitschichten und somit nach Cavani et al. [31] den höchsten Gehalt an Zwischenschichtwasser auf. Somit scheint der geringere Massenverlust auf einen vergleichsweise niedrigeren Dehydroxyierungsgrad hinzudeuten. Da eine genaue Quantifizierung des entweichenden Wassers mittels Massenspektrometrie nicht möglich ist, lässt sich diese Vermutung allerdings anhand der Wasserentwicklung nicht belegen. Auch der zweite Massenverlust bis zu einer Temperatur von  $T = 500$  °C fällt beim HT-CO3-4.0-10%La mit 21 % im Vergleich zu 28 % bei den übrigen HT-CO3-10%La geringer aus. Dies könnte zum einen auf das Fehlen der

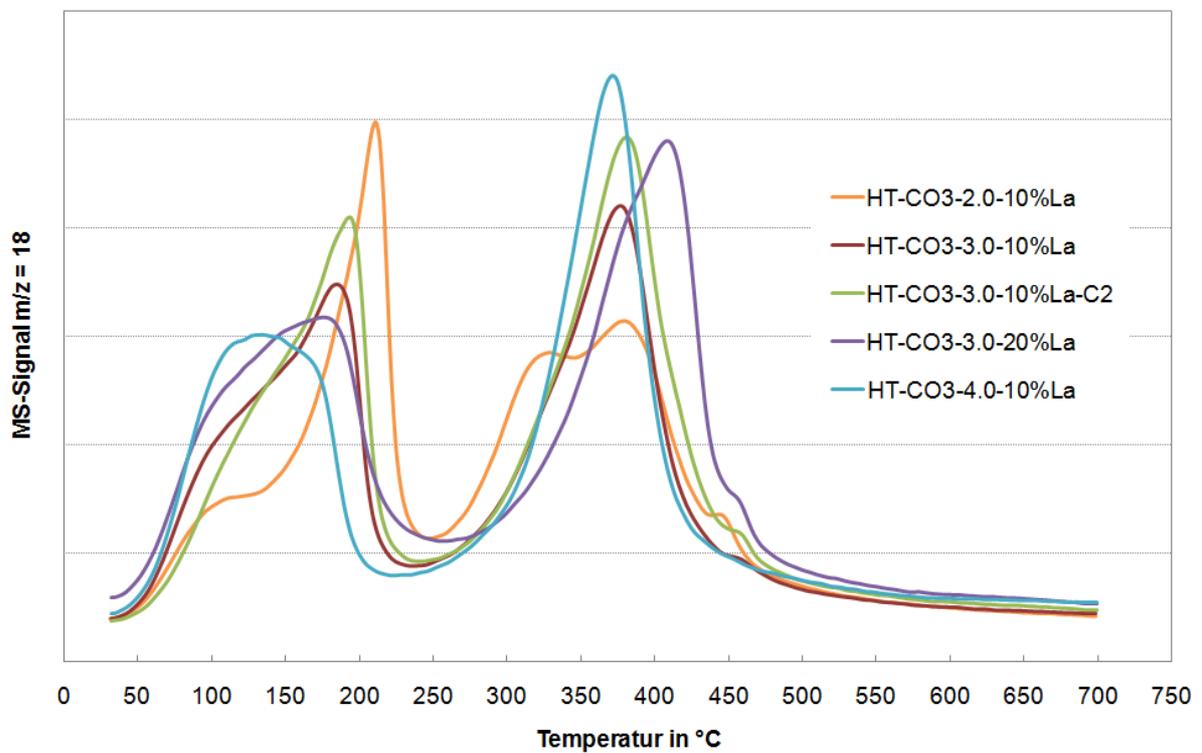
$\text{La}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ -Phase und den damit verbundenen Massenverlust zurückgeführt werden. Eine weitere Erklärung wäre wie zuvor ein niedrigerer Dehydroxyierungsgrad. Eine Inkorporation von Lanthan in die Brucitschichten könnte demnach zu einer Stabilisierung der Hydrotalcite in Bezug auf Dehydroxyierung führen, sofern keine Nebenphasen auftreten.

Hydrotalcite mit hohen Gehalten an  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ - und  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ -Nebenphasen weisen neben den beiden Dehydroxyierungs-Peaks deutliche Wassersignale bei  $T \approx 450 \text{ }^\circ\text{C}$  auf, welche sowohl mit entsprechenden DSC-Signalen als auch Kohlenstoffdioxidpeaks (Abbildung 4.35) korrelieren. Die Intensität der Kohlenstoffdioxidsignale nimmt mit zunehmendem Lanthan- und somit Nebenphasengehalt zu. Im Gegensatz dazu konnten beim HT-CO3-4.0-10%La, welches keine Nebenphasen aufweist (vgl. Abbildung 4.23), sowohl in den DSC-Messungen als auch in den entsprechenden Massenspektren keine Signale beobachtet werden. Somit können die DSC-Signale und die entsprechende Wasser- und Kohlenstoffentwicklung bei  $T \approx 450 \text{ }^\circ\text{C}$  eindeutig der Dekomposition der Lanthannebenphasen zugeordnet werden. Da die entsprechenden Diffraktogramme der Hydrotalcite nach Kalzinierung bei  $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$  die für eine  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -Phase charakteristischen Signale aufweisen (vgl. Abbildung 4.23 und Abbildung 4.28), handelt es sich bei dem bei  $T \approx 450 \text{ }^\circ\text{C}$  ablaufenden Prozess vermutlich um den thermischen Abbau der  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ -Nebenphase. Dies würde zudem auch die simultane Wasser- und Kohlenstoffdioxidentwicklung bei dieser Temperatur erklären.

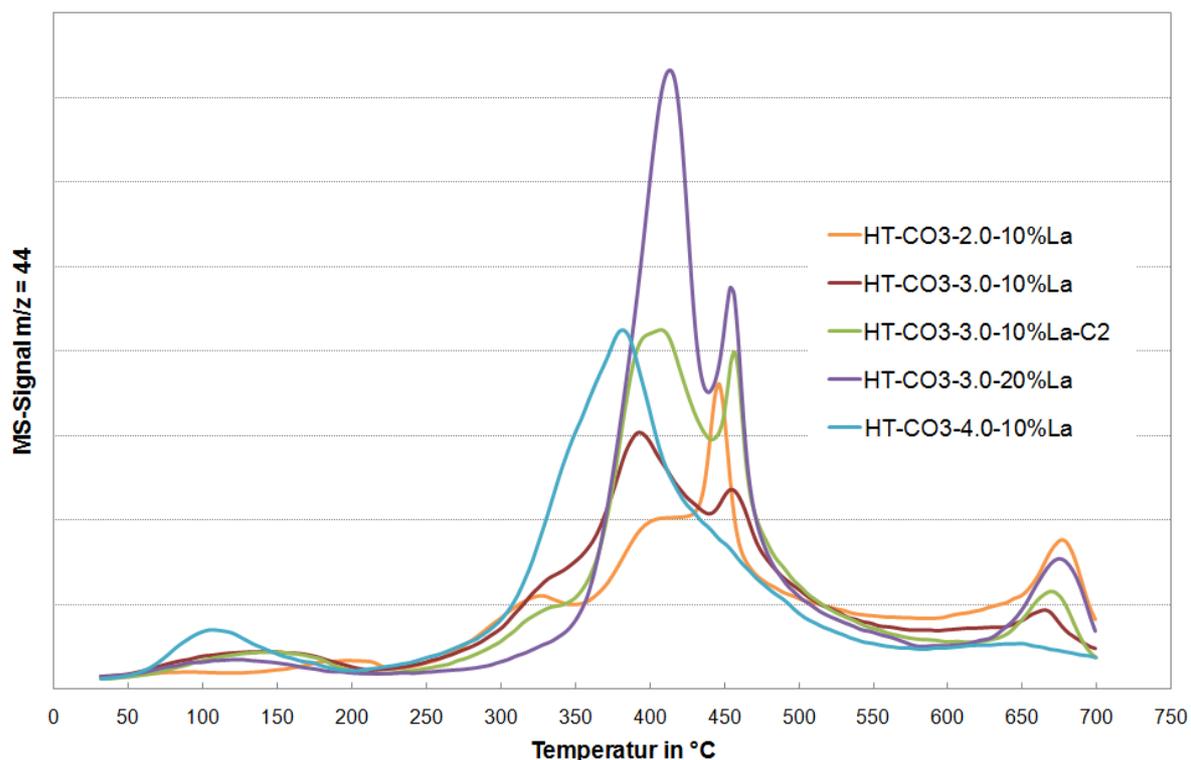
Bei allen lanthanhaltigen Hydrotalciten mit Ausnahme des HT-CO3-4.0-10%La wurde bei Temperaturen oberhalb von  $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$  eine deutliche  $\text{CO}_2$ -Entwicklung beobachtet, welche mit dem Lanthangehalt und somit Anteil an Lanthannebenphasen in der Reihenfolge HT-CO3-3.0-10%La < HT-CO3-3.0-10%La-C2 < HT-CO3-3.0-20%La zunimmt. Da die Diffraktogramme der bei  $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$  kalzinierten Hydrotalcite deutliche Reflexe der  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -Phase aufweisen (Abbildung 4.28), scheint diese Phase deutlich temperaturstabiler zu sein als die  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ -Phase. Somit könnte die  $\text{CO}_2$ -Entwicklung auf eine Dekomposition der  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -Phase oberhalb von  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  zurückzuführen sein. Entsprechende exotherme Signale in den entsprechenden DSC-Kurven bei  $T > 650 \text{ }^\circ\text{C}$  belegen zudem einen möglichen Übergang (Abbildung 4.33).



**Abbildung 4.33.** Ergebnisse der bei den Thermogravimetriemessungen simultan durchgeführten DSC-Messungen.



**Abbildung 4.34.** Mittels Massenspektrometrie ( $m/z = 18$ ) beobachtete Wasserentwicklung bei den Thermogravimetriemessungen.



**Abbildung 4.35.** Mittels Massenspektrometrie ( $m/z = 44$ ) beobachtete Kohlenstoffdioxidentwicklung bei den Thermogravimetriemessungen.

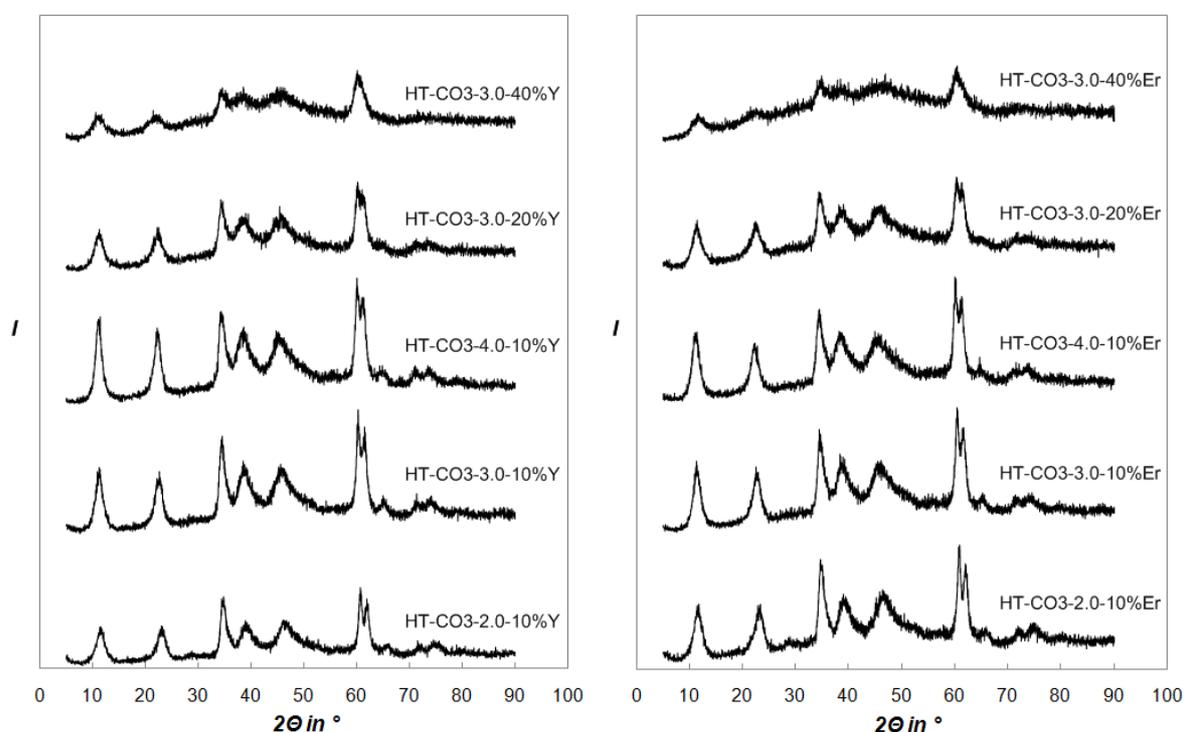
Allerdings zeigt HT-CO3-2.0-10%La eine stärkere  $\text{CO}_2$ -Entwicklung als HT-CO3-3.0-20%La, welcher hingegen einen deutlich höheren La-Gehalt und somit auch einen höheren Anteil an Nebenphasen aufweist. Bei der Probe HT-CO3-2.0 (vgl. Abbildung 4.4) wie auch bei den beiden anderen seltenerdhaltigen Hydrotalciten HT-CO3-2.0-10%Y (Abbildung 4.47) und HT-CO3-2.0-10%Er (Abbildung 4.48) konnte ebenfalls eine  $\text{CO}_2$ -Entwicklung bei  $T > 650$  °C beobachtet werden, welche aber schwächer ausfällt als beim HT-CO3-2.0-10%La. Daher scheint eine leichte  $\text{CO}_2$ -Entwicklung bei  $T > 650$  °C für Hydrotalcite mit  $\text{Mg}/\text{M}^{3+} \approx 2$  charakteristisch zu sein. Aus diesem Grunde könnte der höhere Peak beim HT-CO3-2.0-10%La im Vergleich zum HT-CO3-3.0-20%La dadurch erklärt werden, dass zu dem aus der  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -Phase stammenden  $\text{CO}_2$  sich die allgemeine  $\text{CO}_2$ -Entwicklung der Hydrotalcite mit  $\text{Mg}/\text{M}^{3+} \approx 2$  hinzuaddiert.

#### 4.1.3.2 YTTRIUM- UND ERBIUMHALTIGE HYDROTALCITE UND DAVON ABGELEITETE MISCHOXIDE

Wie bei den lanthanhaltigen Hydrotalciten sollte über das Verhältnis der eingesetzten Nitratsalze auch im Falle yttrium- und erbiumhaltiger Hydrotalcite ein molares Kationenverhältnis von  $\text{Mg}/(\text{Al} + \text{SE}) = 2, 3$  und 4 mit einem Yttrium- bzw. Erbiumanteil an

dreiwertigen Kationen von 10 % eingestellt werden. Zudem wurden yttrium- bzw. erbiumhaltige Hydrotalcite mit  $Mg/(Al + Y) = 3$  synthetisiert, bei denen 20 und 40 % der Aluminiumkationen bei der Synthese durch Yttrium bzw. Erbium substituiert worden sind.

Die yttrium- und erbiumhaltigen Hydrotalcite weisen mit Ausnahme der Proben HT-CO3-3.0-40%Y und HT-CO3-3.0-40%Er die charakteristischen Reflexe einer Doppelschichtmetallhydroxid-Struktur bei  $2\theta = 11^\circ, 22-23^\circ, 34^\circ, 38^\circ, 44-45^\circ, 61^\circ, 62^\circ$  auf (Abbildung 4.36) [14][30][31][127], welche auch von Birjega et al. [138] für yttriumhaltige Hydrotalcite mit  $Mg/(Al + Y) = 3$  und 10 % Yttriumanteil an den dreiwertigen Kationen und García-García et al. [142] für Hydrotalcite mit Chrom- und Yttriumkationen beobachtet wurden.



**Abbildung 4.36.** Pulverdiffraktogramme yttrium- und erbiumhaltiger Hydrotalcite.

Die in Abschnitt 3.1.3 beschriebene Methode eignet sich demnach zur Herstellung von yttrium- und erbiumhaltigen Hydrotalciten, wobei der Seltenerdanteil an den dreiwertigen Kationen in den Proben HT-CO3-3.0-20%Y und HT-CO3-3.0-20%Er auf 20 % gesteigert werden konnte. Die Diffraktogramm des HT-CO3-3.0-40%Y und des HT-CO3-3.0-40%Er zeigen zwar ebenfalls Reflexe bei  $2\theta = 11^\circ, 22-23^\circ, 34-35^\circ, 38^\circ, 44-45^\circ, 61^\circ, 62^\circ$ , allerdings sind diese relativ breit und von geringer Intensität, was auf eine geringe Kristallinität und einen großen Anteil an amorpher Phase zurückzuführen ist. Ähnliche Resultate erzielten Fernández et. al [143]. Hydrotalcite mit einem Yttriumanteil an den dreiwertigen Kationen bis zu 20 % zeigten scharfe Reflexe einer Hydrotalcitstruktur, während Hydrotalcite mit einem

Yttriumanteil an den dreiwertigen Kationen von 40 % eine sehr geringe Kristallinität aufwies [143]. Demnach lassen sich Hydrotalcite mit einer hohen Phasenreinheit und Kristallinität nur bis zu einem Yttriumanteil bzw. Erbiumanteil an den dreiwertigen Kationen von 20 % synthetisieren. Die Ausbildung amorpher Phasen oberhalb von diesem Gehalt ist vermutlich durch den hohen Ionenradius des Yttriums von 104 pm im Vergleich zum Aluminium mit 67,5 pm bedingt (Ionenradien nach [143]).

Insgesamt nimmt die Intensität der Reflexe mit zunehmendem Yttriumgehalt vom HT-CO<sub>3</sub>-4.0-10%Y über HT-CO<sub>3</sub>-3.0-10%Y zum HT-CO<sub>3</sub>-2.0-10%Y ab. Ein ähnlicher Trend konnte bei den erbiumhaltigen Hydrotalciten beobachtet werden, der allerdings deutlich weniger ausgeprägt ist. Im Gegensatz zu den lanthanhaltigen Hydrotalciten weisen die Diffraktogramme jedoch keine zusätzlichen Reflexe auf. Somit kommt es bei der Inkorporation von Yttrium oder Erbium nicht wie bei der Inkorporation von Lanthan zur Ausbildung kristalliner Nebenphasen.

Tabelle 4.8 zeigt die mittels Elementaranalyse (Abschnitt 3.4.1) bestimmten Zusammensetzungen der yttrium- und erbiumhaltigen Hydrotalcite. Die Abweichung zwischen den bestimmten molaren Kationenverhältnissen und den bei der Synthese eingesetzten molaren Verhältnissen der Nitratsalze betrug in allen Fällen weniger als 10 %. Demnach kann die Zusammensetzung der yttrium- und erbiumhaltigen Hydrotalcite über die Stoffmengen der Nitratsalze bei der Synthese eingestellt werden. Eine signifikante Anreicherung von Aluminium gegenüber Yttrium in den Hydrotalciten, wie von Fernández et al. [143] beschrieben, konnte nicht festgestellt werden. Weiterhin erfolgt keine erhöhte Inkorporation von Kalium wie bei den lanthanhaltigen Hydrotalciten. Mit Ausnahme der Proben HT-CO<sub>3</sub>-2.0-10%Y und HT-CO<sub>3</sub>-2.0-10%Er liegt der Kaliumanteil bei unter 30 ppm. Auch die Gehalte von 120-140 ppm liegen weit unter denen der lanthanhaltigen Hydrotalcite (vgl. Tabelle 4.5), was ein weiteres Indiz dafür ist, dass die Inkorporation des Kaliums bei den lanthanhaltigen Mischoxiden auf die Bildung der Nebenphasen zurückzuführen ist.

Tabelle 4.9 zeigt die Oberflächeneigenschaften der yttrium- und erbiumhaltigen Hydrotalcite (HT-Y und HT-Er). Alle HT-Y und HT-Er weisen wesentlich höhere spezifische Oberflächen und Porenvolumina auf als Hydrotalcite ohne Fremdkationen bzw. mit Eisen- oder Lanthankationen. So betragen die spezifischen Oberflächen und Porenvolumina 118 m<sup>2</sup>/g und 0,35 cm<sup>3</sup>/g beim HT-CO<sub>3</sub>-2.85, 122 m<sup>2</sup>/g und 0,36 cm<sup>3</sup>/g beim HT-CO<sub>3</sub>-3.0-10%Fe und 120 m<sup>2</sup>/g und 0,43 cm<sup>3</sup>/g beim HT-CO<sub>3</sub>-3.0-10%La. Die Inkorporation von Yttrium bzw. Erbium in die Brucitschichten führt, vermutlich aufgrund des im Vergleich zum Aluminium

und Eisen wesentlich höheren Ionenradiusses dieser Elemente, in etwa zu einer Verdoppelung der spezifischen Oberfläche. Dass dieser Effekt bei der Inkorporation von Lanthan nicht in diesem Maße beobachtet wurde, liegt vermutlich an der Ausbildung der Nebenphasen, die einen negativen Effekt auf die Oberfläche und das Porenvolumen besitzen (vgl. Abschnitt 4.1.3.1).

**Tabelle 4.8.** Zusammensetzung der yttrium- und erbiumhaltigen Hydrotalcite gemäß Elementaranalyse im Vergleich zu den bei der Synthese eingesetzten Verhältnissen der Nitratsalze.

Bezeichnung	Verhältnisse der Nitratsalze		Zusammensetzung gemäß Elementaranalyse			
	Mg/(Al+SE) in mol/mol	Al/La in mol/mol	Mg/(Al+SE) in mol/mol	Al/SE in mol/mol	$\frac{SE}{Mg + Al + SE}$ in mol %	K-Gehalt in ppm w
HT-CO3-2.0-10%Y	2	9	2,0	8,9	3,4	140
HT-CO3-3.0-10%Y	3	9	2,8	9,0	2,6	< 30
HT-CO3-4.0-10%Y	4	9	3,8	9,6	2,0	< 30
HT-CO3-3.0-20%Y	3	4	2,9	3,9	5,4	< 30
HT-CO3-3.0-40%Y	3	1,5	2,8	1,5	10,6	< 30
HT-CO3-2.0-10%Er	2	9	2,0	9,6	3,2	120
HT-CO3-3.0-10%Er	3	9	2,9	9,8	2,4	< 30
HT-CO3-4.0-10%Er	4	9	3,9	9,7	1,9	< 30
HT-CO3-3.0-20%Er	3	4	2,9	4,2	5,0	< 30
HT-CO3-3.0-40%Er	3	1,5	2,9	1,6	10,1	< 30

SE: Seltenerdelement: Y bzw. Er

**Tabelle 4.9.** Oberflächeneigenschaften der yttrium und erbiumhaltigen Hydrotalcite.

Bezeichnung	spezifische Oberfläche in m <sup>2</sup> /g	spezifisches Porenvolumen in cm <sup>3</sup> /g	durchschnittlicher Porendurchmesser in Å
HT-CO3-2.0-10%Y	287	0,98	136
HT-CO3-3.0-10%Y	261	0,90	137
HT-CO3-4.0-10%Y	162	0,60	149
HT-CO3-3.0-20%Y	268	0,87	131
HT-CO3-3.0-40%Y	198	0,78	157
HT-CO3-2.0-10%Er	257	0,92	144
HT-CO3-3.0-10%Er	264	0,91	138
HT-CO3-4.0-10%Er	221	0,81	146
HT-CO3-3.0-20%Er	251	0,88	141
HT-CO3-3.0-40%Er	170	0,71	168

Die erzielten Oberflächen liegen weit über denen die bisher in der Literatur publiziert worden sind. So wiesen die von Fernández et al. [143] synthetisierten yttriumhaltigen Hydrotalcite lediglich eine Oberfläche von maximal 50 m<sup>2</sup>/g auf und García- García et al. [142] beschreiben Hydrotalcite, die sowohl Chrom- als auch Yttrium enthalten, mit einer Oberfläche von bis zu 67 m<sup>2</sup>/g. Im Allgemeinen liegen die Oberflächen von Hydrotalciten mit verschiedenen Kationenzusammensetzungen in der gesichteten Literatur bei 40-140 m<sup>2</sup>/g

[14][20][44][49][144][145][146] und die Porenvolumina bei 0,17-0,4 cm<sup>3</sup>/g [20][49][144]. Parida et al. [147] berichten von Oberflächen bis zu 230 m<sup>2</sup>/g für Mg/Al-Hydrotalcite, was im Vergleich zu den sonstigen in der Literatur beschriebenen Hydrotalciten sehr hoch erscheint. Allerdings liegt das Porenvolumen unterhalb von 0,35 cm<sup>3</sup>/g [147]. Hingegen erzielten Kannan et al. [133] bei Cu/Mg/Al-Hydrotalciten Porenvolumina von 0,5-0,9 cm<sup>3</sup>/g, wobei die Oberflächen zwischen 62 und 130 m<sup>2</sup>/g lagen.

Im Vergleich mit diesen Literaturwerten besitzen die nach Abschnitt 3.1.3 hergestellten yttrium- und erbiumhaltigen Hydrotalcite sowohl außergewöhnlich hohe spezifische Oberflächen als auch Porenvolumina.

Die yttrium- und erbiumhaltigen Hydrotalcite mit gleichem molarem Mg/(Al + SE)-Verhältnis weisen nahezu identische Porenverteilungen (Abbildung 4.37) auf. Das Maximum liegt mit Ausnahme von HT-CO3-2.0-10%Y und HT-CO3-2.0-10%Er bei einer Porengröße von etwa 40 Å. HT-CO3-2.0-10%Y und HT-CO3-2.0-10%Er besitzen wie auch schon HT-CO3-2.0-10%La eine Porenverteilung, die sich im Vergleich zu den anderen Hydrotalciten der gleichen Seltenerd-Serie unterscheidet. Das Maximum liegt jeweils bei deutlich höheren Porengrößen. Somit konnte ein genereller Trend für Hydrotalcite mit Seltenerdelementen beobachtet werden. Im Vergleich zu den lanthanhaltigen Hydrotalciten (vgl. Abbildung 4.26) machen allerdings bei allen yttrium- und erbiumhaltigen Hydrotalciten Makroporen mit einer Porengröße > 750 Å einen Großteil des Porenvolumens aus (Abbildung 4.38). Dies ist vermutlich auch der Hauptgrund für die außergewöhnlich hohen Porenvolumina.

Die yttrium- und erbiumhaltigen Hydrotalcite besitzen im Gegensatz zu den lanthanhaltigen Hydrotalciten (vgl. Abbildung 4.27) einheitliche Adsorptionsisothermen (Abbildung 4.39), welche nach der IUPAC Klassifizierung als *Typ IV* mit einer *H3 Hysterese* bezeichnet werden können [129]. Eine Hysterese vom *Typ H3* ist laut Thommes [131] beispielsweise charakteristisch für Aggregate plättchenförmiger Partikel, die Schlitzporen bilden, was eine mögliche Erklärung für das hohe makroporöse Volumen liefern könnte (Abbildung 4.38).

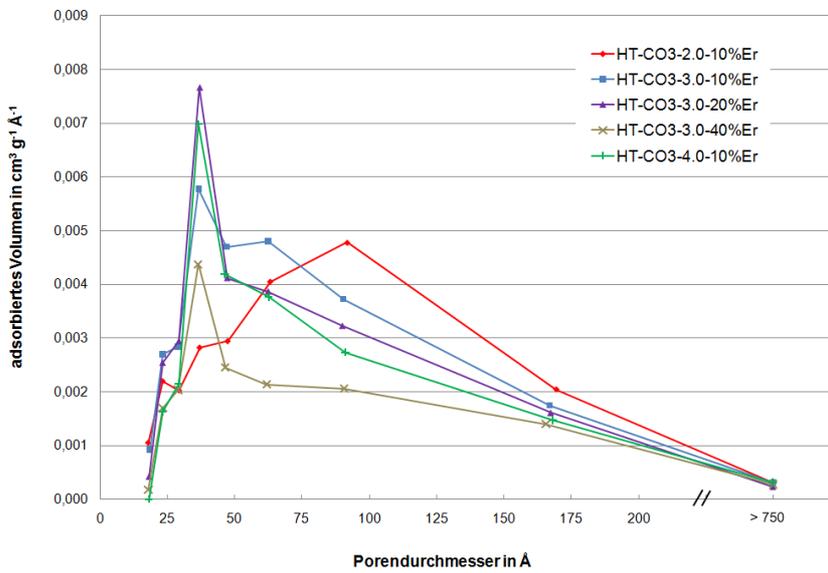
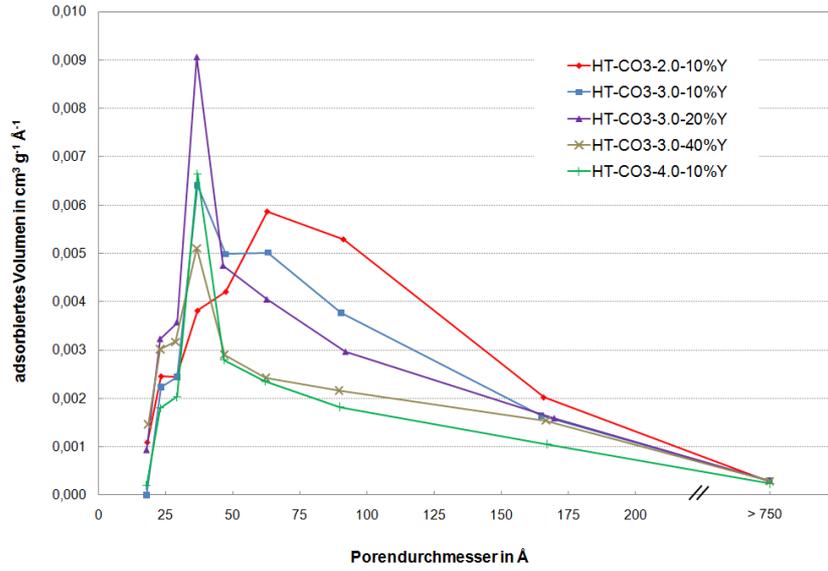


Abbildung 4.37. Porenverteilung der yttrium- und erbiumhaltigen Hydrotalcite.

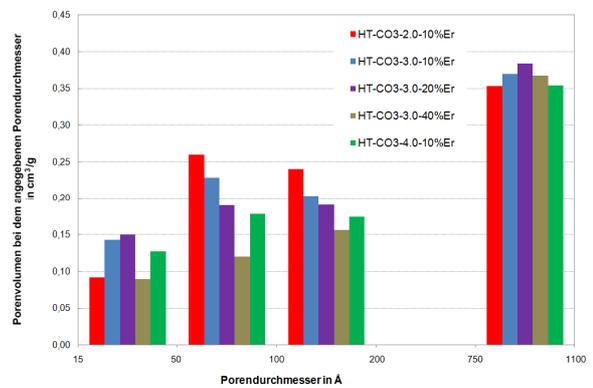
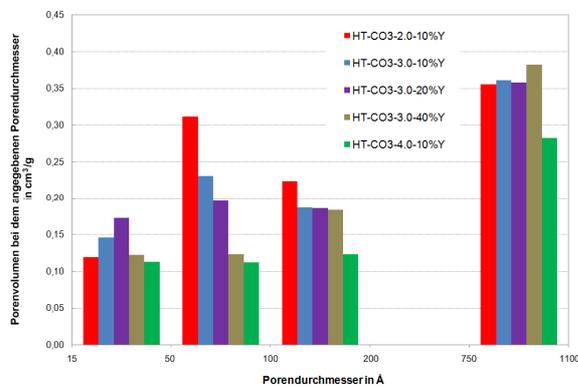


Abbildung 4.38. Anteil verschiedener Porengrößenbereiche am Gesamtporenvolumen der yttrium- und erbiumhaltigen Hydrotalcite.

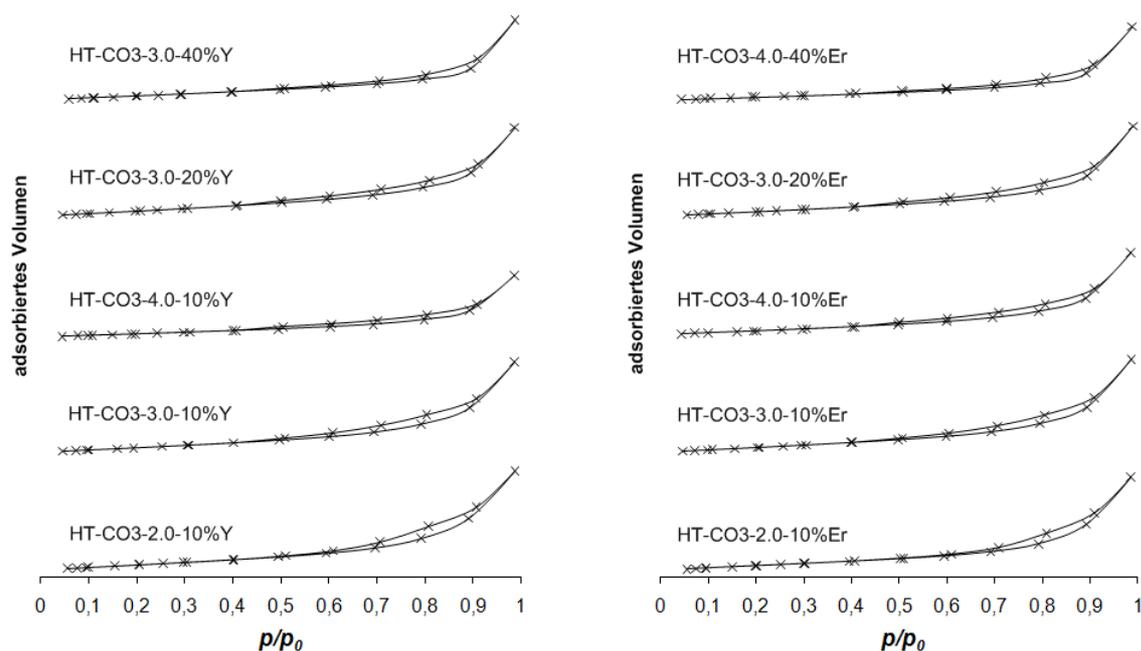
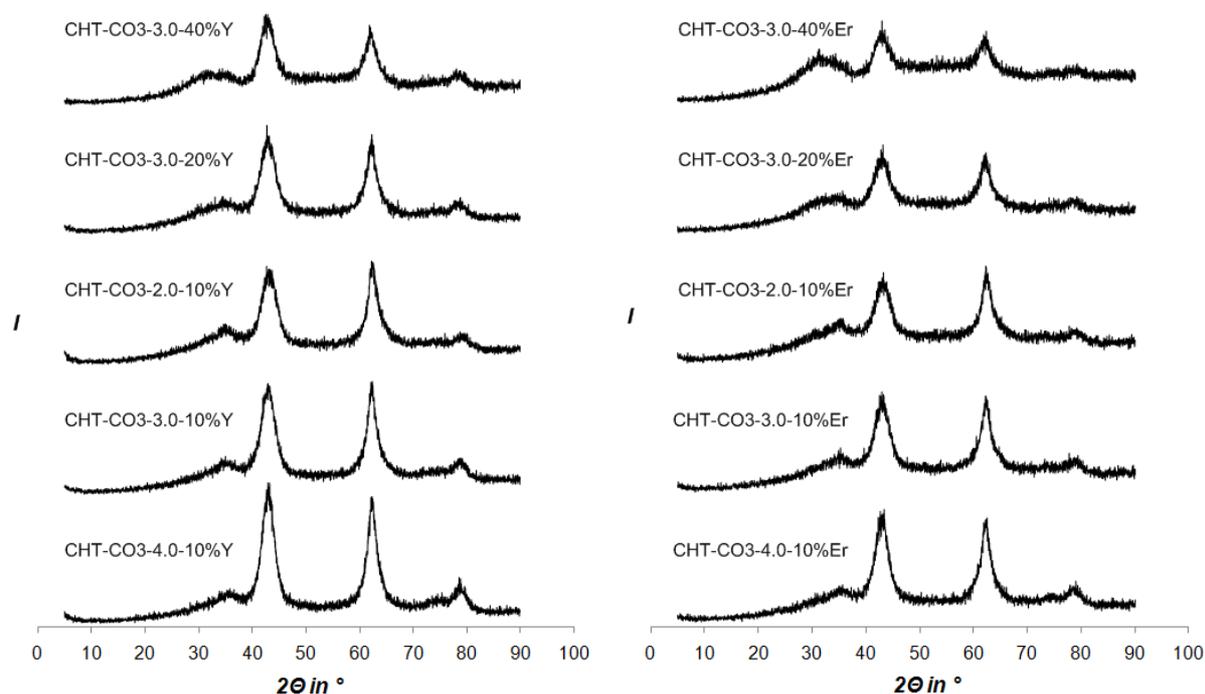


Abbildung 4.39. Stickstoffadsorptions-Isothermen yttrium- und erbiumhaltiger Hydrotalcite.

Abbildung 4.40 zeigt die Pulverdiffraktogramme der Hydrotalcite nach Kalzinierung bei  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die Pulverdiffraktogramme der kalzinierten yttrium- und erbiumhaltigen Hydrotalcite weisen wie auch alle anderen Pulverdiffraktogramme der in dieser Arbeit behandelten kalzinierten Hydrotalcite (vgl. Abbildung 4.3, Abbildung 4.9, Abbildung 4.19 und Abbildung 4.28) die charakteristischen Reflexe einer MgO Periklasstruktur bei  $2\theta = 34\text{--}37^{\circ}$ ,  $42\text{--}43^{\circ}$  und  $62\text{--}63^{\circ}$  auf  $[61][128]$ , welche auch von Birjega et al. [138] bei yttriumhaltigen Hydrotalciten beobachtet wurden, und dokumentieren somit den Übergang in die entsprechenden Mischoxide. Zudem zeigen alle Diffraktogramme in Abbildung 4.40 einen weiteren Reflex bei  $2\theta \approx 78^{\circ}$ , der für die nach der in Abschnitt 3.1 und Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Methode hergestellten Mischoxide charakteristisch ist (vgl. Abbildung 4.3, Abbildung 4.9 und Abbildung 4.19) und lediglich bei den lanthanhaltigen Mischoxiden aufgrund der Bildung von Lanthan Nebenphasen nur in geringem Maße beobachtet wurde.

Die Intensität der Reflexe bei  $2\theta = 42\text{--}43^{\circ}$  und  $62\text{--}63^{\circ}$  nimmt sowohl bei den yttrium- als auch bei den erbiumhaltigen Mischoxiden mit steigendem Gehalt an Seltenerdelementen in der Reihenfolge  $\text{HT-CO3-4.0-10\%SE} > \text{HT-CO3-3.0-10\%SE} > \text{HT-CO3-2.0-10\%SE} > \text{HT-CO3-3.0-20\%SE} > \text{HT-CO3-3.0-40\%SE}$  ab, was auf eine Abnahme der Kristallinität zurückzuführen ist.



**Abbildung 4.40.** Pulverdiffraktogramme der aus den yttrium- und erbiumhaltigen Hydroxalcesiten erhaltenen Mischoxide.

Die yttrium- und erbiumhaltigen Mischoxide (Tabelle 4.10) besitzen wesentlich größere spezifische Porenvolumina als die entsprechenden Mischoxide ohne Fremdkationen ( $0,62\text{--}0,96\text{ cm}^3/\text{g}$ ; Tabelle 4.1) und die Mischoxide mit Übergangsmetallen ( $0,35\text{--}0,78\text{ cm}^3/\text{g}$ ; Tabelle 4.4), welche im Bereich des CHT-CO<sub>3</sub>-4.0-10%La ( $1,46\text{ cm}^3/\text{g}$ ; Tabelle 4.7) liegen. Somit führt die Inkorporation von Seltenerdelementen in die Brucitschichten der Hydroxalcesit-Präkursoren unabhängig von der Art des verwendeten Seltenerdmetalls (Y, Er oder La) zur Erhöhung der Porenvolumina der resultierenden Mischoxide, sofern nicht wie beim Lanthan Nebenphasen ausgebildet werden. Die Oberflächen der CHT-Y und CHT-Er liegen hingegen nur unwesentlich oberhalb der Oberflächen der Mischoxide ohne Fremdkationen (vgl. Tabelle 4.1). Insgesamt liegen die erzielten spezifischen Oberflächen und vor allem spezifischen Porenvolumina weit über den von Angelescu et al. [74] berichteten Werten für yttriumhaltige Mischoxide von etwa  $200\text{ m}^2/\text{g}$  und  $0,6\text{ cm}^3/\text{g}$  und über denen, die Bîrjega et al. [138] beobachteten ( $221\text{ m}^2/\text{g}$  und  $0,33\text{ cm}^3/\text{g}$ ). Die in der gesichteten Literatur angegebenen Werte für die Oberflächen und das Porenvolumen von Mischoxiden mit verschiedenen Kationenzusammensetzungen variieren sehr stark, zwischen  $79\text{--}330\text{ m}^2/\text{g}$  und  $0,15\text{--}1,1\text{ cm}^3/\text{g}$  [16][20][42][44][148][149][150][151][152], wobei das Mischoxid mit der größten Oberfläche Benzoat Zwischenschichtanionen im Hydroxalcesit-Präkursor aufweist [152]. Demnach liegen die Oberflächen der in Tabelle 4.10 aufgelisteten Mischoxide im Bereich der höchsten Werte,

die in der gesichteten Literatur aufgeführt sind und die Porenvolumina zum Teil deutlich darüber. Die in Abschnitt 3.1.3 beschriebene Methode zur Herstellung von seltenerdhaltigen Hydrotalciten und eine anschließende Kalzinierung nach Abschnitt 3.3.1 führt somit zu Mischoxiden mit sehr hoher Oberfläche und außergewöhnlich hohen Porenvolumina, so dass eine Anwendung nicht nur als Katalysatoren, sondern auch als Adsorbentien oder Additive möglich erscheint.

**Tabelle 4.10.** Oberflächeneigenschaften der yttrium und erbiumhaltigen Mischoxide.

Bezeichnung	spezifische Oberfläche in m <sup>2</sup> /g	spezifisches Porenvolumen in cm <sup>3</sup> /g	durchschnittlicher Porendurchmesser in Å
CHT-CO3-2.0-10%Y	381	1,47	155
CHT-CO3-3.0-10%Y	341	1,32	155
CHT-CO3-4.0-10%Y	322	1,08	134
CHT-CO3-3.0-20%Y	346	1,36	158
CHT-CO3-3.0-40%Y	308	1,15	149
CHT-CO3-2.0-10%Er	389	1,57	161
CHT-CO3-3.0-10%Er	373	1,40	150
CHT-CO3-4.0-10%Er	347	1,36	156
CHT-CO3-3.0-20%Er	332	1,30	157
CHT-CO3-3.0-40%Er	273	1,04	152

Die yttrium- und erbiumhaltigen Mischoxide mit analoger Kationenzusammensetzung zeigen ähnliche Porenverteilungen (Abbildung 4.41). Im Vergleich zu den entsprechenden Hydrotalcit-Präkursoren (Abbildung 4.37) ist die Häufigkeit deutlich zu größeren Porendurchmessern verschoben. Während das Porenvolumen im Bereich von Porengrößen > 50 Å bei der Kalzinierung nahezu konstant bleibt (vgl. Abbildung 4.38 und Abbildung 4.42), führt die Kalzinierung vor allem zur zusätzlichen Ausbildung von Mesoporen im Bereich von 100-200 Å und Makroporen > 750 Å.

Weiterhin zeigen die yttrium- und erbiumhaltigen Mischoxide mit analoger Kationenzusammensetzung nahezu identische Stickstoffadsorptionsisothermen (Abbildung 4.43). Diese entsprechen einem *Typ IV* nach der IUPAC Klassifizierung mit einer *H3 Hysterese* [129], welche charakteristisch ist für Aggregate plättchenförmiger Partikel, die Schlitzporen bilden [131].

Im Vergleich zu den Isothermen der entsprechenden Hydrotalcit-Präkursoren (Abbildung 4.39) besitzen die Isothermen der Mischoxide einen wesentlich steileren Anstieg bei hohen relativen Drücken und eine deutlich ausgeprägtere Hysterese, was auf das höhere meso- und makroporösere Volumen zurückzuführen ist.

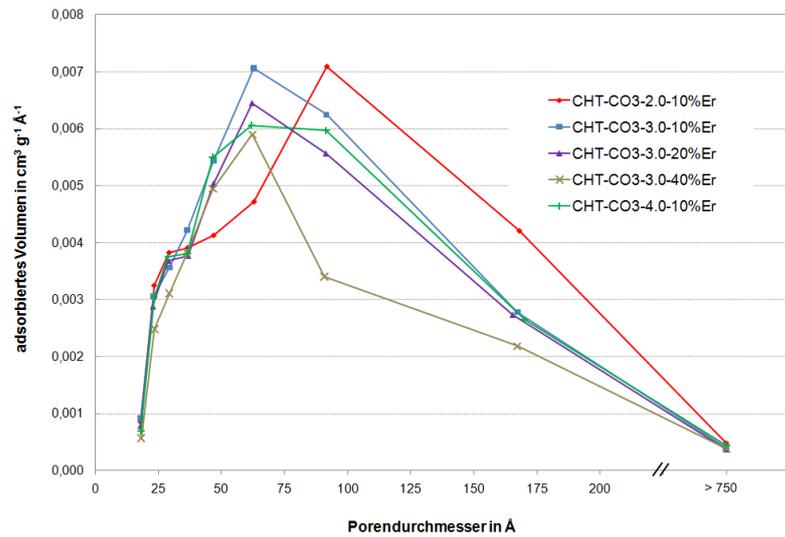
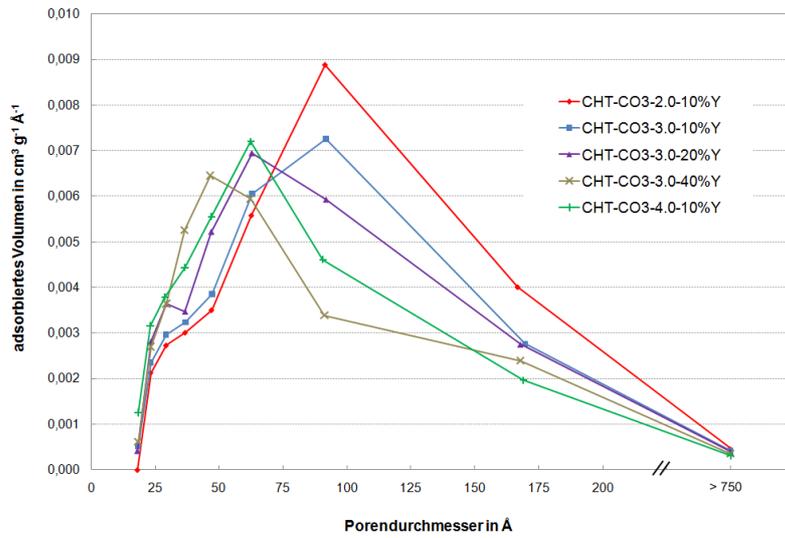


Abbildung 4.41. Porenverteilung der yttrium- und erbiumhaltigen Mischoxide.

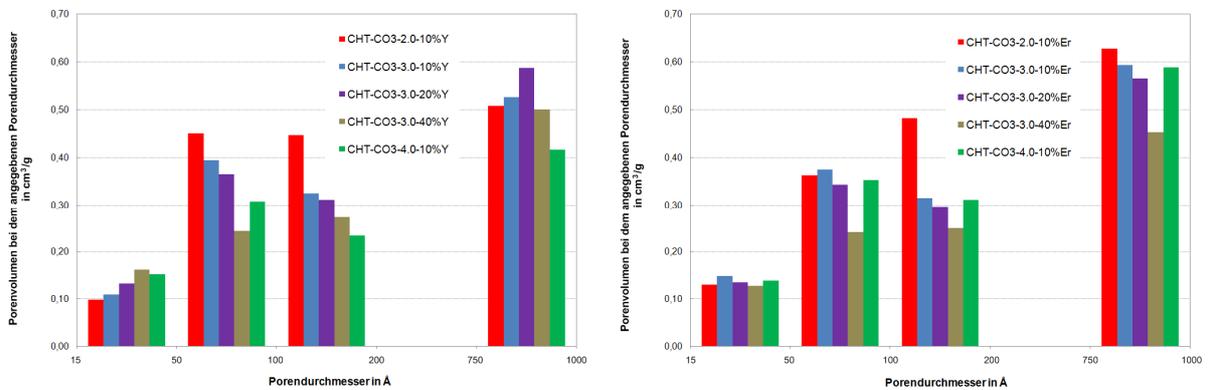
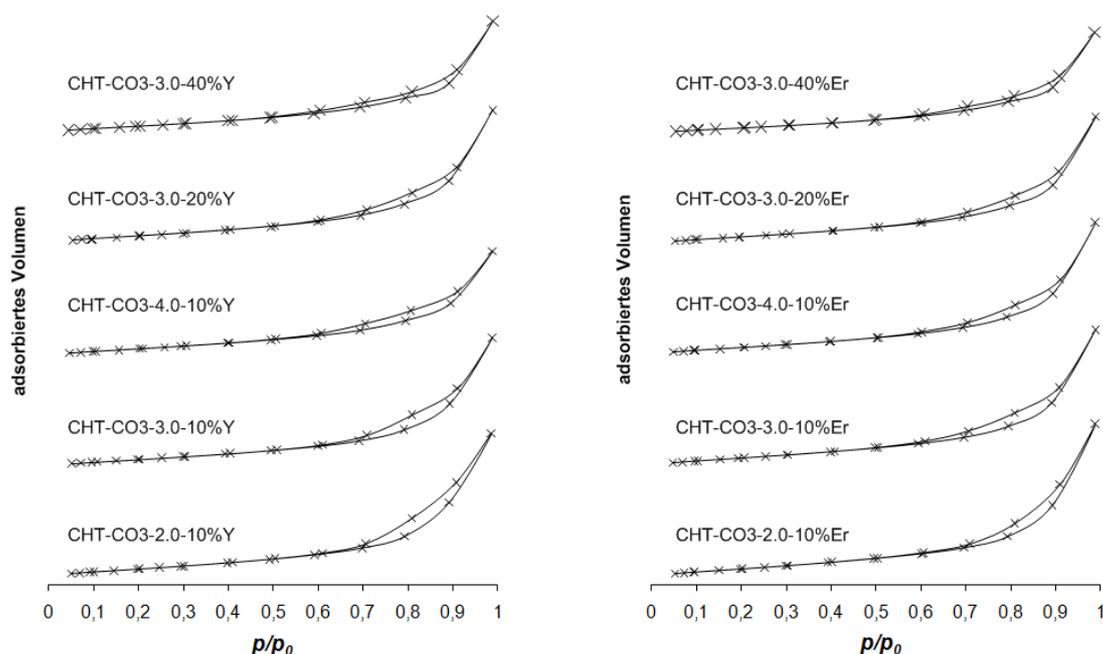


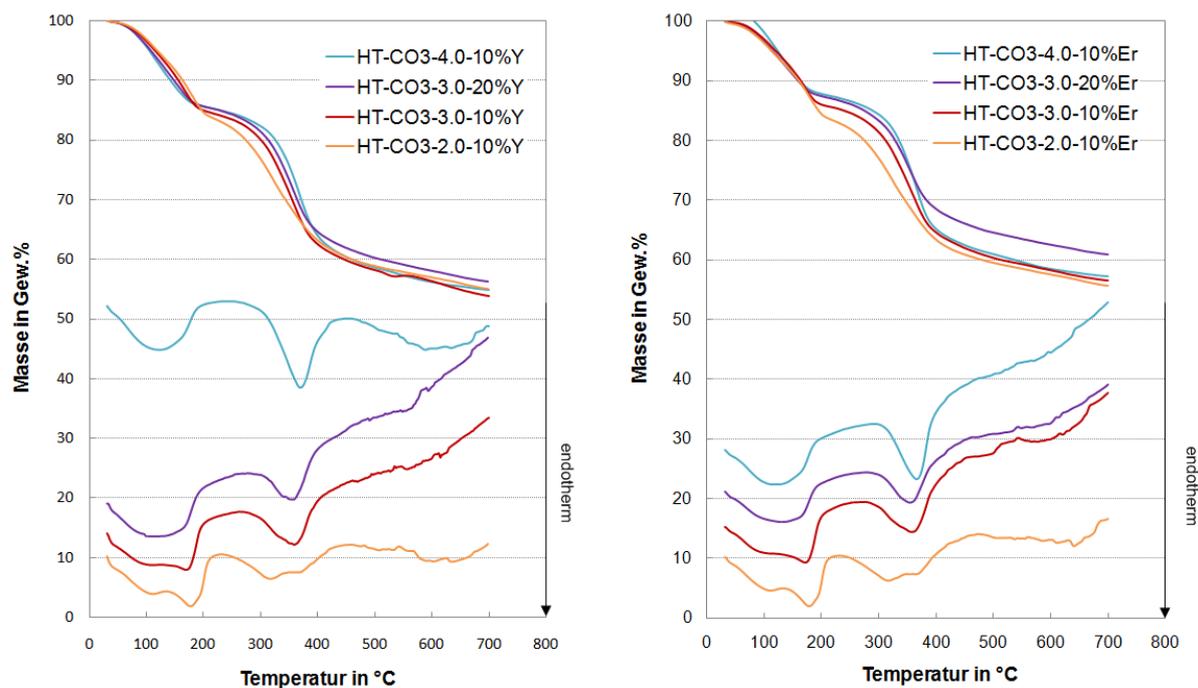
Abbildung 4.42. Anteil verschiedener Porengrößenbereiche am Gesamtporenvolumen der yttrium- und erbiumhaltigen Mischoxide.



**Abbildung 4.43.** Stickstoffadsorptionsisothermen yttrium- und erbiumhaltiger Hydrotalcite.

Bei den yttrium- und erbiumhaltigen Hydrotalciten wurden wie bei den lanthanhaltigen Hydrotalciten gekoppelte Thermogravimetrie/DSC-Messungen durchgeführt um die thermische Umwandlung in die entsprechenden Mischoxide zu untersuchen. Darüber hinaus wurde die dabei entstehende Wasser- und Kohlenstoffdioxidentwicklung mittels simultaner Massenspektrometrie verfolgt.

Wie bei den Hydrotalciten ohne Fremdkationen (Abbildung 4.4) und lanthanhaltigen Hydrotalciten (Abbildung 4.32 und Abbildung 4.33) verläuft der Massenverlust in zwei Stufen analog der Massenverluste und der entsprechenden endothermen DSC-Signale ab (Abbildung 4.44). Hierbei können zwei Hauptverluste unterhalb von  $T = 200\text{ °C}$  und im Bereich von  $T = 200 - 400\text{ °C}$  unterschieden werden. Laut Rey et al. [55] kann der erste Masseverlust auf Dehydratisierung des Zwischenschichtwassers und eine partielle Dehydroxylierung und der zweite auf eine fortschreitende Dehydroxylierung der Brucitschichten und Eliminierung der Carbonat-Anionen zurückgeführt werden, was durch die beobachtete Wasser- (Abbildung 4.45 und Abbildung 4.46) und Kohlenstoffdioxidentwicklung (Abbildung 4.47 und Abbildung 4.48) belegt werden konnte. Eine detaillierte Diskussion der in diesen Temperaturbereichen im Allgemeinen auftretenden Vorgänge befindet sich in Abschnitt 4.1.1 und soll an dieser Stelle nicht näher thematisiert werden.



**Abbildung 4.44.** TG/DSC-Messungen der yttrium- und erbiumhaltigen Hydrotalcite.

Im Gegensatz zu den lanthanhaltigen Mischoxiden (vgl. Abbildung 4.32) zeigen die yttriumhaltigen Hydrotalcite nahezu identische TG-Kurven mit einem Massenverlust unterhalb von  $T = 200 \text{ °C}$  von etwa 15 % und einem Gesamtmassenverlust von 43 - 45%. Bei den erbiumhaltigen Mischoxiden hingegen steigt der Massenverlust unterhalb von  $T = 200 \text{ °C}$  mit zunehmendem  $\text{Mg}/\text{M}^{3+}$ -Verhältnis in der Reihenfolge  $\text{HT-CO3-4.0-10\%Er} < \text{HT-CO3-3.0-10\%Er} < \text{HT-CO3-2.0-10\%Er}$  von 11 % auf 15 % an. Da gemäß den Ausführungen von Cavani [31] die Menge des Zwischenschichtwassers im Allgemeinen mit dem  $\text{Mg}/\text{M}^{3+}$ -Verhältnis abnimmt und ein derartiger Trend bei Hydrotalciten ohne Fremdkationen nicht beobachtet wurde (Abbildung 4.4), kann dieser Effekt nicht auf einen möglichen unterschiedlichen Zwischenschichtwassergehalt zurückgeführt werden. Allerdings zeigen die erbiumhaltigen Hydrotalcite im Vergleich zu den HT-Y ein stärkeres Untergrundrauschen in den entsprechenden Diffraktogrammen, was auf einen höheren Anteil an einer amorphen Phase hindeutet (Abbildung 4.36) und möglicherweise einen Einfluss auf die bei den Thermogravimetriemessungen auftretenden Massenverluste unterhalb von  $T = 200 \text{ °C}$  besitzt.

Die Probe  $\text{HT-CO3-3.0-20\%Er}$  weist im Vergleich zu allen anderen yttrium- und erbiumhaltigen Hydrotalciten mit 39 % den geringsten Massenverlust auf. Diese Beobachtung deckt sich mit den Resultaten bei den lanthanhaltigen Hydrotalciten (Abbildung 4.32), wobei  $\text{HT-CO3-3.0-20\%La}$  einen deutlich geringeren Massenverlust zeigte als die beiden anderen lanthanhaltigen Hydrotalcite mit einem molaren Verhältnis von  $\text{Mg}/\text{M}^{3+} \approx 3$ . Bei den yttriumhaltigen Hydrotalciten wurde ein derartiger Trend hingegen nicht beobachtet. Eine

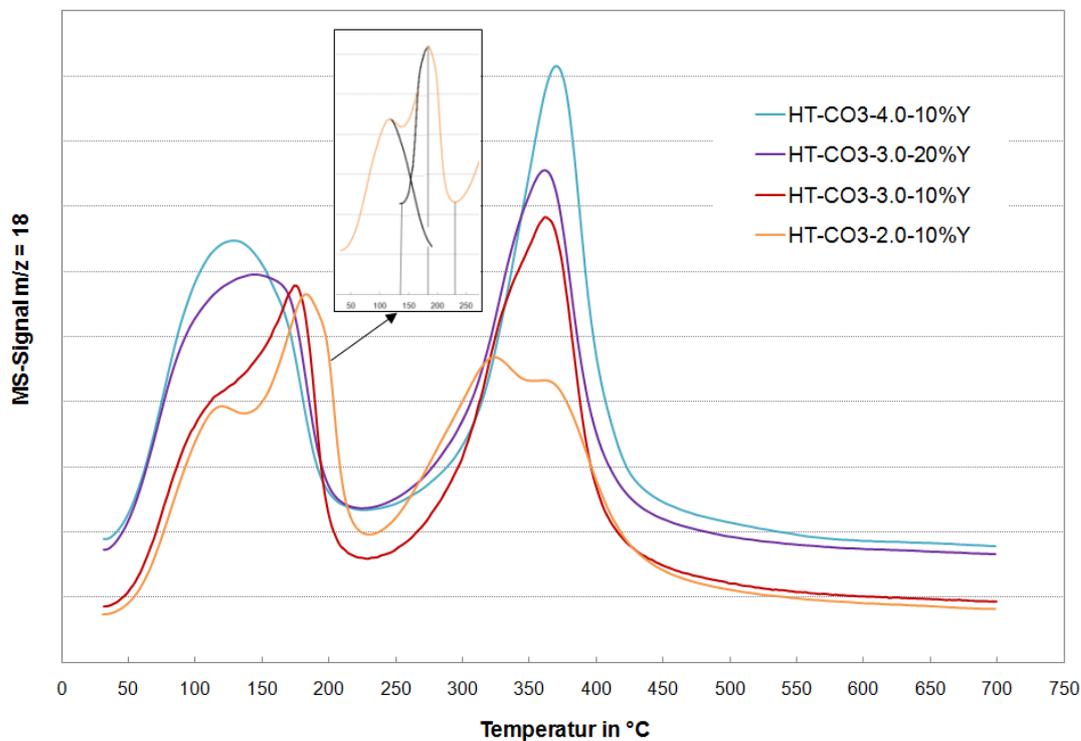
mögliche Erklärung könnte in der Kristallinität der oberhalb von  $T = 500\text{ °C}$  resultierenden Mischoxide liegen. So zeigt CHT-CO3-3.0-20%Y deutlich intensivere Reflexe im Diffraktogramm (Abbildung 4.40) und somit eine höhere Kristallinität als CHT-CO3-3.0-20%Er.

Weiterhin zeigen HT-CO3-4.0-10%Y, HT-CO3-2.0-10%Y, HT-CO3-2.0-10%Er und HT-CO3-2.0-10%Er zwischen 550 und 700 °C breite endotherme Signal in den DSC-Kurven, welche mit Ausnahme der CO<sub>2</sub>-Entwicklung beim HT-CO3-2.0-10%Yr und HT-CO3-2.0-10%Er keine Entsprechung finden. Diese Signale können daher nicht zugeordnet werden und sind möglicherweise auf Messungenauigkeiten bei den entsprechenden DSC-Messungen oberhalb von  $T = 550\text{ °C}$  zurückzuführen.

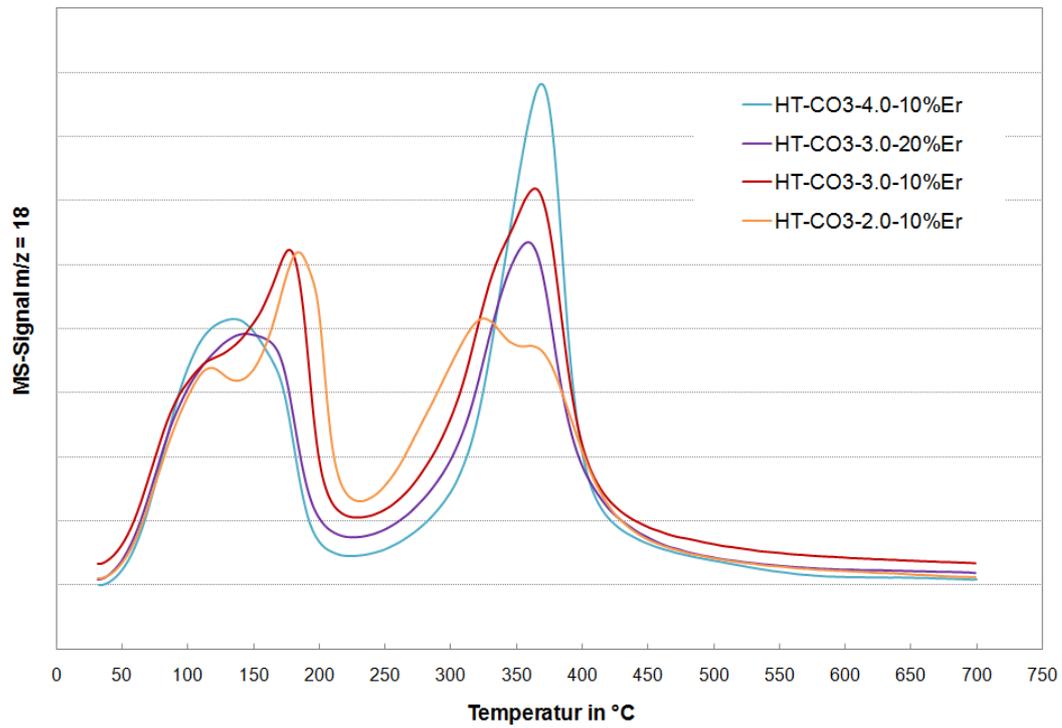
Wie bei den Hydrotalciten ohne Fremdkationen (Abbildung 4.4) und den lanthanhaltigen Hydrotalciten (Abbildung 4.34) verschiebt sich der Peak der Wasserentwicklung unterhalb von  $T = 220\text{ °C}$  mit sinkendem molaren  $\text{Mg}/\text{M}^{3+}$ -Verhältnis unabhängig von der Kationenzusammensetzung in den Brucitschichten zu höheren Temperaturen, wobei die Kurven des HT-CO3-2.0-10%SE und HT-CO3-3.0-10%SE (SE = Y bzw. Er) deutliche Schultern aufweisen (Abbildung 4.45 und Abbildung 4.46.). Der Einschub in Abbildung 4.45 zeigt die Trennung der beim HT-CO3-2.0-10%Y auftretenden überlagerten Peaks. Bei der Wasserentwicklung unterhalb von  $T = 220\text{ °C}$  handelt es sich demnach um zwei sich überlagernde Prozesse, was die in Abschnitt 4.1.3.1 gemachte Annahme bestätigt. Die Ausbildung einer dehydratisierten Phase bei  $T = 200\text{ °C}$ , wobei die Dehydroxylierung erst bei Temperaturen oberhalb von  $T = 200\text{ °C}$  erfolgt, wie von Pérez-Ramírez et al. [61] postuliert, ist demnach unwahrscheinlich. Vielmehr kann die Wasserentwicklung auf die Dehydratisierung des Zwischenschichtwassers im Bereich von  $T = 50 - 200\text{ °C}$ , welche oberhalb von  $T = 150\text{ °C}$  mit der partiellen Dehydroxylierung der Brucitschichten überlappt, wie von Rey et al. [55] vorgeschlagen, zurückgeführt werden.

Die Proben HT-CO3-2.0-10%Y und HT-CO3-2.0-10%Er zeigen wie auch HT-CO3-2.0 (Abbildung 4.4) und HT-CO3-2.0-10%La (Abbildung 4.34) in der Wasserentwicklung oberhalb von  $T = 250\text{ °C}$  den für die in dieser Arbeit beschriebenen Hydrotalcite mit  $\text{Mg}/\text{M}^{3+} \approx 2$  charakteristischen Doppelpeak und die CO<sub>2</sub>-Entwicklung bei  $T > 650\text{ °C}$  (vgl. Abschnitt 4.1.3.1). Darüber hinaus konnte bei den yttrium- und erbiumhaltigen Hydrotalciten eine Besonderheit in der bei den Thermogravimetriemessungen auftretenden Kohlenstoffdioxidentwicklung beobachtet werden (Abbildung 4.47 und Abbildung 4.48). So konnte unabhängig von der Zusammensetzung im Bereich von 100 - 200 °C entweichendes

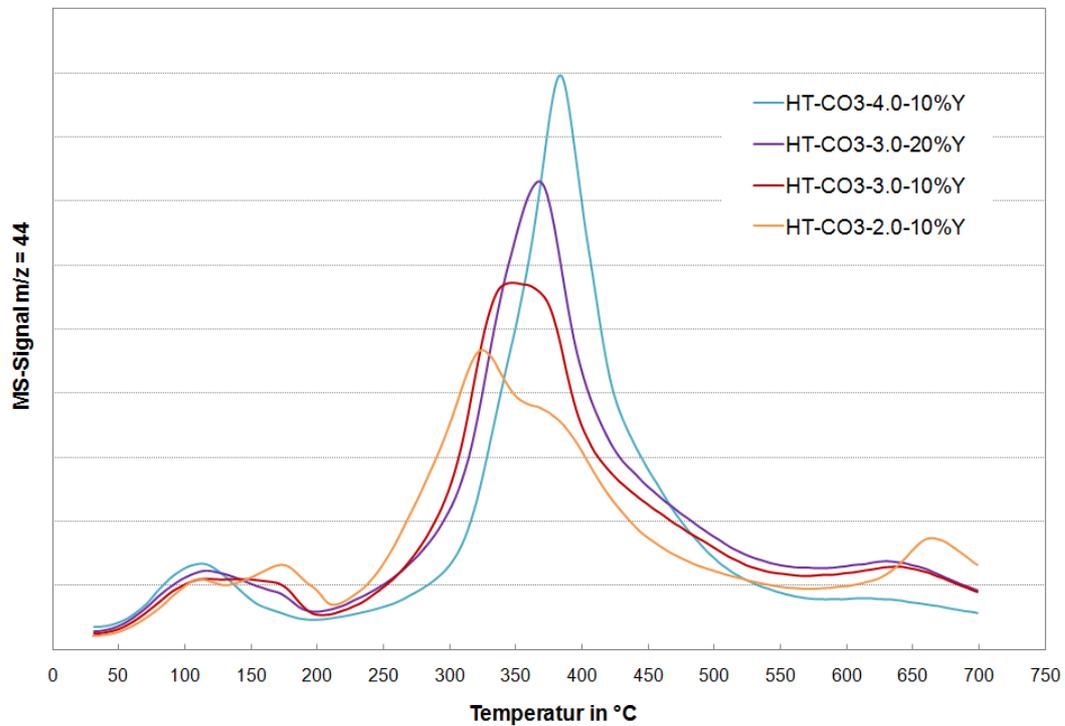
CO<sub>2</sub> detektiert werden, während dieser Effekt bei Hydrotalciten ohne Fremdkationen (vgl. Abbildung 4.4) und HT-La (vgl. Abbildung 4.35) nur bei  $Mg/M^{3+} \approx 4$  auftritt. Aufgrund der geringeren Elektronegativität der Seltenerdelemente im Vergleich zum Aluminium könnte es bei HT-SE im Allgemeinen zu schwächer gebundenen Carbonatspezies in der Zwischenschicht kommen. Während diese weniger stark gebundenen Carbonatspezies bei den yttrium- und erbiumhaltigen Hydrotalciten bei relativ tiefen Temperaturen desorbieren könnten, erfolgt bei den lanthanhaltigen Hydrotalciten möglicherweise eine Einlagerung in die stabilen La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>- und La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Nebenphasen, was erklären würde, warum bei den HT-La mit diesen Nebenphasen keine CO<sub>2</sub>-Entwicklung unterhalb von 200 °C beobachtet wurde (vgl. Abbildung 4.35).



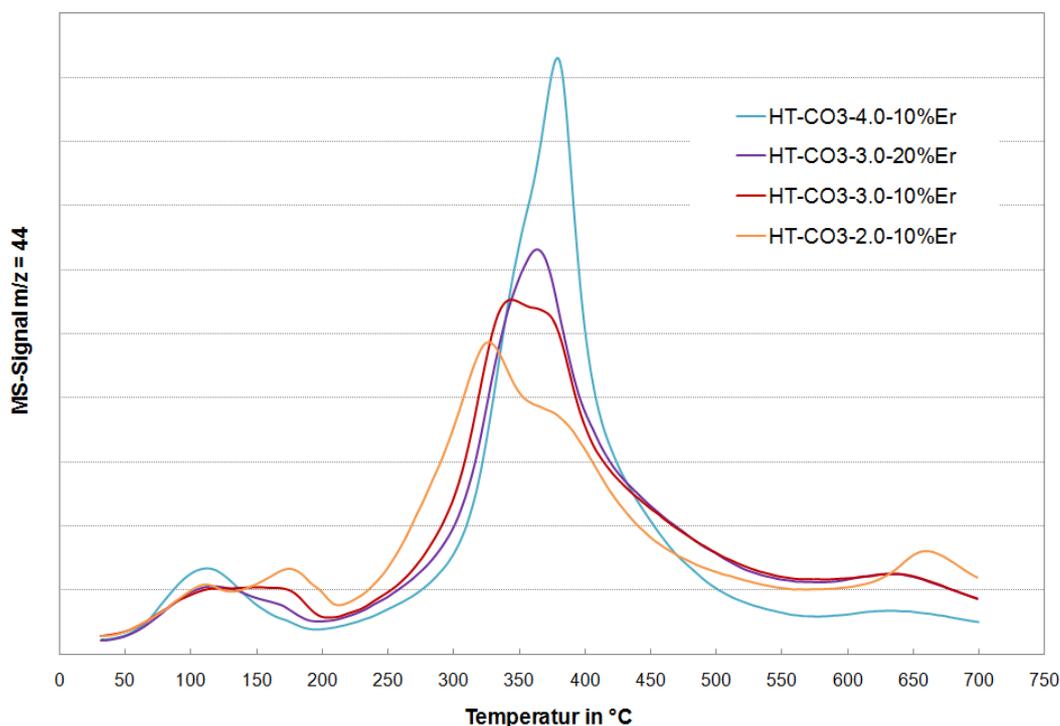
**Abbildung 4.45.** Mittels Massenspektrometrie ( $m/z = 18$ ) beobachtete Wasserentwicklung bei den Thermogravimetrie-messungen der yttriumhaltigen Hydrotalcite. Der Einschub zeigt die Separation der sich überlagernden Peaks beim HT-CO3-2.0-10%Y.



**Abbildung 4.46.** Mittels Massenspektrometrie ( $m/z = 18$ ) beobachtete Wasserentwicklung bei den Thermogravimetrie-messungen der erbiumhaltigen Hydroxalcite.



**Abbildung 4.47.** Mittels Massenspektrometrie ( $m/z = 44$ ) beobachtete Kohlenstoffdioxidentwicklung bei den Thermogravimetrie-messungen der yttriumhaltigen Hydroxalcite.



**Abbildung 4.48.** Mittels Massenspektrometrie ( $m/z = 44$ ) beobachtete Kohlenstoffdioxidentwicklung bei den Thermogravimetriemessungen der erbiumhaltigen Hydrotalcite.

## 4.2 KATALYTISCHE AKTIVITÄT BASISCHER FESTSTOFF-KATALYSATOREN IN DER UMESTERUNG

Wie bereits in der Einleitung (Abschnitt 1) erwähnt, wird die Biodieselproduktion in der EU aufgrund politischer Richtlinien zur Erhöhung des Anteils an Kraftstoffen aus nachwachsenden Rohstoffen mittel- und langfristig deutlich ansteigen. Aufgrund zahlreicher Nachteile des industriellen Prozesses, welche mit der Verwendung des homogenen Katalysators und der dadurch notwendigen komplexen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches verbunden sind (vgl. Abschnitt 2.3.2), wurde in der Vergangenheit in der Literatur eine Reihe von basischen Feststoffen als Umesterungskatalysatoren untersucht. Unter ihnen basische Oxide wie MgO und CaO [153], wobei Methylesterausbeuten von bis zu 95% nach 3 h Reaktionszeit bei  $T = 65\text{ °C}$  beschrieben werden [154]. Allerdings beobachteten die Autoren einen Anstieg der Ausbeute mit dem Wassergehalt des Methanols. Aufgrund dieser Ergebnisse und der Tatsache, dass CaO in dem bei der Reaktion gebildetem Glycerin löslich ist [12], könnte ein Großteil der katalytischen Aktivität auf gelöstes CaO und gebildetes Calciummethanolat zurückgeführt werden. Weiterhin wurden verschiedenen basische Zeolithe der Typen X und ETS-10 [89][102], welche zum Teil mit KOH beladen waren [105],

mit Alkalimetallnitraten beladene Erdalkalimetalloxide [155] sowie NaOH auf Aluminiumoxidträgern [156], kalzinierte Hydrotalcite [13][14][103][157][158], magnesiumreiche MgAl-Spinelle [159] und mit MgO beladene Silikatträger [160] untersucht.

Bei den meisten dieser Katalysatoren waren jedoch entweder drastische Reaktionsbedingungen erforderlich [160] oder aber die Reaktionsgeschwindigkeiten waren zu niedrig für industrielle Anwendungen [13][89][157][159]. Zudem litten nahezu alle beladenen Katalysatoren unter Leachingproblemen [89][105][155][156].

Sehr gute Ergebnisse erzielten Macala et al. [14] mit aus Übergangsmetallhaltigen Hydrotalcit-Präkursoren erhaltenen Mischoxiden, wobei ein vollständiger Umsatz von Triacetin nach 80 min Reaktionszeit bei einer Temperatur von  $T = 60\text{ °C}$  erreicht wurde, sowie Shumaker et al. [158] mit lithiumhaltigen Mischoxiden. Darüber hinaus berichten Zeng et al. [157] von Umsätzen  $X = 90\%$  bei der Umesterung von Rapsöl nach 4 h Reaktionszeit bei  $65\text{ °C}$  in Gegenwart von kalzinierten MgAl-Hydrotalciten, wohingegen Xie et al. [13] mit sehr ähnlichen Materialien einen maximalen Umsatz von  $67\%$  nach 9 h in der Umesterung von Sojaöl erzielten.

Insgesamt sind die mit Mischoxiden erzielten Ergebnisse aufgrund von Unterschieden bei der Synthese der Hydrotalcit-Präkursoren, der Kalzinierungsbedingungen und des bei der Umesterung verwendeten Triglycerides nur schwer miteinander zu vergleichen. Daher wurde in der vorliegenden Arbeit eine umfassende Studie zum Einfluss der Kationenzusammensetzung auf die katalytische Aktivität der aus Hydrotalcit-Präkursoren erhaltenen Mischoxide durchgeführt. Hierzu wurden die nach der in Abschnitt 3.1 beschriebenen Methode hergestellten Magnesium-Aluminium-Hydrotalcite mit verschiedenen molaren Mg/Al-Verhältnissen, sowie Hydrotalcite mit verschiedenen molaren  $\text{Mg}/\text{M}^{3+}$ -Verhältnissen und Anteilen an den Übergangsmetallen Chrom und Eisen sowie den Seltenerdelementen Yttrium, Lanthan und Erbium synthetisiert und nach Abschnitt 4.1 zunächst charakterisiert. Die daraus nach der in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Methode erhaltenen Mischoxide wurden nach dieser eingehenden Charakterisierung als Katalysatoren in der Umesterung von Glycerintrioctanoat eingesetzt. Die Verwendung eines einzelnen Triglycerides im Gegensatz zu pflanzlichen Ölen, welche aus einer Mischung verschiedener Triglyceride bestehen [90], eröffnet den Vorteil, den Reaktionsverlauf gaschromatographisch ohne Einschränkungen oder Trennprobleme verfolgen zu können.

Aufgrund vielversprechender Ergebnisse früherer Arbeiten [21] wurden zudem basische Zeolithe des LSX-Typs (Abschnitte 2.2.1.1 und 2.2.3) als Umesterungskatalysatoren untersucht (Abschnitt 4.3.3).

#### 4.2.1 KALZINIERTER HYDROTALCITE (MISCHOXIDE)

Die aus den nach Abschnitt 3.1 hergestellten Hydrotalciten durch Kalzinierung bei  $T = 500\text{ °C}$  erhaltenen Mischoxide wurden anhand der Umesterung von Glycerintrioctanoat über die intermediär gebildeten Di- und Monoglyceride zu Octansäuremethylester und Glycerin als Katalysatoren untersucht (Abbildung 4.49). Bei jedem Reaktionsschritt wird demnach ein Molekül Octansäuremethylester gebildet. Die im Folgenden angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die gebildete Stoffmenge an dem entsprechenden Produkt im Verhältnis zur Summe der Stoffmengen aller Produkte (vgl. Abschnitt 3.5.3.1 und Abschnitt 8.3). Ein 100 %tiger Umsatz des Glycerintrioctanoates führt somit zu einer Methylesterausbeute von 75 mol% bei einer Glycerinausbeute von 25 mol%.

Die Reaktion erfolgte bei der Siedetemperatur der Reaktionsmischung und einem Verhältnis von Methanol zu Glycerintrioctanoat (TG) von 9:1, wobei 10 Masse% Mischoxid bezogen auf die Masse des TG als Katalysator eingesetzt wurden (vgl. Abschnitt 3.5.1.1).

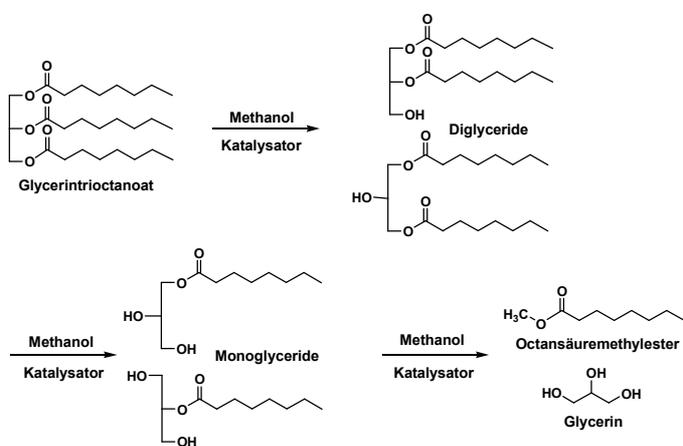
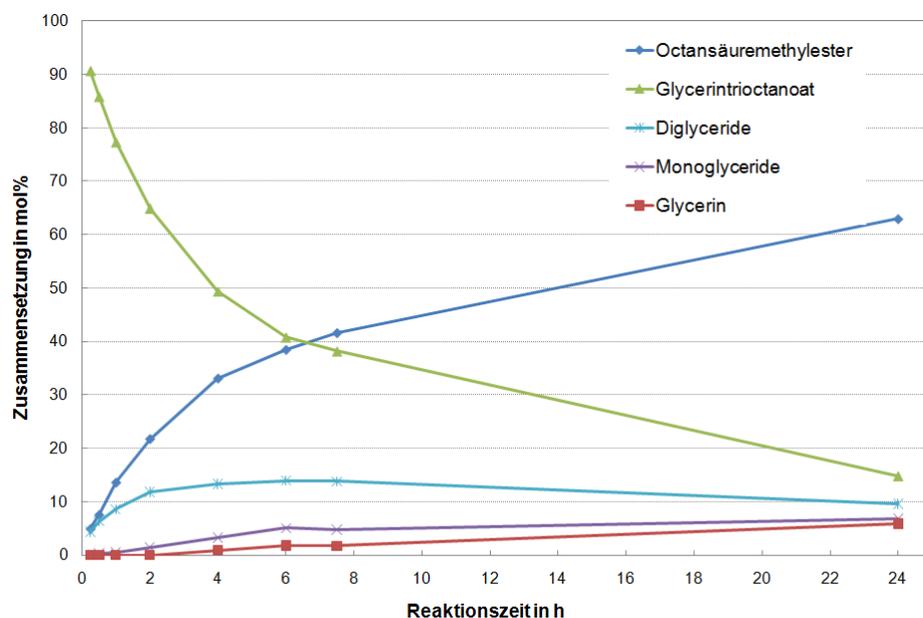


Abbildung 4.49. Schema der Umesterung von Glycerintrioctanoat mit Methanol.

##### 4.2.1.1 MISCHOXIDE AUS MG/AL-HYDROTALCITEN MIT CARBONAT PRÄKURSORANIONEN

Abbildung 4.50 zeigt die Zusammensetzung der Reaktionsmischung in Abhängigkeit der Reaktionszeit in Gegenwart von CHT-CO<sub>3</sub>-3.0. Der Reaktionsverlauf ist typisch für eine Folgereaktion, wobei das Maximum der intermediär gebildeten Diglyceride bei 7,5 h liegt.

Allerdings ist die Reaktionsgeschwindigkeit relativ gering, so dass auch nach 24 h Reaktionszeit der Umsatz an Glycerintrioctanoat bei lediglich 60 % liegt.

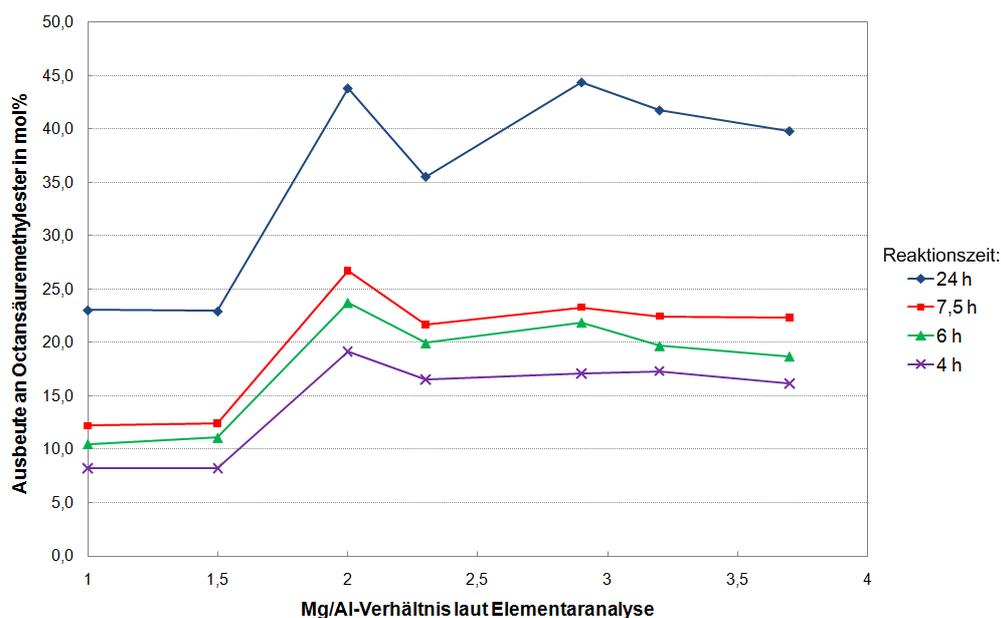


**Abbildung 4.50.** Zusammensetzung der Reaktionsmischung der Umesterung von Glycerintrioctanoat (TG) mit Methanol in Abhängigkeit der Reaktionszeit in Gegenwart von CHT-CO3-3.0.  $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Siedetemperatur des Methanols), Methanol / TG = 9:1, 10 Masse% Mischoxid bezogen auf eingesetztes Triglycerid.

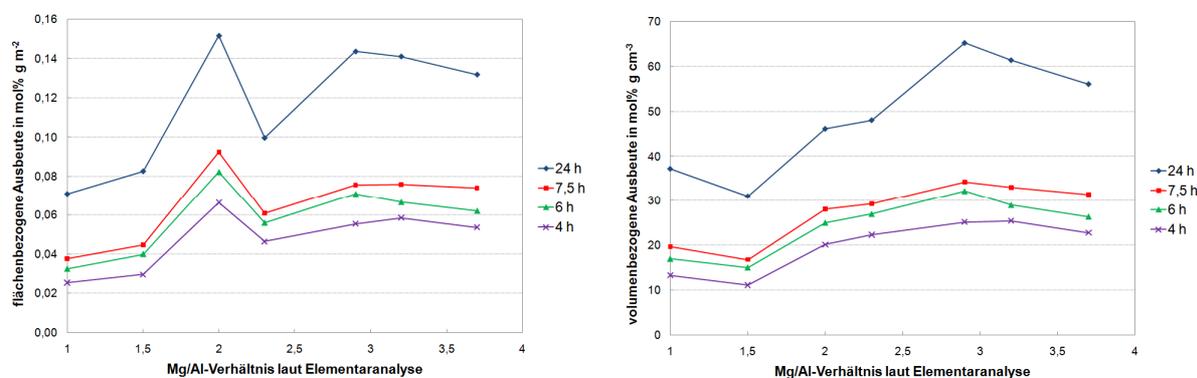
Die in Gegenwart der Mischoxide erhaltenen Ausbeuten an Octansäuremethylester steigen zunächst mit dem mittels Elementaranalyse bestimmten molaren Mg/Al-Verhältnis von 1,5 auf 2 stark an, fallen dann bei Mg/Al = 2,3 wieder ab und durchlaufen ein 2. Maximum bei Mg/Al = 2,9 (Abbildung 4.51). Im Gegensatz dazu beobachteten Xie et al. [13] einen steilen Anstieg des Umsatzes in der Umesterung von Sojaöl mit dem Mg/Al-Verhältnis bis zu einem Maximum bei Mg/Al = 3, gefolgt von einem flachen Abfall bis zu Mg/Al = 4.

Um zu untersuchen, welchen Einfluss die Oberflächeneigenschaften auf die katalytische Aktivität haben, zeigt Abbildung 4.52 die pro Fläche bzw. Volumen erzielten Ausbeuten. Die flächenbezogenen Ausbeuten zeigen den gleichen Trend wie die absoluten Ausbeuten, so dass die geringen Abweichungen in der Oberfläche keinen großen Einfluss auf die katalytische Aktivität besitzen. Im Gegensatz dazu scheint das Porenvolumen einen nicht unerheblichen Einfluss auf die katalytische Aktivität der Mischoxide in der Umesterung von Glycerintrioctanoat zu besitzen. Die im Vergleich zu den Ergebnissen von Xie et al. [13] außergewöhnlich hohe katalytische Aktivität des CHT-CO3-2.0 mit Mg/Al = 2 lässt sich demnach auf das deutlich höhere Porenvolumen zurückführen. Insgesamt decken sich die volumenbezogenen Ausbeuten mit den Ergebnissen von Xie et al. [13], mit einem Maximum der katalytischen Aktivität bei Mg/Al  $\approx$  3. Die Tatsache, dass die Mischoxide je nach

molarem Mg/Al-Verhältnis deutliche Unterschiede in der volumenbezogenen Aktivität aufweisen, deutet darauf hin, dass die Unterschiede in den absoluten Ausbeuten nicht nur auf verschiedene Oberflächeneigenschaften, sondern vielmehr auf unterschiedlich starke basische Zentren zurückgeführt werden können. Dies deckt sich mit den Ausführungen von Xie et al. [13], die eine Korrelation der katalytischen Aktivität mit der Anzahl der basischen Zentren beobachteten.



**Abbildung 4.51.** Einfluss des molaren Mg/Al-Verhältnisses auf die katalytische Aktivität der Mischoxide in der Umesterung von Glycerintrioctanoat.  $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Siedetemperatur des Methanols), Methanol / TG = 9:1, 10 Masse% Mischoxid bezogen auf eingesetztes Triglycerid.

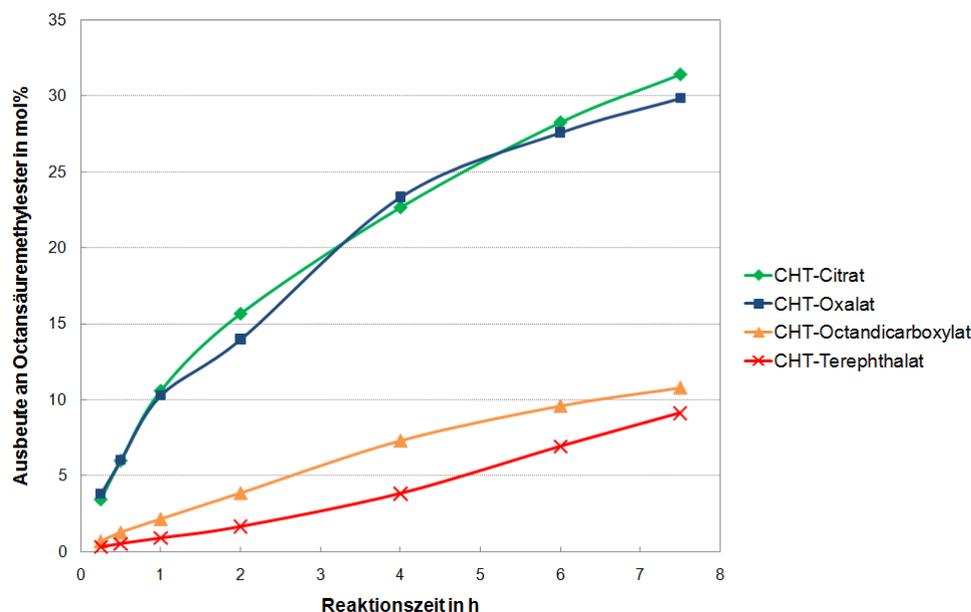


**Abbildung 4.52.** Flächen- und volumenbezogene Ausbeuten in Abhängigkeit des molaren Mg/Al-Verhältnisses.

#### 4.2.1.2 MISCHOXIDE AUS HYDROTALCITEN MIT ORGANISCHEN ANIONEN

Wie auch schon bei der Charakterisierung (4.1.1.3) sollen an dieser Stelle lediglich einige generelle Phänomene von aus Hydrotalcit-Präkursoren mit organischen Anionen erhaltenen Mischoxiden anhand von Beispielen erläutert werden. Eine umfassende Studie zu Hydrotalciten mit organischen Anionen und der katalytischen Aktivität der daraus erhaltenen Mischoxide liefert Referenz [122].

Die katalytische Aktivität der durch Kalzinierung bei  $T = 500\text{ °C}$  aus HT-Oxalat, HT-Citrat, HT-Octandicarboxylat und HT-Terephthalat erhaltenen Mischoxide zeigt Abbildung 4.53. Obwohl alle Mischoxide nahezu identische molare Mg/Al-Verhältnisse in den Hydrotalcit-Präkursoren im Bereich 2,9-3,2 aufweisen, wurden deutliche Unterschiede in den erzielten Methylesterausbeuten beobachtet. Die in Gegenwart von CHT-Citrat erhaltenen Methylesterausbeuten liegen nach 7,5 h mit 31,4 mol% mehr als 3 mal so hoch wie mit CHT-Terephthalat, obwohl beide Mischoxide ein identisches molares Mg/Al-Verhältnis von 2,9 in den entsprechenden Hydrotalcit-Präkursoren besitzen. CHT-Citrat und CHT-Oxalat besitzen im Vergleich zu CHT-Octandicarboxylat und CHT-Terephthalat ein nahezu doppelt so hohes Porenvolumen, während die Oberflächen geringer ausfallen (vgl. Tabelle 4.3). Die organischen Zwischenschichtanionen scheinen somit einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Oberflächeneigenschaften der resultierenden Mischoxide zu besitzen. Weiterhin weisen CHT-Citrat und CHT-Oxalat im Gegensatz zu CHT-Octandicarboxylat und CHT-Terephthalat ein deutlich höheres Porenvolumen im Bereich von Porengrößen oberhalb von  $75\text{ Å}$  auf (Abbildung 4.17). Daher kann die höhere katalytische Aktivität hauptsächlich auf eine bessere Zugänglichkeit für die sperrigen Triglyceridmoleküle zurückgeführt werden. Da nach den Ausführungen von Sanchez Valente et al. [161] die Oberflächenzusammensetzung der Hydrotalcite erheblich von den mittels Elementaranalyse bestimmten Kationenverhältnissen in der Volumenphase abweichen können und die Kalzinierung in Abhängigkeit der Zusammensetzung einen mehr oder weniger starken Einfluss darauf hat, kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass die Art der Zwischenschichtanionen die Mg/Al-Oberflächenverhältnisse in den resultierenden Mischoxiden beeinflusst.

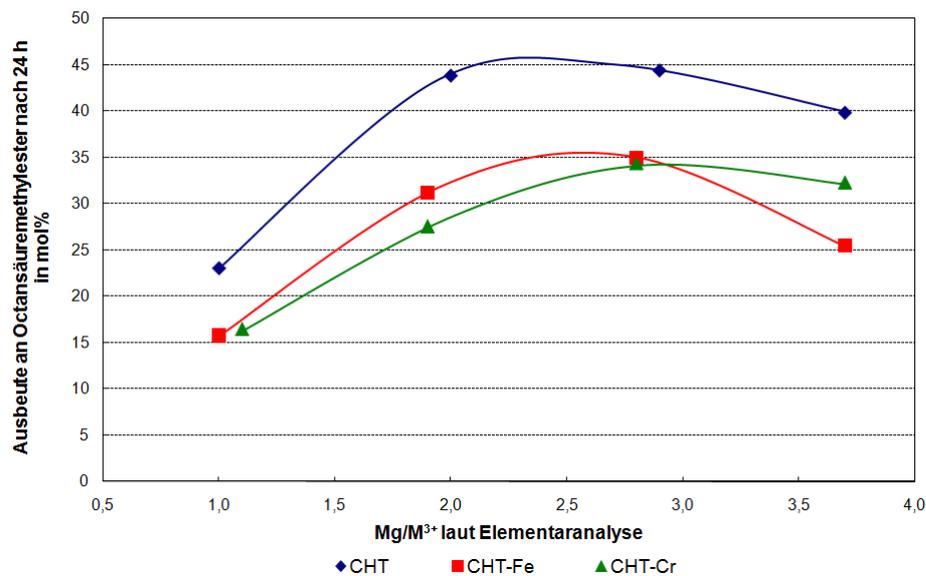


**Abbildung 4.53.** Katalytische Aktivität der Mischoxide mit organischen Zwischenschichtanionen in den Hydrotalcit-Präkursoren in der Umesterung von Glycerintrioctanoat.  $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Siedetemperatur des Methanols), Methanol / TG = 9:1, 10 Masse% Mischoxid bezogen auf eingesetztes Triglycerid.

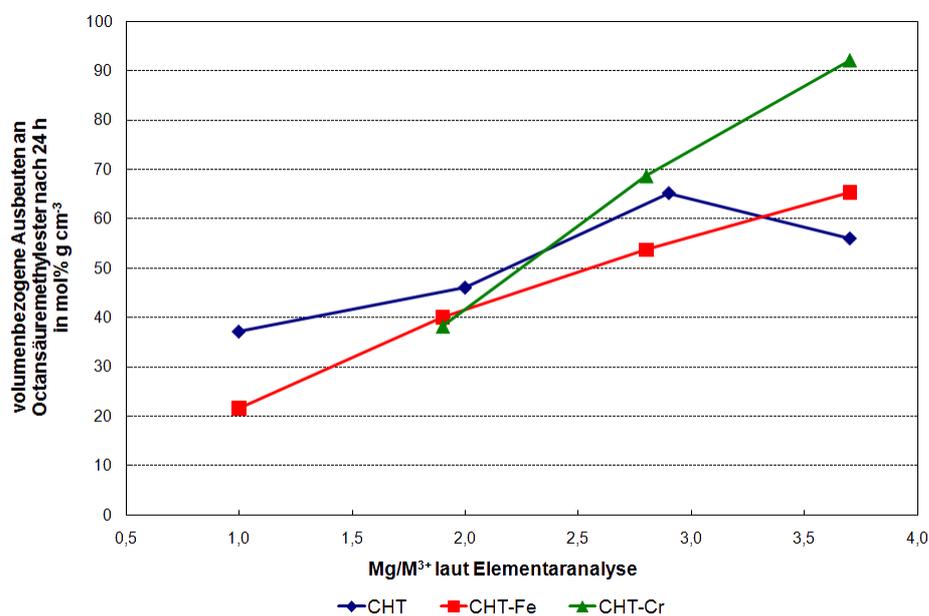
#### 4.2.1.3 MISCHOXIDE MIT ÜBERGANGSMETALLEN

Abbildung 4.54 stellt die katalytische Aktivität übergangsmetallhaltiger Mischoxide (CHT-ÜM) in der Umesterung von Methanol im Vergleich zu Mischoxiden ohne Übergangsmetallen dar. Demnach führt eine Inkorporation von Eisen- bzw. Chromkationen in die Brucitschichten der Hydrotalcit-Präkursoren unabhängig vom molaren  $\text{Mg}/\text{M}^{3+}$ -Verhältnis zu einer Verringerung der erzielten Methylesterausbeute. Dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen von Macala et al. [14], welche eine deutliche Steigerung der katalytischen Aktivität von kalzinierten Hydrotalciten durch Inkorporation von Eisen bzw. Chrom in der Umesterung von Triacetin beobachteten, wobei allerdings lediglich Mischoxide mit einem Verhältnis von  $\text{Mg}/\text{M}^{3+} \approx 3$  untersucht wurden.

Die pro Porenvolumen erzielten Ausbeuten zeigen sowohl bei den eisen- als auch bei den chromhaltigen Mischoxiden im Gegensatz zu den Mischoxiden ohne Übergangsmetallen einen deutlichen Anstieg mit zunehmendem molarem  $\text{Mg}/\text{M}^{3+}$ -Verhältnis und somit abnehmendem Übergangsmetallgehalt. Allerdings zeigen die CHT-ÜM mit  $\text{Mg}/\text{M}^{3+} \approx 3,7$  deutlich höhere volumenbezogene Ausbeuten, so dass eine Erhöhung der katalytischen Aktivität durch Inkorporation geringer Mengen an Übergangsmetallen nicht ausgeschlossen werden kann.



**Abbildung 4.54.** Katalytische Aktivität der übergangsmetallhaltigen Mischoxide (CHT-Fe und CHT-Cr) im Vergleich zu Mischoxiden ohne Übergangsmetallen (CHT) in der Umesterung von Glycerintrioctanoat.  $T = 65\text{ °C}$  (Siedetemperatur des Methanols), Methanol / TG = 9:1, 10 Masse% Mischoxid bezogen auf eingesetztes Triglycerid.



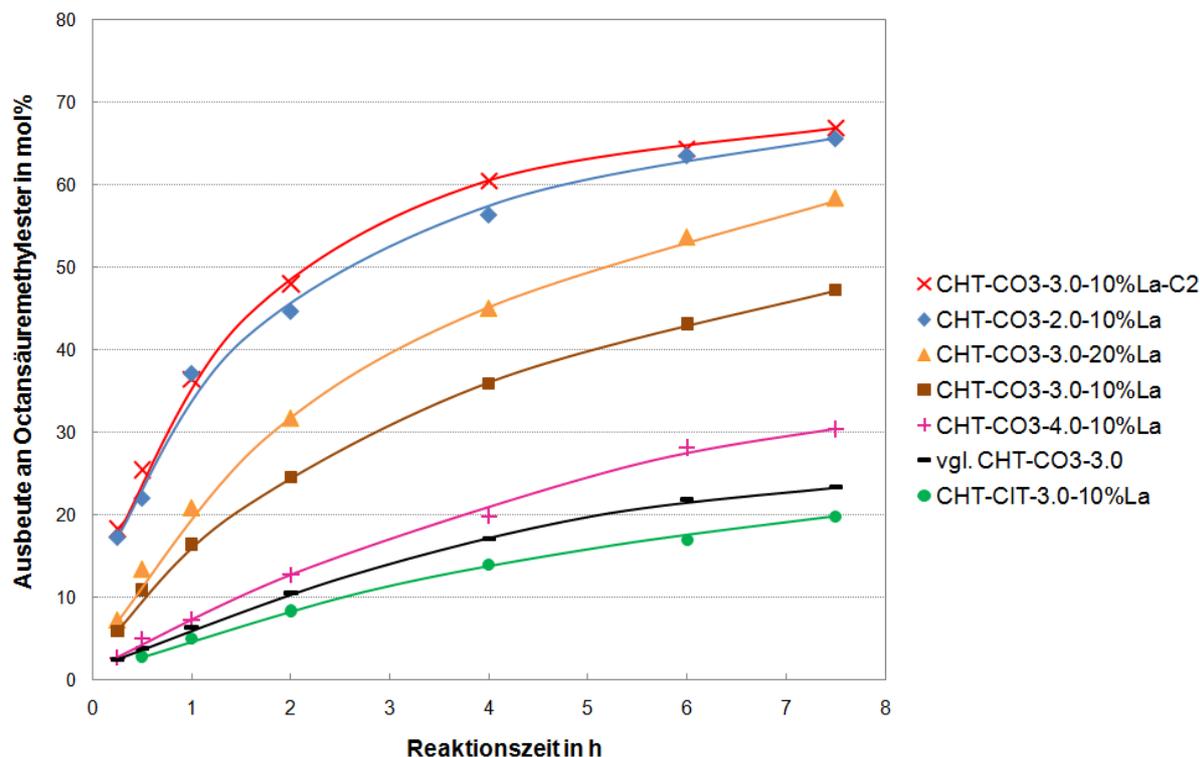
**Abbildung 4.55.** Volumenbezogene Ausbeuten an Octansäuremethylester in Gegenwart übergangsmetallhaltiger Mischoxide im Vergleich zu Mischoxiden ohne Übergangsmetallen.

#### 4.2.1.4 LANTHANHALTIGE MISCHOXIDE

Wie in Abschnitt 4.1.3.1 bereits detailliert beschrieben, besitzen lanthanhaltige Hydrotalcite mit zunehmendem Lanthangehalt zusätzliche Reflexe in den Diffraktogrammen, welche der Anwesenheit von  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ - und  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -Nebenphasen zugeschrieben werden konnten. Weiterhin konnte eine Zunahme des Kaliumgehaltes mit der Ausbildung dieser Nebenphasen beobachtet werden. Da hohe Kaliumgehalte ausschließlich bei Hydrotalciten mit den entsprechenden Nebenphasen erhalten wurden, scheint Kalium an der Bildung dieser Nebenphasen beteiligt zu sein. Während der Abbau der  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ -Phase bei einer Temperatur von  $T = 450\text{ °C}$  mittels TG/DSC/MS-Messungen nachgewiesen werden konnte, ist die  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -Phase auch bei Temperaturen oberhalb von  $T = 500\text{ °C}$  stabil und konnte anhand der entsprechenden Reflexe in den Pulverdiffraktogrammen der Mischoxide identifiziert werden. Somit besitzen die lanthanhaltigen Mischoxide keine reine MgO Periklasstruktur, sondern enthalten einen mehr oder wenigen Anteil der Nebenphase.

Abbildung 4.56 zeigt die katalytische Aktivität lanthanhaltiger Mischoxide (CHT-La) in der Umesterung von Glycerintrioctanoat mit Methanol im Vergleich zum lanthanfreien CHT-CO3-3.0. Alle carbonathaltigen CHT-La (CHT-CO3-La) besitzen demnach eine höhere katalytische Aktivität als das lanthanfreie Mischoxid. Lediglich die in Gegenwart von CHT-CIT-3.0-10%La, welches anstelle von Carbonat Citrat als Zwischenschichtanion in dem entsprechenden Hydrotalcit-Präkursor aufweist, erhaltenen Methylesterausbeuten liegen darunter. Weiterhin steigt die katalytische Aktivität der CHT-La mit zunehmendem Lanthan- und somit auch Nebenphasengehalt in der Reihenfolge  $\text{CHT-CO}_3\text{-4.0-10\%La} < \text{CHT-CO}_3\text{-3.0-10\%La} < \text{CHT-CO}_3\text{-2.0-10\%La}$  an. Weiterhin weist CHT-CIT-3.0-10%La, bei dem aufgrund der Citrat-Zwischenschichtanionen im Hydrotalcit-Präkursor sowohl im entsprechenden Hydrotalcit als auch im Mischoxid keine Ausbildung von Nebenphasen beobachtet werden konnte (4.1.3.1), eine geringere Aktivität auf als die lanthanfreie Vergleichsprobe. Somit scheint nicht die Inkorporation von Lanthan in die Brucitschichten der Hydrotalcitstruktur, sondern vielmehr die Ausbildung der lanthanhaltigen Nebenphasen zur Erhöhung der katalytischen Aktivität zu führen. Darüber hinaus besitzt CHT-CO3-3.0-10%La-C2 trotz einem identischen molaren Verhältnis von  $\text{Mg}/(\text{Al} + \text{La}) = 2,9$  eine deutlich höhere katalytische Aktivität als CHT-CO3-3.0-10%La. Anhand der Elementaranalyse konnte beim CHT-CO3-3.0-10%La-C2 im Vergleich zum CHT-CO3-3.0-10%La ein deutlich höherer Lanthan- und Kaliumanteil in den

HT-Präkursoren nachgewiesen werden (vgl. Tabelle 4.5), welcher mit einem höheren Anteil an  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -Nebenphase im Mischoxid korreliert (Abbildung 4.28).



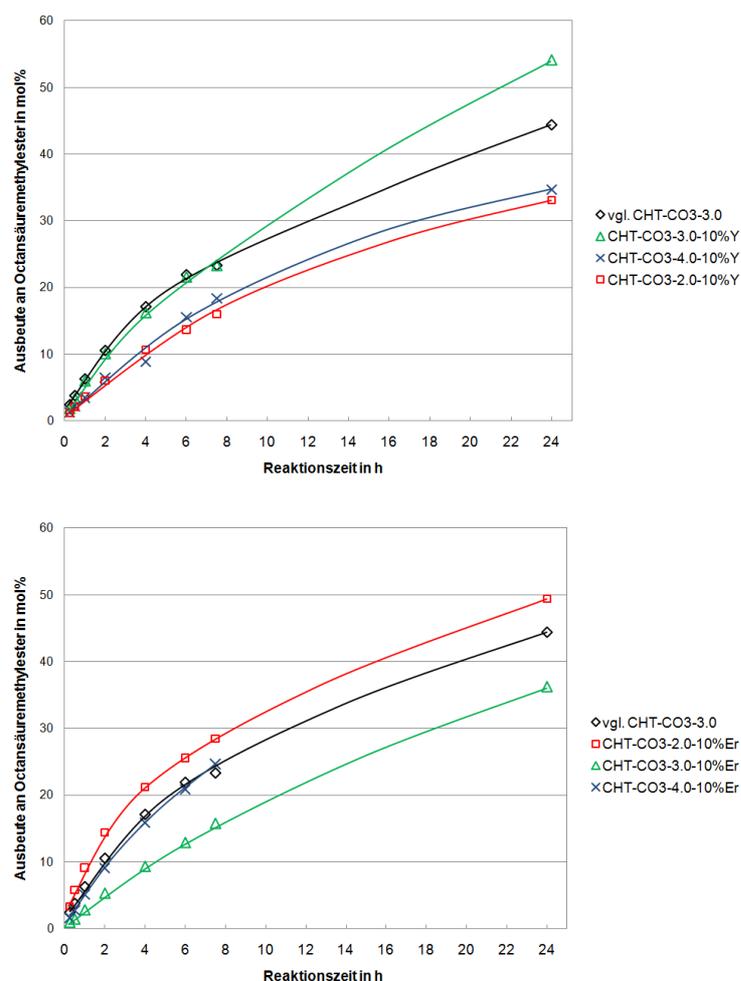
**Abbildung 4.56.** Katalytische Aktivität lanthanhaltiger Mischoxide in der Umesterung von Glycerintrioctanoat im Vergleich zum lanthanfreien CHT-CO3-3.0.  $T = 65\text{ °C}$  (Siedetemperatur des Methanols), Methanol / TG = 9:1, 10 Masse% Mischoxid bezogen auf eingesetztes Triglycerid.

Weiterhin zeigt die Probe CHT-CO3-4.0-10%La, die nahezu keine oder marginal geringe Reflexe der  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -Phase im entsprechenden Diffraktogramm (Abbildung 4.28) aufweist, die geringste katalytische Aktivität aller CHT-La mit Carbonatanionen in den entsprechenden Präkursoren. Allerdings liegen die erzielten Methylesterausbeuten oberhalb derer, die in Gegenwart der lanthanfreien Referenzprobe CHT-CO3-3.0 erhalten wurden. Es wäre demnach möglich, dass schon sehr geringe Mengen der  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -Phase zu einer Erhöhung der katalytischen Aktivität führen, wobei zu berücksichtigen ist, dass CHT-CO3-4.0-10%La im Gegensatz zum CHT-CO3-3.0 mit  $1,46\text{ cm}^3/\text{g}$  ein mehr als doppelt so großes spezifisches Porenvolumen aufweist, so dass die volumenbezogene katalytische Aktivität deutlich unterhalb der des CHT-CO3-3.0 liegt. Da wie in Abschnitt 4.2.1.1 und 4.2.1.3 bereits ausgeführt das Porenvolumen einen erheblichen Einfluss auf die erzielten Methylesterausbeuten zu haben scheint, kann die in Gegenwart des CHT-CO3-4.0-10%La im Vergleich zum CHT-CO3-3.0 höhere Methylesterausbeute vermutlich eher auf das wesentlich höhere Porenvolumen als auf den sehr geringen Gehalt an  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -Phase zurückgeführt werden.

Insgesamt führt bei den lanthanhaltigen Mischoxiden die Ausbildung der Nebenphasen zu einer im Vergleich zu den lanthanfreien Hydrotalciten deutlich höheren Umesterungsaktivität. Allerdings liegen die in Gegenwart des CHT-CO3-3.0-20%La erzielten Methylesterausbeuten trotz eines höheren Anteils an  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -Phase deutlich unterhalb derer die mit den Proben CHT-CO3-2.0-10%La und CHT-CO3-3.0-10%La-C2 erhalten wurden. Somit scheint nicht die  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -Phase allein, sondern die Kombination aus  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -Phase und Mischoxidstruktur zu einer hohen katalytischen Aktivität zu führen.

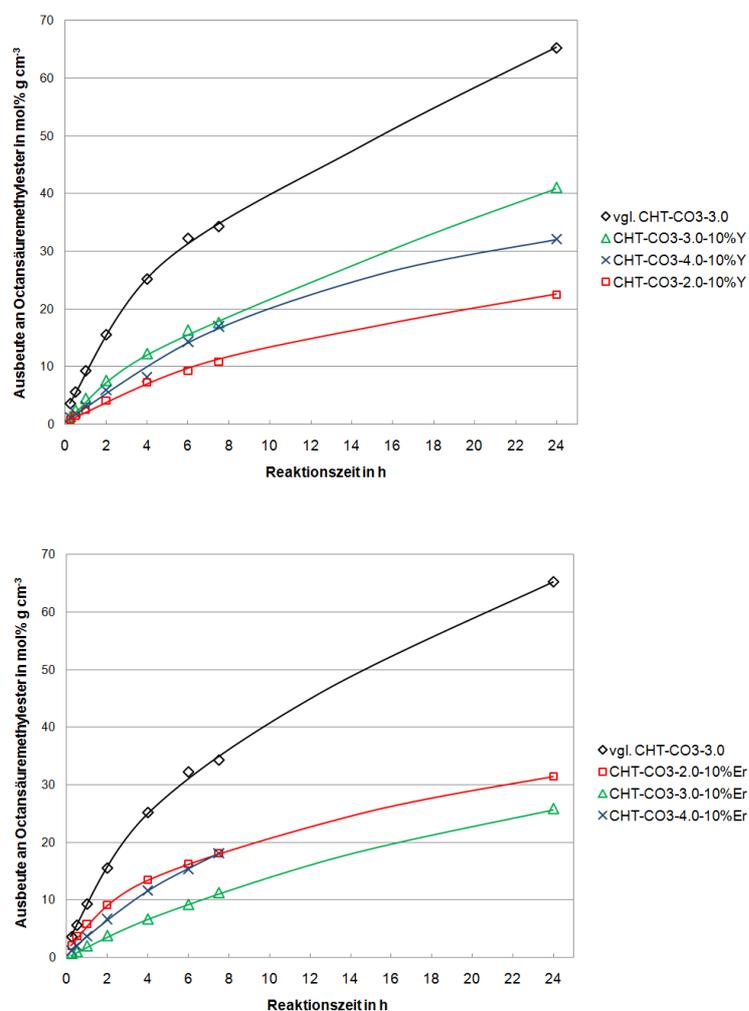
#### 4.2.1.5 YTTRIUM- UND ERBIUMHALTIGE MISCHOXIDE

Abbildung 4.57 zeigt die in Gegenwart von yttrium- und erbiumhaltigen Mischoxiden erzielten Methylesterausbeuten im Vergleich zu den Ausbeuten, die mit dem seltenerdmetallfreien CHT-CO3-3.0 erhalten wurden.



**Abbildung 4.57.** Katalytische Aktivität der yttrium- und erbiumhaltigen Mischoxide in der Umesterung von Glycerintrioctanoat im Vergleich zum seltenerdmetallfreien CHT-CO3-3.0.  $T = 65\text{ °C}$  (Siedetemperatur des Methanols), Methanol / TG = 9:1, 10 Masse% Mischoxid bezogen auf eingesetztes Triglycerid).

Im Falle der yttriumhaltigen Mischoxide liegen die Ausbeuten unterhalb der mit CHT-CO3-3.0 erzielten bzw. im Falle des CHT-CO3-3.0-10%Y nahezu gleichauf, wobei der Wert bei 24 h vermutlich ein Messfehler ist. Mit Ausnahme des CHT-CO3-2.0-10%Er zeigen auch die erbiumhaltigen Mischoxide keine bessere Aktivität als CHT-CO3-3.0. Insgesamt konnte keine eindeutige Reihenfolge der katalytischen Aktivität in Bezug auf den Seltenerdgehalt beobachtet werden. So steigen die Methylesterausbeuten bei den yttriumhaltigen Mischoxiden (CHT-Y) in der Reihenfolge CHT-CO3-2.0-10%Y < CHT-CO3-4.0-10%Y < CHT-CO3-3.0-10%Y und bei den erbiumhaltigen Mischoxiden (CHT-Er) in der Abfolge CHT-CO3-3.0-10%Er < CHT-CO3-4.0-10%Y < CHT-CO3-2.0-10%Er. Da die verschiedenen Mischoxide allerdings große Unterschiede in den spezifischen Porenvolumina mit Werten zwischen 1,08 und 1,57 cm<sup>3</sup>/g aufweisen (vgl. Tabelle 4.10), könnten diese einen Einfluss auf die erzielten Methylesterausbeuten haben. Abbildung 4.58 zeigt daher die volumenbezogenen Ausbeuten.



**Abbildung 4.58.** Volumenbezogene Ausbeuten an Octansäuremethylester in Gegenwart yttrium- und erbiumhaltiger Mischoxide im Vergleich zu CHT-CO3-3.0.

Die volumenbezogenen Ausbeuten liegen bei allen CHT-Y und CHT-Er deutlich unter denen des CHT-CO3-3.0. Somit scheint die höhere katalytische Aktivität des CHT-CO3-2.0-10%Er vielmehr auf das im Vergleich zum CHT-CO3-3.0 mehr als doppelt so hohe spezifische Porenvolumen zurückzuführen zu sein, als auf die Inkorporation von Erbium. Im Gegensatz zum Lanthan führt die Inkorporation von Yttrium und Erbium nicht zur Ausbildung von Zentren höherer Aktivität (Bildung von  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -Phasen), sondern vor allem zu einem wesentlich höheren Porenvolumen, welches die schlechtere Aktivität durch eine bessere Zugänglichkeit kompensiert. Dasselbe Phänomen wurde zudem auch beim CHT-CO3-4.0-10%La, welches ein sehr hohes Porenvolumen und keine  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -Phase aufweist, beobachtet (vgl. Abschnitt 4.2.1.4).

#### 4.2.2 BASISCHE ZEOLITHE DES LSX-TYPS

Neben den durch Kalzinierung aus Hydrotalcit-Präkursoren erhaltenen Mischoxiden wurden so genannte low silica X Zeolithe (LSX) anhand der Umesterung von Glycerintrioctanoat auf ihre katalytische Aktivität untersucht. Diese besitzen eine Faujasitstruktur und ein molares Verhältnis von  $\text{Si}/\text{Al} \approx 1$  (Abschnitt 2.2.3).

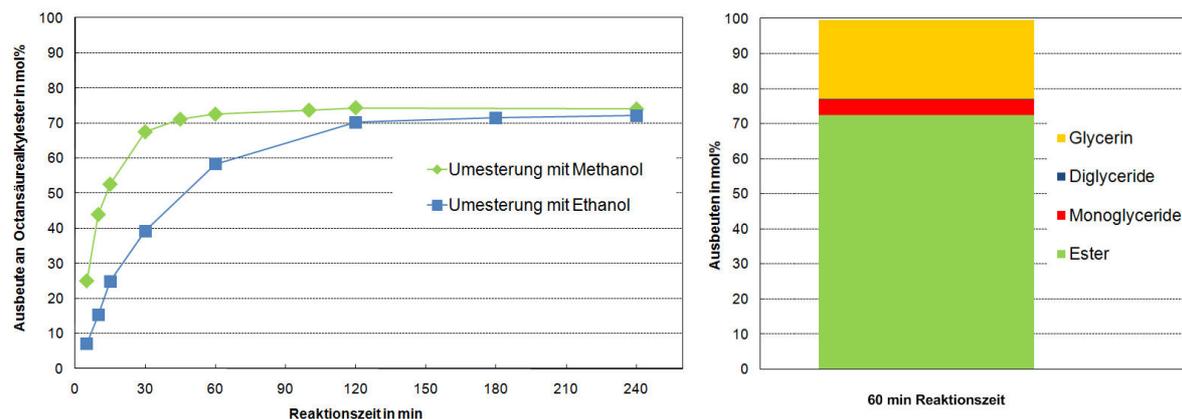
Ergebnisse einer früheren Studie zeigten, dass die katalytische Aktivität dieser Zeolithe in der Umesterung mit Abnahme der Elektronegativität der ladungskompensierenden Kationen in der Reihenfolge  $\text{Li-LSX} < \text{Na-LSX} < \text{K-LSX}$  ansteigt [123]. Diese Beobachtungen decken sich mit den Ausführungen von Barthomeuf, wonach die Basizität von basischen Zeolithen mit Faujasit-Struktur mit Abnahme der Elektronegativität der ladungskompensierenden Kationen aufgrund einer erhöhten Elektronendichte an den entsprechenden Sauerstoffatomen innerhalb des Zeolithgerüsts ansteigt [85]. Allerdings lagen die in Gegenwart von Rb-LSX, welcher laut Hattori [84] eine höhere Basizität als K-LSX besitzen sollte, erzielten Methylesterausbeuten unter denen, die mit K-LSX erhalten wurden [123]. Somit scheint es beim Rb-LSX aufgrund des hohen Ionenradiuses der Rb-Kationen Probleme bei der Zugänglichkeit zu geben [123]. Insgesamt wurden die höchsten Methylesterausbeuten in Gegenwart des K-LSX erreicht [123]. Daher wurden kaliumausgetauschte X Zeolithe (K-LSX) sowohl in Pulverform in diskontinuierlichen Reaktoren wie Rührkolben (Abschnitt 3.5.1.1) und Autoklaven (Abschnitt 3.5.1.2) als auch in Form von nach der in Abschnitt 3.2 beschriebenen Methode hergestellten Extrudate in einem halbkontinuierlich betriebenen rieselbettartigen Reaktorkonzept (Abschnitt 3.5.1.3) auf ihre katalytische Aktivität untersucht.

Im Gegensatz zu Methanol lässt sich Ethanol durch Fermentation von Kohlenhydraten aus nachwachsenden Rohstoffen herstellen [162][163]. Bei Verwendung von Ethanol als Alkoholkomponente ließe sich so ein Biodiesel produzieren, der zu 100 % aus nachwachsenden Rohstoffen besteht. Vor diesem Hintergrund wurde der K-LSX als Katalysator in der Umesterung von Glycerintrioctanoat mit Methanol und Ethanol bei der Siedetemperatur des entsprechenden Alkohols untersucht (Abschnitt 3.5.1.1).

#### 4.2.2.1 UMESTERUNG IM RÜHRKOLBEN BEI DER SIEDETEMPERATUR DES ALKOHOLS

Abbildung 4.59 zeigt die im Rührkolben (vgl. 3.5.1.1) erzielten Ausbeuten an Octansäuremethyl- bzw. Octansäureethylester bei der Siedetemperatur des entsprechenden Alkohols. Trotz der höheren Reaktionstemperatur bei der Umesterung mit Ethanol von  $T \approx 78 \text{ °C}$  im Gegensatz zu  $T \approx 65 \text{ °C}$  liegen die erzielten Ausbeuten an Ethylester deutlich unterhalb der Esterausbeuten, die mit Methanol erhalten wurden. Der Umsatz an Glycerintrioctanoat nach 30 min Reaktionszeit mit Methanol liegt bei  $X = 95 \text{ mol\%}$  während mit Ethanol lediglich ein Umsatz von  $62 \text{ mol\%}$  erzielt wurde, wobei ein nahezu vollständiger Umsatz im Fall von Methanol nach 1 h Reaktionszeit und mit Ethanol als Alkoholkomponente nach 2 h erreicht war. Ein möglicher Grund für die geringere Esterbildungsgeschwindigkeit im Falle der Umesterung mit Ethanol im Vergleich zum Methanol könnte eine geringere Nukleophilie der Spezies sein, die die Carbonylfunktion der Tri-, Di- und Monoglyceriden angreift. Nach den Ausführungen von Kulkarni et al. [10] ist der Angriff des Alkoxid-Anions und die Bildung des tetraedrischen Intermediates der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Umesterung, wobei die Nukleophilie und somit die Reaktivität der Alkoxid-Anionen mit der Kettenlänge abnimmt.

Allerdings erzielten Kim et al. [9] identische Ausbeuten in der Umesterung von Sojaöl mit Methanol und Ethanol in Gegenwart von Natriummethanolat als homogenem Katalysator, was sie auf eine bessere Löslichkeit des Ethanols in dem Sojaöl im Vergleich zum Methanol und somit auf einen besseren Stofftransport zurückführten. Im Gegensatz dazu lagen die mit dem heterogenen Katalysator  $\text{CaO-La}_2\text{O}_3$  erzielten Methylesterausbeuten deutlich über den mit Ethanol beobachteten Esterausbeuten [9]. Der Unterschied in der Esterbildungsgeschwindigkeit deutet demnach auf einen heterogenen Mechanismus bei der Umesterung in Gegenwart von K-LSX hin.



**Abbildung 4.59.** Vergleich der Umesterung von Glycerintrioctanoat (TG) mit Methanol und Ethanol als Alkoholkomponente in Gegenwart von K-LSX bei der Siedetemperatur des entsprechenden Alkohols (linke Seite) und Ausbeuten an den verschiedenen Produkten nach 60 min Reaktionszeit bei der Umesterung mit Methanol (rechte Seite). Alkohol / TG = 9:1, 10 Masse% K-LSX bezogen auf TG.

Der Triglycerid-Umsatz mit Methanol nach 1 h liegt mit 99,5 mol% in dem Bereich, der von Lotero et al. [12] für die industrielle Biodieselproduktion mit homogenen Katalysatoren angegeben ist ( $X \geq 95\%$  nach 1 h), wobei 73 mol% Octansäuremethylester, 22 mol% Glycerin und insgesamt 5 mol% Mono- und Diglyceride erhalten wurden (Abbildung 4.59). Beim Vergleich der Umsätze mit denen der industriellen Biodieselproduktion ist allerdings zu berücksichtigen, dass aufgrund der geringeren Kettenlänge des Glycerintrioctanoates im Vergleich zu den industriell eingesetzten pflanzlichen Ölen voraussichtlich eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit erzielt wird. Insgesamt machen die sowohl mit Methanol als auch mit Ethanol erzielten hohen Ausbeuten nach Reaktionszeiten von 1 - 2 h diesen Katalysator zu einer vielversprechenden Alternative zu den derzeit angewandten homogenen Basen.

Zur Untersuchung potentiellen Leachings des K-LSX wurde der Zeolith vor und nach 2 stündigem Waschen mit Methanol bei 65 °C einer Elementaranalyse unterzogen (Tabelle 4.11). Bei allen Verhältnissen ist zudem die nach Abschnitt 8.5 berechnete Standardabweichung, welche sich aufgrund der Messgenauigkeit der Elementaranalyse ergibt, aufgeführt. Die molaren Si/Al-Verhältnisse liegen sowohl vor und nach dem Waschen mit Methanol bei  $\text{Si/Al} \approx 1$ , was das niedrigste mögliche Verhältnis nach der Löwenstein-Regel ist [78]. Das Verhältnis von Kalium zu Aluminium bzw. Natrium zu Aluminium gibt an, wie viele der Kationenpositionen im Zeolithen mit Kalium- und Natriumkationen belegt sind und wird auch als Belegungsgrad bezeichnet. Bei dem verwendeten K-LSX sind demnach sowohl vor als auch nach dem Waschen mehr als 96% der belegten Kationenpositionen mit Kaliumkationen besetzt. Weiterhin nimmt das absolute molare K/Al-Verhältnis nur geringfügig von 1,016 auf 0,996 ab, wobei zu berücksichtigen ist, dass es sich dabei um

theoretische Werte handelt, da ein Verhältnis von 1 bedeuten würde, dass alle Kationenposition mit Kalium belegt sind. Da etwa 4% der Kationenpositionen gemäß der Elementaranalyse mit  $\text{Na}^+$ -Kationen besetzt sind, scheint sich der der korrekte Wert des K/Al-Verhältnisses eher am unteren Ende der Standardabweichung zu befinden. Demnach sinkt der Belegungsgrad von 96,6% durch das Waschen mit Methanol auf 95,1%. Insgesamt kann somit ein geringes Auswaschen von Kaliumkationen während der Reaktion nicht ausgeschlossen werden, wobei der Verlust an Kaliumkationen allerdings weniger als 2% betragen sollte.

**Tabelle 4.11.** Kationenverhältnisse vor und nach dem Waschen des K-LSX mit Methanol gemäß Elementaranalyse.

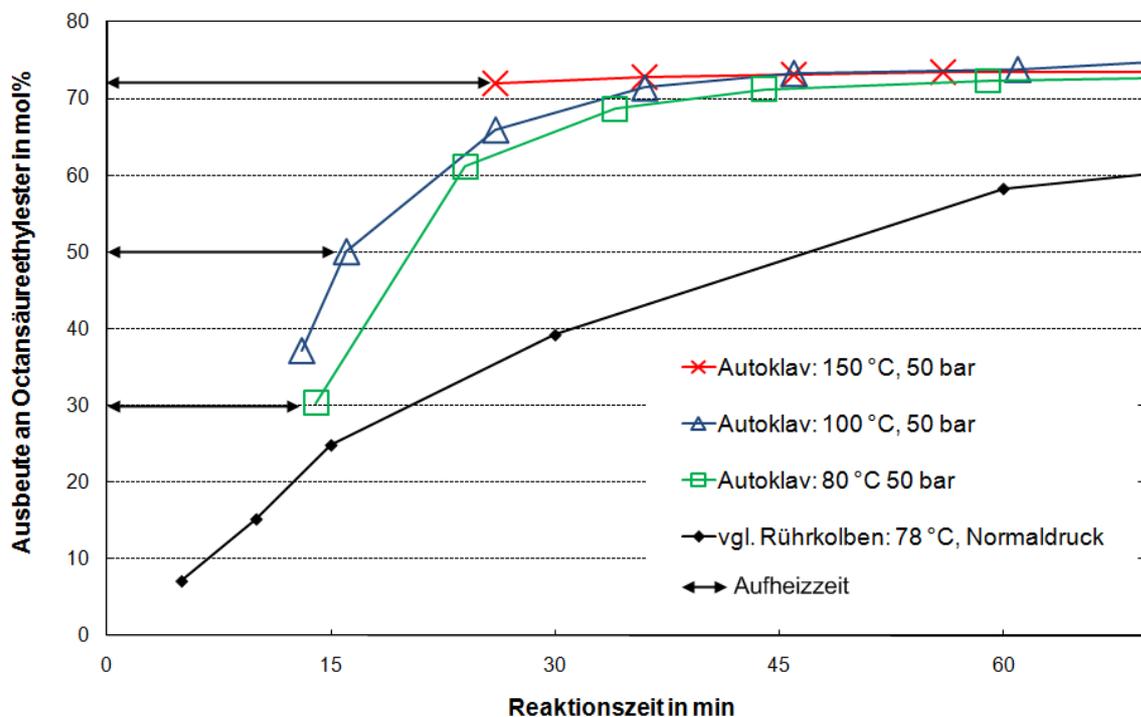
molare Verhältnisse	vor dem Waschen mit Methanol	nach dem Waschen mit Methanol
Si/Al	1,043 ± 0,078 mol/mol	1,029 ± 0,071 mol/mol
K/Al	1,016 ± 0,050 mol/mol	0,996 ± 0,045 mol/mol
Na/Al	0,037 ± 0,020 mol/mol	0,038 ± 0,018 mol/mol
K/Al/(K/Al+Na/Al)	96,5%	96,3%
Na/Al/(K/Al+Na/Al)	3,5%	3,7%

#### 4.2.2.2 UMESTERUNG IM AUTOKLAVEN BEI ERHÖHTEN TEMPERATUREN

Aufgrund der hohen Umsätze im Rührkolben (Abschnitt 4.2.2.1) sollte untersucht werden, inwiefern sich die Reaktionsgeschwindigkeit durch höhere Temperaturen noch weiter steigern lässt. Hierzu wurde die Umesterung bei Reaktionstemperaturen von 80 - 150 °C in einem Autoklaven durchgeführt, wobei ein Druck von 50 bar aufgewendet wurde um die Reaktion in der flüssigen Phase zu halten (Abschnitt 3.5.1.2).

Wie Abbildung 4.60 zeigt, steigt die Esterbildungsgeschwindigkeit in der Umesterung von Glycerintrioctanoat mit Ethanol mit der Reaktionstemperatur stark an. Während nach einer Reaktionszeit von 30 min im Rührkolben unter Rückflussbedingungen lediglich eine Ethylesterausbeute von 39 mol% erzielt wurde, liegen die Ausbeuten im Autoklaven bei 71 mol% nach 36 min bei 100 °C. Bei einer Temperatur von 150 °C läuft die Reaktion nahezu vollständig während der Aufheizzeit des Autoklaven ab. Darüber hinaus liegt die Ausbeute, die bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C im Autoklaven erzielt wurde deutlich über der im Rührkolben, obwohl beim Rührkolben ab  $t = 0$  eine Reaktionstemperatur von 78 °C herrschte und die Aufheizzeit im Autoklaven zum Erreichen von  $T = 80$  °C 14 min betrug. Obwohl ein kurzes Überheizen des Reaktors auf  $T = 90$  °C und ein höheres Ethanol/TG-

Verhältnis durch den Überdruck von 50 bar und somit einer geringeren Stoffmenge an Ethanol in der Gasphase, da nicht wie im Rührkolben freies Sieden auftritt, zu diesem Ergebnis beigetragen haben mag, deutet dies auf einen potentiellen Druck- bzw. apparatebedingten Einfluss hin.

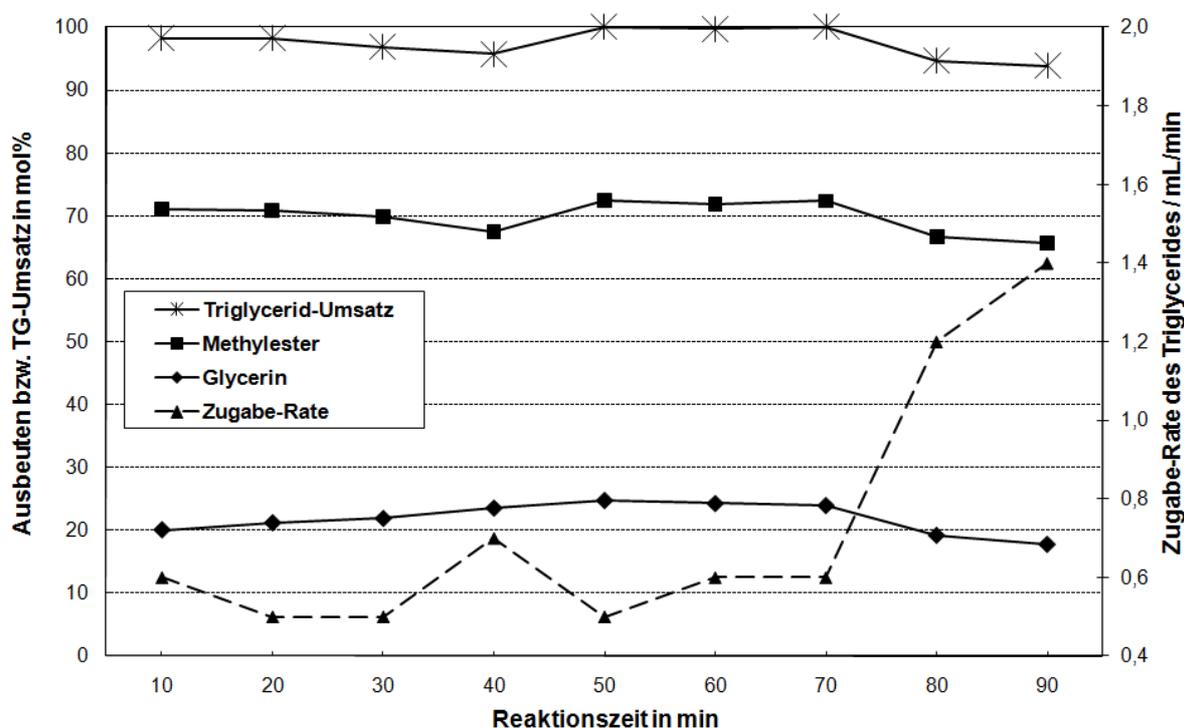


**Abbildung 4.60.** Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Esterbildungsgeschwindigkeit in der Umesterung von Glycerintrioctanoat mit Ethanol. Ethanol / TG = 9:1, 10 Masse% K-LSX bezogen auf TG.

Insgesamt konnten durch Steigerung der Reaktionstemperatur deutlich kürzere Reaktionszeiten erzielt werden. So wurde bereits nach 36 min Reaktionszeit bei  $T = 100\text{ °C}$  ein TG-Umsatz von 98 mol% erzielt, wobei die Ethylesterausbeute bei 71 mol% und die Glycerinausbeute bei 17 mol% lag. Im Vergleich zum Versuch im Rührkolben wurde also in etwa ein viertel der Reaktionszeit benötigt, so dass eine Reaktionstemperatur von  $100\text{ °C}$  bei entsprechendem Druck, um den Prozess in der flüssigen Phase zu halten wirtschaftlich sinnvoll erscheint. Im Vergleich zu dem vom Institute Francais de Petrole entwickelten Esterfip-H Prozess, welcher bei Temperaturen von  $T = 235\text{ °C}$  und  $P = 50\text{ bar}$  vollständige Triglyceridumsätze liefert [106][107][108] (vgl. Abschnitt 2.3.3), konnten in Gegenwart des K-LSX bereits bei wesentlich niedrigeren Temperaturen hohe Esterausbeuten erzielt werden. Da gemäß den Ergebnissen von Efremov [164] der Dampfdruck von Ethanol, welcher den Niedrigsieder in der Reaktionsmischung dargestellt, bei  $T = 150\text{ °C}$  bei 9,7 bar liegt, sollte ein Reaktionsdruck von 10-15 bar ausreichen um die Reaktion in der flüssigen Phase zu halten, was die Wirtschaftlichkeit eines solchen Prozesses deutlich erhöhen würde.

#### 4.2.2.3 UMESTERUNG IM HALBKONTINUIERLICH BETRIEBENEN LABORREAKTOR

Die nach Abschnitt 3.2 hergestellten Extrudate auf Basis des K-LSX wurden im halbkontinuierlich betriebenen rieselbettartigen Reaktor (Abschnitt 3.5.1.3) auf ihre katalytische Aktivität in der Umesterung von Glycerintrioctanoat mit Methanol untersucht. Die Besonderheit des verwendeten Reaktorkonzeptes besteht darin, dass außer dem Heizmedium Isopropanol keine weitere Heizung des Katalysatorbettes notwendig ist, sondern dieses durch den aufströmenden Methanoldampf beheizt wird. Abbildung 4.61 zeigt die Ergebnisse.



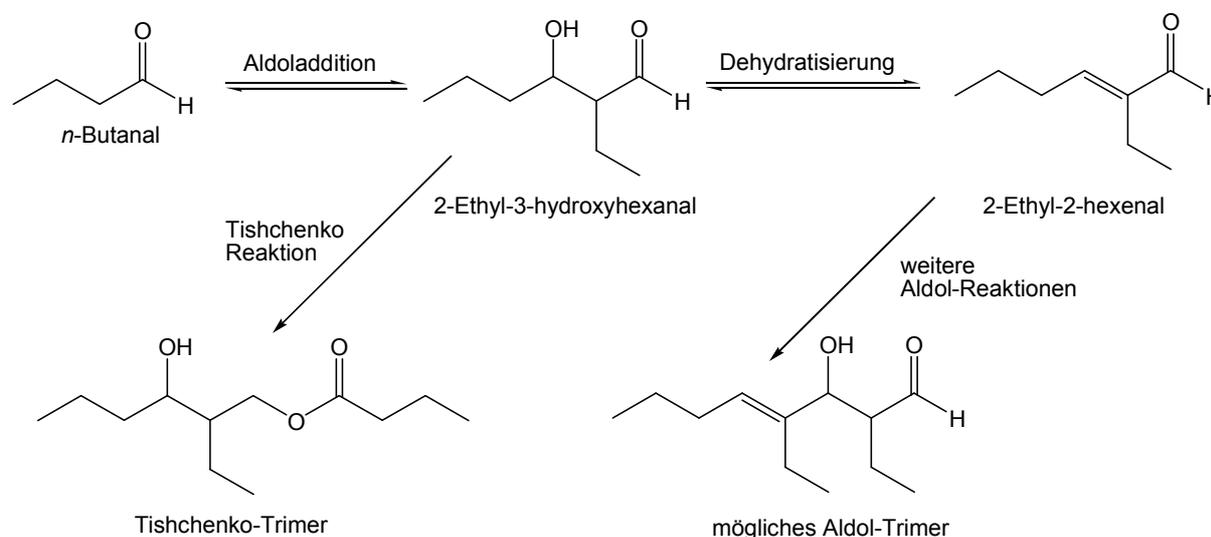
**Abbildung 4.61.** Ausbeute-Zeit-Verhalten der K-LSX-Extrudate im halbkontinuierlich betriebenen Rieselbettreaktor. Methanol/TG = 8,5; 13 Masse% Extrudate bezogen auf TG. Nach 70 min Erhöhung der TG-Zugabegeschwindigkeit (Abbildung aus *CIT* 2010, 82, 1251-1255 [125]).

Die K-LSX-Extrudate zeigen über die gesamte Reaktionszeit eine nahezu konstant hohe katalytische Aktivität mit Methylesterausbeuten von über 70 mol% bei Glycerinausbeuten von bis zu 25 mol%. Der Abfall der katalytischen Aktivität nach 40 min Reaktionszeit und am Ende der Reaktion fällt in den Bereich, in dem die Zugabegeschwindigkeit des Triglycerides erhöht wurde. Daher kann der Abfall der Ausbeute am Ende der Zugabe vielmehr auf die Erhöhung der Zugabegeschwindigkeit zurückgeführt werden als auf eine Desaktivierung des Katalysators.

## 4.3 KATALYTISCHE AKTIVITÄT BASISCHER FESTSTOFF-KATALYSATOREN IN DER ALDOLKONDENSATION

### 4.3.1 MISCHOXIDKATALYSATOREN OHNE HETEROATOME

Die nach Abschnitt 3.1 hergestellten Hydrotalcite wurden durch Kalzinierung bei  $T = 500\text{ °C}$  (Abschnitt 3.3.1) in die entsprechenden Mischoxide überführt und diese in der Aldolkondensation von *n*-Butanal über das Zwischenprodukt 2-Ethyl-3-hydroxyhexenal zu 2-Ethyl-2-hexenal (Abbildung 4.62) gemäß der in Abschnitt 3.5.2 beschriebenen Methode auf ihre katalytische Aktivität untersucht. Die Reaktion wurde in einem Autoklaven bei einem Druck von  $P = 100\text{ bar}$  durchgeführt, um die Reaktion in der Flüssigphase zu halten. Trotz dieses Überdruckes befinden sich zu Beginn der Reaktion aufgrund des Sättigungsdampfdruckes etwa 5,9 mol% des eingesetzten *n*-Butanals in der Gasphase. Dies sollte allerdings nur einen geringen Einfluss auf die Umsatz- und Ausbeuteberechnungen haben (siehe Abschnitt 8.4.1).

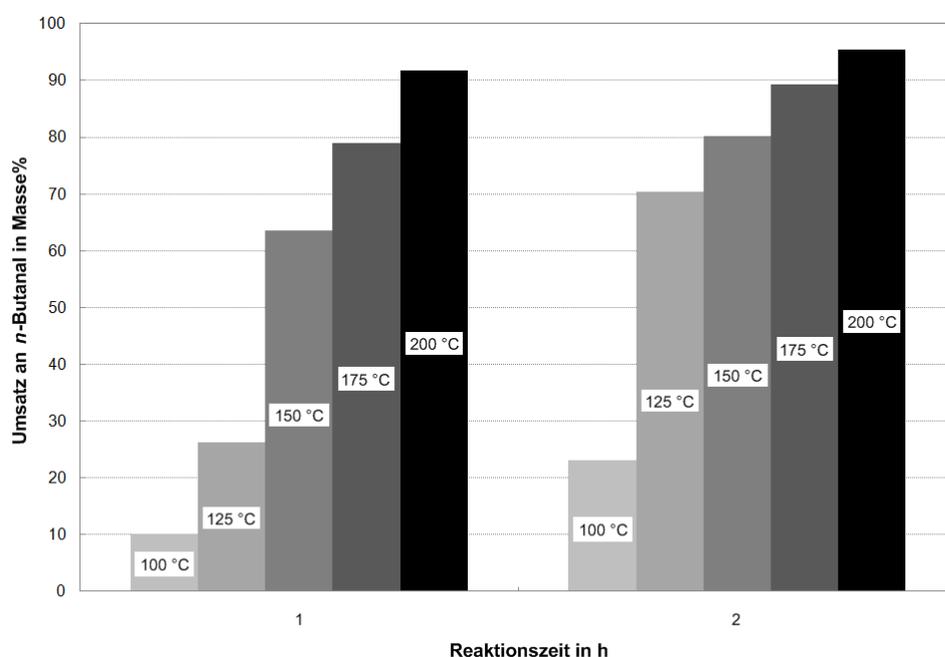


**Abbildung 4.62.** Reaktionsschema der Aldolkondensation von *n*-Butanal.

Um den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu untersuchen, wurde eine Serie von Reaktionen in Gegenwart desselben Mischoxides bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Da aufgrund der vielen Versuche eine Synthesecharge nicht ausreichte, um eine ausreichende Menge an Hydrotalcit-Präkursor zur Verfügung zu stellen, wurden mehrere Chargen mit verschiedenen molaren Mg/Al-Verhältnissen gemischt. Bei dieser Mischcharge handelt es sich um das bereits in Abschnitt 4.1.1.2 charakterisierte

HT-CO3-2.85. Zur Aldolkondensation wurde das durch Kalzinierung bei  $T = 500\text{ °C}$  kalzinierte Mischoxid mit der Bezeichnung CHT-CO3-2.85 verwendet. Bei dem Vergleich mit der Probe CHT-CO3-3.0, welche mit  $Mg/Al = 2,9$  ein ähnliches molares Kationenverhältnis aufweist, ist dies zu berücksichtigen.

Abbildung 4.63 zeigt den Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Umsatz an *n*-Butanal in Gegenwart des CHT-CO3-2.85 nach 1 und 2 h Reaktionszeit seit Erreichen der Reaktionsbedingungen, wobei die hierzu benötigte Aufheizzeit zwischen 16 und 33 min lag. Der Umsatz stieg drastisch mit der Reaktionstemperatur an. Ein besonders hoher Anstieg konnte hierbei nach 1 h Reaktionszeit zwischen 125 und 150 °C verzeichnet werden, während bei weiterer Temperaturerhöhung der Umsatzanstieg geringer ausfiel. Aus diesem Grunde wurden alle weiteren Experimente bei einer Reaktionstemperatur von 150 °C durchgeführt.

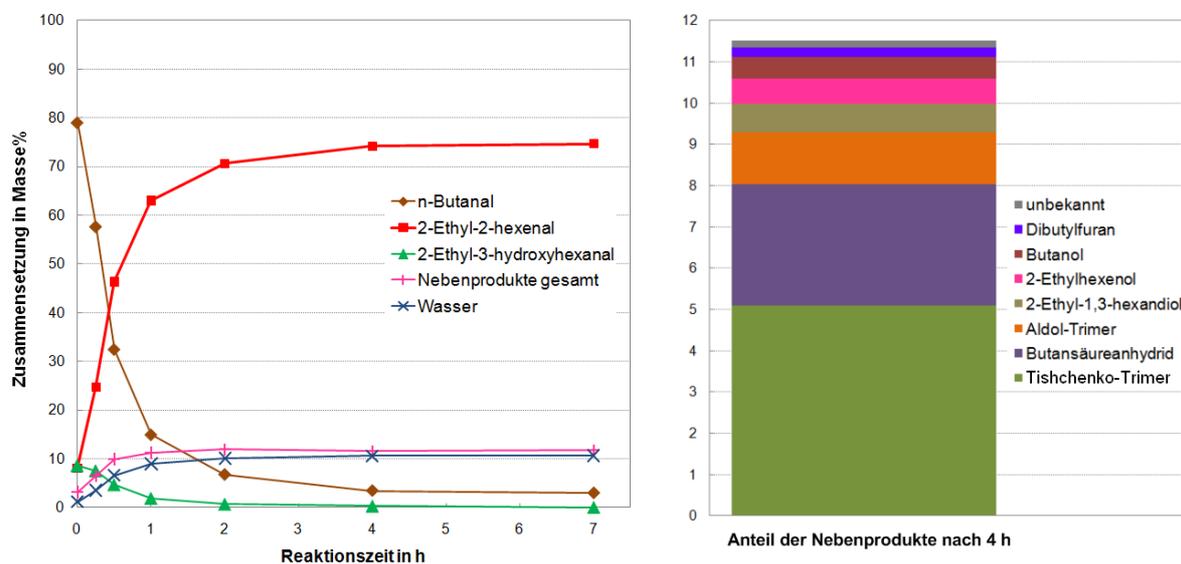


**Abbildung 4.63.** Einfluss der Reaktionstemperatur auf den *n*-Butanal Umsatz.  $P = 100\text{ bar}$ ; 5 Masse% CHT-CO3-2.85 bezogen auf *n*-Butanal.

Neben dem Zielprodukt 2-Ethyl-2-hexenal und dem Zwischenprodukt 2-Ethyl-3-hydroxyhexanal konnte mittels GC/MS ein trimerer Glykolester (Tishchenko-Trimer) als Hauptnebenprodukt identifiziert werden (Abschnitt 8.4.2), welcher durch Reaktion des intermediären 2-Ethyl-3-hydroxyhexanal mit *n*-Butanal gebildet wird [120]. Darüber hinaus wurden Butansäureanhydrid, Butanol, 2-Ethyl-1,3-hexandiol, 2-Ethylhexenol sowie Spuren von 2,5-Dibutylfuran und Ethylacrolein anhand der GC/MS-Spektren in der Reaktionsmischung nachgewiesen (Abschnitt 8.4.2). Bei längeren Reaktionszeiten entsteht zudem eine höher molekulare Komponente, wobei es sich voraussichtlich um ein Aldol-

Trimer handelt, das durch weitere Aldolkondensation von 2-Ethyl-2-hexenal mit *n*-Butanal entsteht (Abbildung 4.62). Der Anteil an Peaks, die nicht identifiziert werden konnten lag unterhalb von 1% der Chromatogrammfäche.

Abbildung 4.64 zeigt die Zusammensetzung der Reaktionsmischung in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur in Gegenwart der Katalysatorprobe CHT-CO3-3.0 sowie die Anteile der einzelnen Nebenprodukte nach 4 h Reaktionszeit. Der Reaktionsverlauf ist typisch für eine Folgereaktion in einem späten Stadium, wobei das Maximum an 2-Ethyl-3-hydroxyhexanal während der Aufheizzeit (25 min) bereits erreicht wurde und somit bei  $t = 0$  liegt. Nach 4 h Reaktionszeit konnte keine Veränderung der Zusammensetzung mehr beobachtet werden, was darauf hindeutet, dass das chemische Gleichgewicht erreicht worden ist. Die Gleichgewichtszusammensetzung besteht somit aus 75 Masse% 2-Ethyl-3-hexenal, 3 Masse% nicht umgesetztem *n*-Butanal, 11 Masse% Wasser aus der Dehydratisierung und 11 Masse% Nebenprodukten, wovon das Tishchenko-Trimer etwa die Hälfte ausmacht. Im Gegensatz dazu wurde kein Butylbutyrat in der Reaktionsmischung gefunden, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass die Kreuz-Tishchenko-Reaktion zwischen dem 2-Ethyl-3-hydroxyhexanal und *n*-Butanal wesentlich schneller abläuft als die Tishchenko-Veresterung des *n*-Butanals [120].

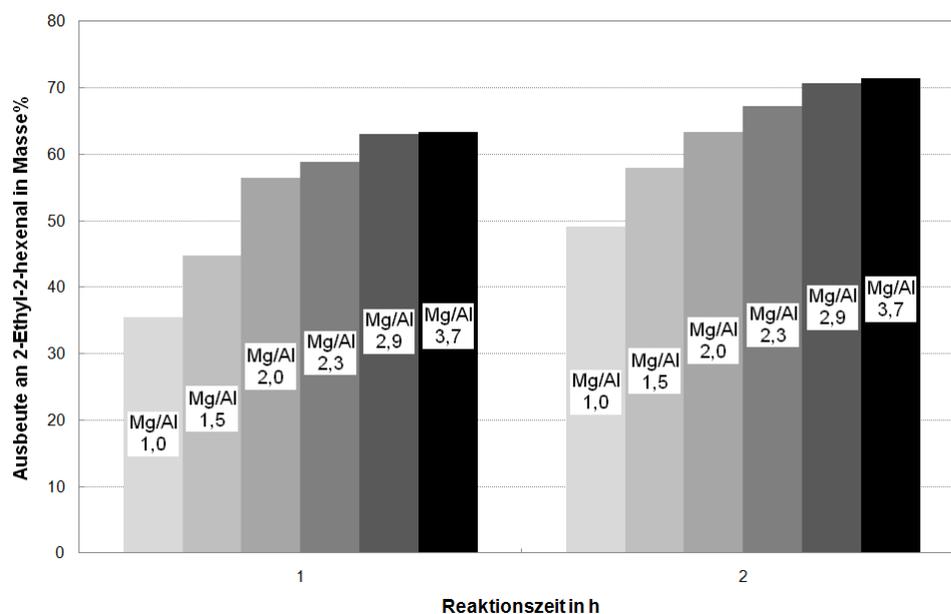


**Abbildung 4.64.** Zusammensetzung der Reaktionsmischung in der Aldolkondensation von *n*-Butanal in Abhängigkeit der Reaktionszeit (linke Seite) und Anteile der einzelnen Nebenprodukte nach 4 h Reaktionszeit in Gegenwart von CHT-CO3-3.0 (rechte Seite).  $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 100\text{ bar}$ , 5 Masse% CHT-CO3-3.0 bezogen auf *n*-Butanal.

Im Vergleich zur heterogen katalysierten Aldolkondensation zeigt die reine thermische Umsetzung des *n*-Butanals ohne Katalysator einen deutlich geringeren Umsatz von lediglich 25 Masse% nach 4 h Reaktionszeit, wobei als Hauptprodukt das Tishchenko-Trimer mit einer Selektivität von  $S = 53$  Masse% erhalten wurde. Der Anteil an der Reaktionsmischung lag mit 13 Masse% mehr als doppelt so hoch wie in der katalysierten Reaktion. Dies deutet darauf hin, dass die Bildung des Tishchenko-Trimers hauptsächlich durch thermische Umsetzung erfolgt und durch den entsprechenden Katalysator teilweise unterdrückt wird, da dieser die Dehydratisierung des 2-Ethyl-3-hydroxyhexanals beschleunigt.

Die katalytische Aktivität der in Abschnitt 4.1.1.1 charakterisierten Mischoxide in der Aldolkondensation von *n*-Butanal steigt mit dem molaren Mg/Al-Verhältnis (Abbildung 4.65). Die in Gegenwart von Mischoxiden mit  $Mg/Al = 2,9 - 3,7$  erzielten Ausbeuten liegen deutlich über denen, die mit Mischoxiden mit niedrigeren Verhältnissen erhalten wurden, wobei die Selektivitäten bezüglich 2-Ethyl-2-hexenal mit 70 - 77 Masse% in einem relativ kleinen Bereich ebenfalls mit dem molaren Mg/Al-Verhältnis ansteigen. Bei der Umesterung von Glycerintrioctanoat (Abschnitt 4.2.1.1) hingegen wurde mit denselben Mischoxiden ein Maximum der Ausbeute bei  $Mg/Al = 2,0$  bzw.  $Mg/Al = 2,9$  beobachtet (Abbildung 4.51), wobei die volumenbezogene Ausbeute bei  $Mg/Al = 2,9$  (Abbildung 4.52) am höchsten lag, was mit den Ergebnissen von Xie et al. [13] korrelierte, die ein Maximum in der katalytischen Aktivität von Mischoxiden in der Umesterung von Sojaöl bei  $Mg/Al = 3$  feststellten [13]. Das Maximum der Basizität bei Al/Mg-CHT liegt laut Xie et al. [13] ebenfalls bei  $Mg/Al = 3$ . Nach den in Abbildung 4.65 dargestellten Ergebnissen weisen demnach nicht die am stärksten basischen Mischoxide die höchste katalytische Aktivität auf. Eine Erklärung hierfür könnte in dem von Di Cosimo et al. [44] vorgeschlagenen Mechanismus für die heterogen katalysierte Aldolkondensation von Acetaldehyd liegen, wonach neben basischen Zentren saure Zentren zur Stabilisierung der Hydroxyaldehyd-Intermediate erforderlich sind (Abbildung 2.22). Somit scheint das richtige Verhältnis von basischen zu sauren Zentren in dem Mischoxid-Katalysator eine größere Bedeutung für hohe Reaktionsgeschwindigkeiten zu besitzen als die Gesamtbasizität.

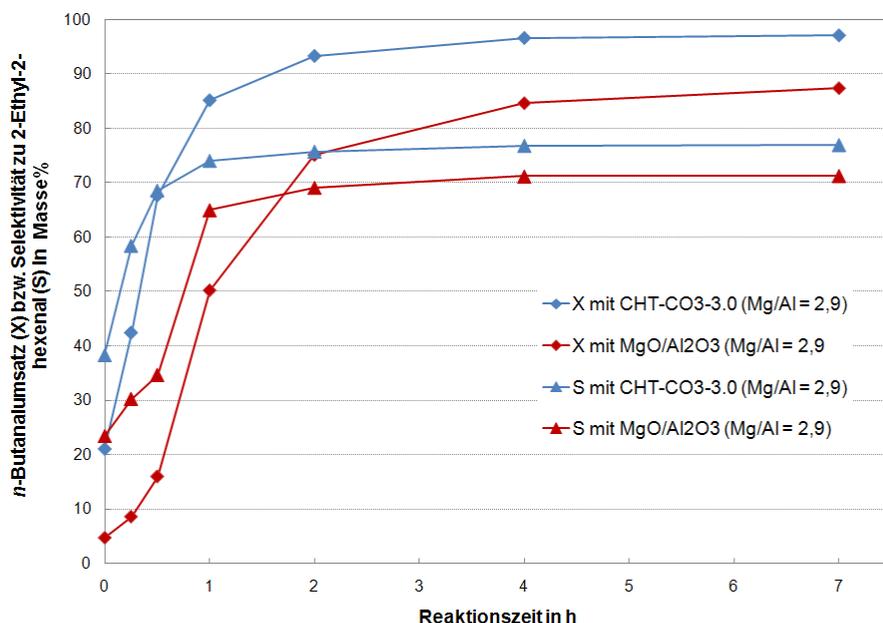
Weiterhin zeigte CHT-CO3-2.0 im Vergleich zur Umesterung keine erhöhte katalytische Aktivität in der Aldolkondensation aufgrund des höheren Porenvolumens (vgl. Abschnitt 4.2.1.1). Das Porenvolumen der Mischoxide scheint daher in der Aldolkondensation vermutlich aufgrund der im Vergleich zu den sperrigen Triglyceridmolekülen deutlich kleineren *n*-Butanalmolekülen einen weitaus geringeren Einfluss zu besitzen als bei der Umesterung.



**Abbildung 4.65.** Einfluss des molaren Mg/Al-Verhältnisses auf die katalytische Aktivität der Mischoxide ohne Heteroatome: CHT-CO3-1.0 (Mg/Al = 1,0), CHT-CO3-1.5 (Mg/Al = 1,5), CHT-CO3-2.0 (Mg/Al = 2,0), CHT-CO3-2.5 (Mg/Al = 2,3), CHT-CO3-3.0 (Mg/Al = 2,9), CHT-CO3-4.0 (Mg/Al = 3,7). T = 150 °C, P = 100 bar, 5 Masse% CHT bezogen auf *n*-Butanal.

Insgesamt liegt der Umsatz an *n*-Butanal nach 2 h in Gegenwart der aktivsten Katalysatoren CHT-CO3-3.0 und CHT-CO3-4.0 bei 92 - 93 Masse% und einer Ausbeute an 2-Ethyl-2-hexenal von 71 Masse %, wobei das bei der Dehydratisierung des 2-Ethyl-3-hydroxyhexanals gebildete Wasser mit etwa 10 Masse % den größten Teil der Nebenprodukte ausmacht. Dies macht diese Mischoxide zu vielversprechenden Katalysatoren für die Entwicklung eines heterogen katalysierten Prozesses für die Aldolkondensation von *n*-Butanal. Im Vergleich beschreibt das US-Patent 5144089 lediglich maximale Umsätze an *n*-Butanal von 76% und Ausbeuten an 2-Ethyl-2-hexenal von 62% bei einer Reaktionstemperatur von T = 160 °C in einem kontinuierlich betriebenen Prozess in Gegenwart von kalzinierten Mg/Al-Hydrotalciten mit Mg/Al = 1,5 [165]. Um zu untersuchen, in welchem Maße eine mechanische Oxidmischung aus MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ebenfalls als Katalysator eingesetzt werden kann, wurde die Aldolkondensation nach der in Abschnitt 3.5.2.2 beschriebenen Methode mit einer Oxidmischung aus MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einem molaren Verhältnis von Mg/Al = 2,9 durchgeführt. Allerdings lag der erzielte Umsatz deutlich unterhalb des Umsatzes, der in Gegenwart des Mischoxides CHT-CO3-3.0 erhalten wurde (Abbildung 4.66.) Darüber hinaus zeigte die Reaktion mit der mechanischen Oxidmischung als Katalysator eine deutlich geringe Selektivität zu 2-Ethyl-2-hexenal, was vor allem auf die doppelt so hohe Ausbeute an dem

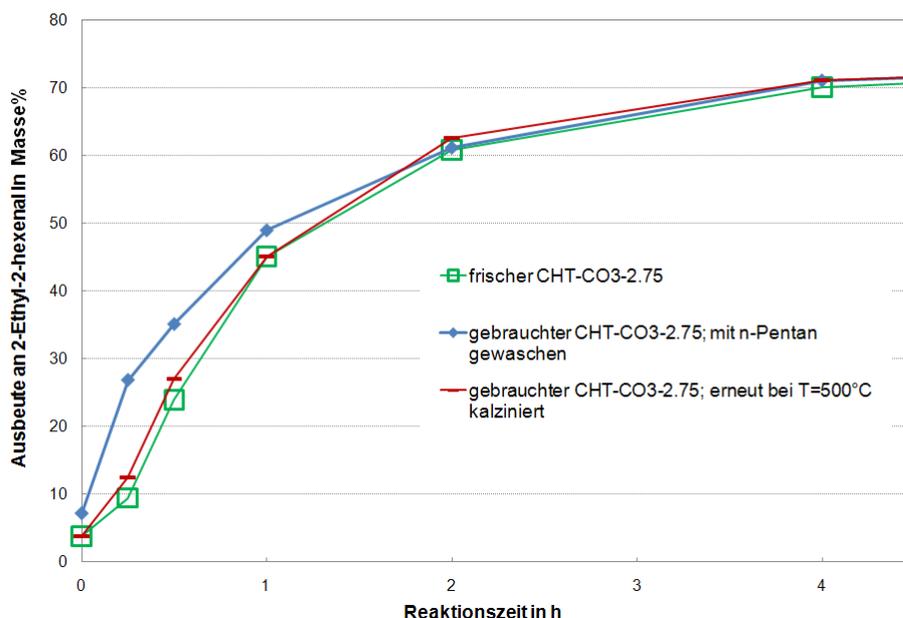
Tishchenko-Trimer zurückzuführen ist, welche mit 13 Masse % nach 4 h Reaktionszeit in der Größenordnung der unkatalysierten Reaktion liegt.



**Abbildung 4.66.** Vergleich der katalytischen Aktivitäten des Mischoxides CHT-CO3-3.0 mit einer mechanischen Mischung aus MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit gleichem Mg/Al-Verhältnis. T = 150 °C, P = 100 bar, 5 Masse% Katalysator bezogen auf *n*-Butanal.

Zudem weist der Kurvenverlauf des mit der Oxidmischung MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erhaltenen Umsatzes und auch der Selektivität einen deutlichen S-Verlauf auf, welches auf ein Katalysatorleaching hindeuten könnte. Eine andere Erklärung wäre die Umwandlung der Oxidstruktur des MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch die bei der Reaktion aufgrund des bei der Dehydratisierung gebildeten Wasser vorherrschenden hydrothermalen Bedingungen in eine Struktur, welche eine höhere katalytische Aktivität besitzt. So beschreiben z. B. Newman et al. [166] die Herstellung von Hydrotalcitmaterialien durch Hydrothermalsynthese ausgehend von Magnesium- und Aluminiumoxid.

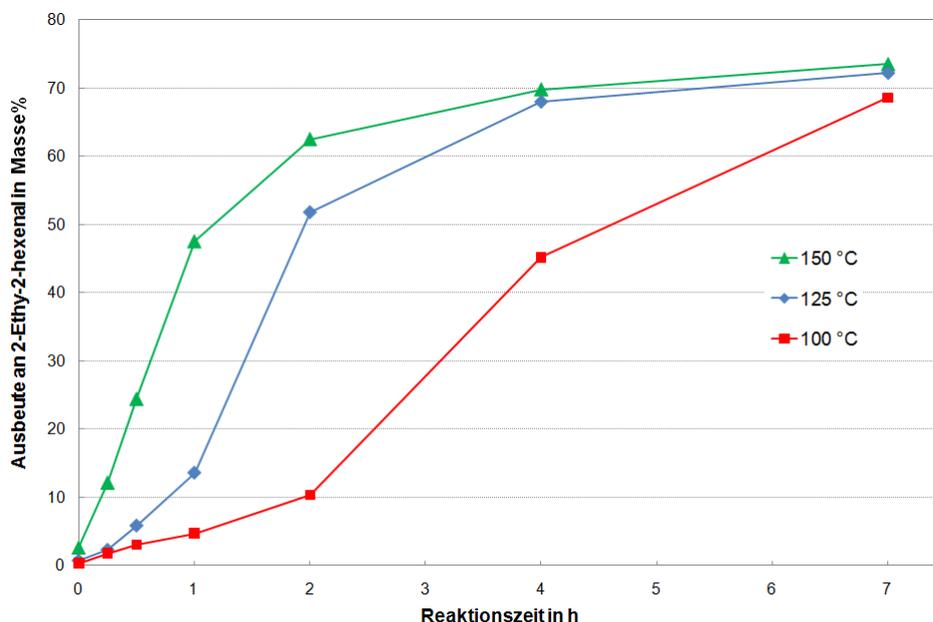
Zur Untersuchung der Wiederverwendbarkeit der Mischoxidkatalysatoren in der Aldolkondensation wurde eine Mischung von verschiedenen Hydrotalcitchargen mit einem molaren Verhältnis von Mg/Al = 2,75 (HT-CO3-2.75) gemäß Elementaranalyse bei T = 500 °C zu dem entsprechenden Mischoxid CHT-CO3-2.75 kalziniert und dieses in der Aldolkondensation als Katalysator eingesetzt. Der gebrauchte Katalysator wurde entweder mit *n*-Pentan gewaschen und bei T = 95 °C für 80 h getrocknet oder nach dem Waschen mit *n*-Pentan erneut bei T = 500 °C kalziniert. Abbildung 4.67 stellt die mit den wiederverwendeten Mischoxiden erhaltenen Ausbeuten an 2-Ethyl-2-hexenal im Vergleich zum ungebrauchten CHT-2.75 dar.



**Abbildung 4.67.** Wiederverwendbarkeit der Mischoxidkatalysatoren in der Aldolkondensation.  $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 100\text{ bar}$ , 5 Masse% CHT bezogen auf *n*-Butanal.

Das vor dem Wiedereinsatz erneut kalzinierte Mischoxid zeigt hierbei ein nahezu gleiches Ausbeute-Zeit-Verhalten wie der ungebrauchte CHT-CO3-2.75. Darüber hinaus liegen die mit dem lediglich vor der Wiederverwendung gewaschenen Mischoxid erhaltenen Ausbeuten unterhalb von 2 h Reaktionszeit deutlich über denen, die mit dem frischen CHT-CO3-2.75 erzielt wurden. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte ein Strukturübergang von der Mischoxidstruktur in eine teilweise rehydratisierte Struktur sein, welche eine höhere katalytische Aktivität aufweist. So beobachteten Tichit et al. [67] eine in situ Rehydratisierung des Mischoxides in der Aldolkondensation von Aceton bei Einsatz von Aceton/Wasser im Verhältnis 95 : 5. Darüber hinaus zeigten zuvor in der Gasphase rehydratisierte Materialien eine wesentlich höhere katalytische Aktivität als die kalzinierten Hydrotalcite [67]. Aufgrund des hohen Wasseranteils in der Reaktionsmischung bei der Aldolkondensation von *n*-Butanal zu 2-Ethyl-2-hexenal und der hydrothermalen Bedingungen innerhalb des Autoklaven erscheint ein ähnlicher Effekt wahrscheinlich. Weiterhin zeigen die Ausbeutekurven bei Reaktionstemperaturen  $T < 150\text{ }^{\circ}\text{C}$  einen deutlich S-förmigen Verlauf (Abbildung 4.68), der mit steigender Reaktionstemperatur abnimmt. Dies deutet ebenfalls auf die Umwandlung der Mischoxidstruktur in eine Struktur mit einer höheren katalytischen Aktivität hin. Während bei Temperaturen  $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  die Reaktion langsam abläuft und die gebildete Wassermenge erst nach etwa 2 h Reaktionszeit für eine Rehydratisierung ausreicht, geschieht dies bei  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufgrund der höheren Reaktionsgeschwindigkeit und der somit schnelleren Wasserbildung nach 1 h Reaktionszeit bzw. schon während der

Aufheizzeit. Eine andere Begründung für den S-Verlauf wäre ein Katalysatorleaching. Dieses ist aufgrund der Wiederverwendbarkeit der Mischoxide ohne Aktivitätsverlust allerdings nahezu ausgeschlossen

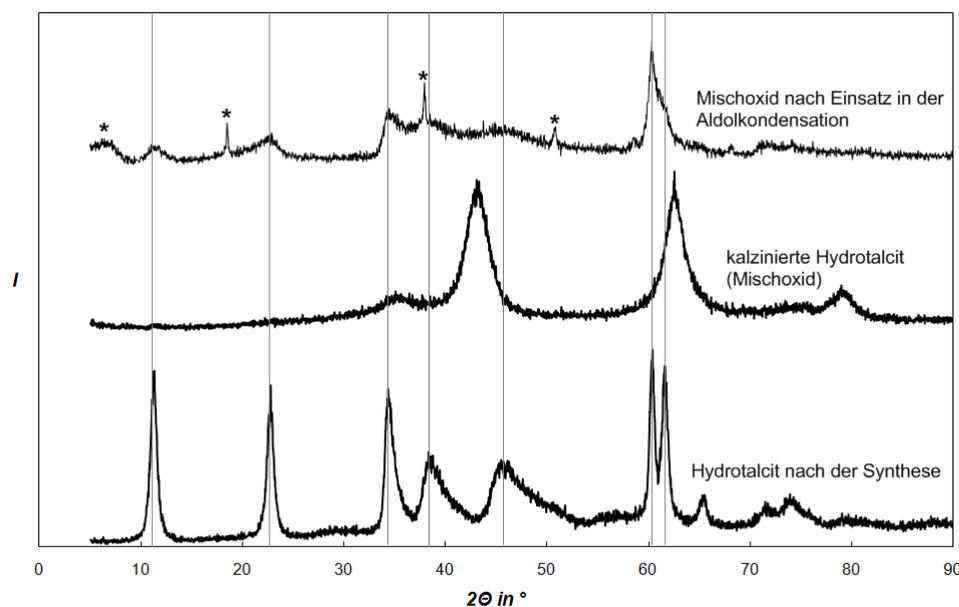


**Abbildung 4.68.** Einfluss der Reaktionstemperatur auf das Ausbeute-Zeit-Verhalten bei der Aldolkondensation von *n*-Butanal. P = 100 bar, 5 Masse% CHT-CO3-2.85 bezogen auf *n*-Butanal.

Um eine mögliche Rehydratisierung während der Aldolkondensation genauer zu untersuchen, wurde ein Mischoxid nach der Reaktion sorgfältig mit *n*-Pentan gewaschen, unter Stickstoff getrocknet und anschließend mittels Pulverdiffraktometrie vermessen (Abbildung 4.69).

Das kalzinierte Hydrotalcit vor dem Einsatz in der Aldolkondensation weist die typischen Reflexe der Mischoxidstruktur bei  $2\theta \approx 37^\circ$ ,  $43^\circ$ ,  $62^\circ$  auf (vgl. Abschnitt 4.1). Nach dem Einsatz in der Aldolkondensation hingegen sind die Reflexe bei  $2\theta \approx 43^\circ$ ,  $62^\circ$  verschwunden und das entsprechende Diffraktogramm des gebrauchten Mischoxids zeigt Reflexe geringer Intensität bei Goniometerwinkeln  $2\theta$ , die charakteristisch für eine Doppelschichtmetallhydroxidstruktur sind. Zusätzlich wurden Reflexe beobachtet, die weder der ursprünglichen Hydrotalcit-Struktur noch der Mischoxidstruktur zugeordnet werden konnten. Demnach erfolgt während der Aldolkondensation eine partielle Wiederherstellung der Schichtstruktur, wobei eine zusätzliche kristalline Phase ausgebildet zu werden scheint.

Insgesamt zeigen die in Abbildung 4.67 dargestellten Ergebnisse, dass die Mischoxidkatalysatoren ohne Verlust der katalytischen Aktivität wiederverwendet werden können. Daher erscheint ein Einsatz dieser Materialien als Katalysatoren in einem industriellen Prozess wie einem kontinuierlich betriebenen Festbettreaktor möglich.

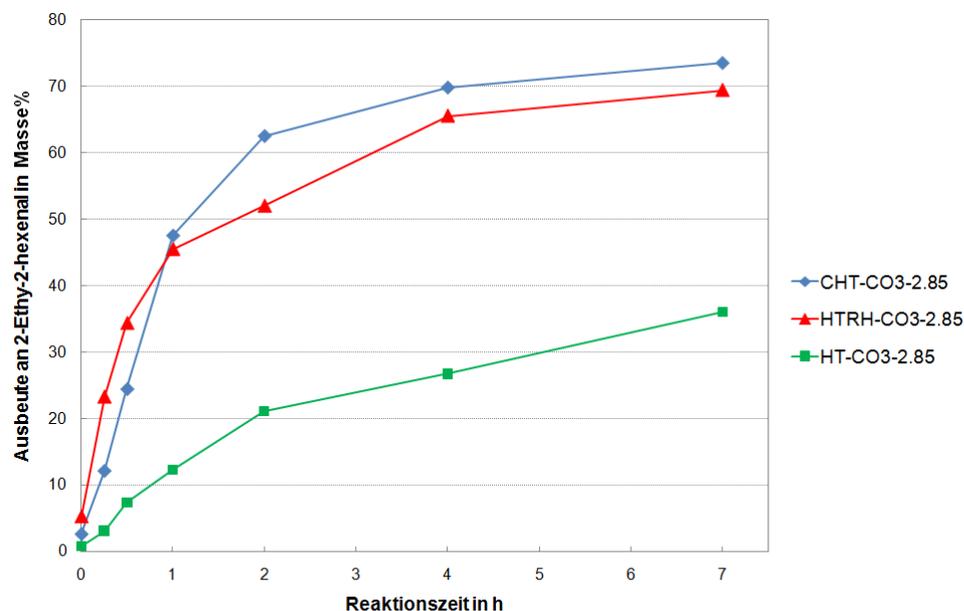


**Abbildung 4.69.** Pulverdiffraktogramm eines exemplarischen Hydrotalcites vor und nach der Kalzinierung bei  $T = 500\text{ °C}$  sowie des erhaltenen Mischoxides nach dem Einsatz als Katalysator in der Aldolkondensation von *n*-Butanal. Reflexe, welche weder einer Hydrotalcit- noch einer Mischoxidstruktur zugeordnet werden konnten sind mit \* markiert.

#### 4.3.1.1 EINFLUSS VON KALZINIERUNG UND REHYDRATISIERUNG

Um den Einfluss der Kalzinierung und Rehydratisierung genauer zu untersuchen wurde die Hydrotalcitmischcharge HT-CO3-2.85 bei  $T = 500\text{ °C}$  kalziniert und anschließend nach den in Abschnitt 3.3.3 beschriebenen Methode rehydratisiert, wodurch die ursprüngliche Hydrotalcitstruktur wiederhergestellt wurde (Abbildung 4.9). Allerdings ist die Rehydratisierung mit einer deutlichen Abnahme der Oberfläche und vor allem des Porenvolumens verbunden (vgl. Tabelle 4.2). Sowohl der ursprüngliche Hydrotalcit HT-CO3-2.85 als auch das durch Kalzinierung erhaltene Mischoxid CHT-CO3-2.85 und der rehydratisierte Hydrotalcit HTRH-CO3-2.85, welcher im Gegensatz zum ursprünglichen Hydrotalcit anstelle der Carbonatanionen hauptsächlich Hydroxyanion in der Zwischenschicht aufweist (vgl. Abschnitt 4.1.1.2), wurden anschließend anhand der Aldolkondensation von *n*-Butanal bei  $T = 150\text{ °C}$  auf ihre katalytische Aktivität untersucht. Wie Abbildung 4.70 zeigt, führt die Kalzinierung des HT-CO3-2.85 zum Mischoxid CHT-CO3-2.85 zu einem deutlichen Anstieg der katalytischen Aktivität, der vor allem auf die Vergrößerung der Oberfläche und des Porenvolumens zurückzuführen ist. So wurden in Gegenwart des Hydrotalcits und des

Mischoxides nahezu identische oberflächen- bzw. volumenbezogene Ausbeuten erhalten (Abbildung 4.71).



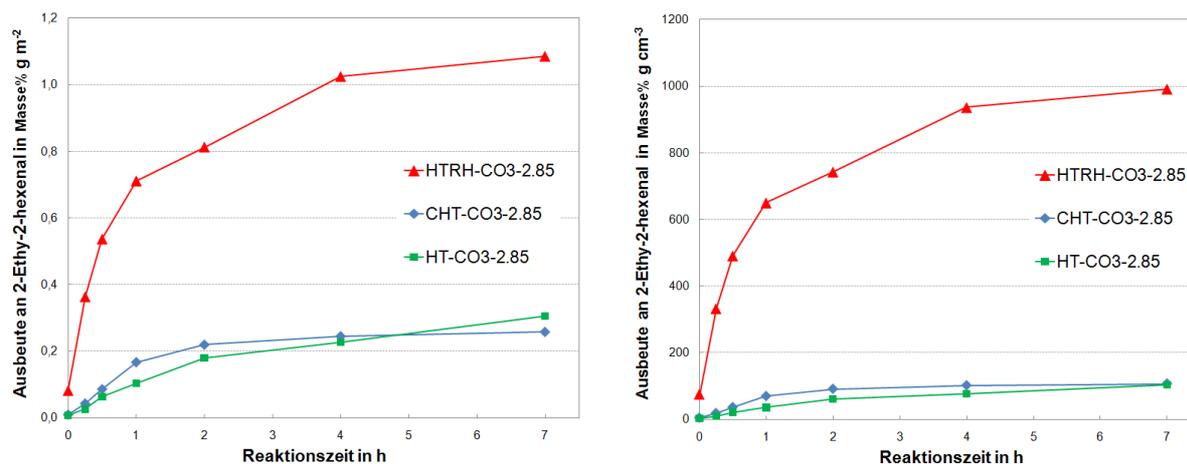
**Abbildung 4.70.** Einfluss von Kalzinierung und Rehydratisierung auf die katalytische Aktivität von Hydrotalcit-Materialien.  $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 100\text{ bar}$ , jeweils 5 Masse% Katalysator bezogen auf *n*-Butanal.

Unterhalb von 1 h Reaktionszeit wurden deutlich höhere Ausbeuten in Gegenwart des rehydratisierten Hydrotalcites HTRH-CO3-2.85 beobachtet als mit dem entsprechenden Mischoxid. Bei längeren Reaktionszeiten fällt hingegen die katalytische Aktivität des HTRH-CO3-2.85 hinter der des CHT-CO3-2.85 zurück. Dies kann möglicherweise auf eine Strukturveränderung während der Reaktion zurückgeführt werden.

Das kalzinierte und anschließend rehydratisierte Hydrotalcit besitzt trotz einer um den Faktor zwei geringeren spezifischen Oberfläche und eines um den Faktor sieben niedrigeren spezifischen Porenvolumens (Tabelle 4.2) eine nahezu doppelt so hohe katalytische Aktivität wie das ursprüngliche Hydrotalcit. Die somit wesentlich höhere katalytische Aktivität pro Oberfläche und vor allem Porenvolumen (Abbildung 4.71) deutet darauf hin, dass Hydrotalcite mit Hydroxyanionen Zentren höherer Aldolisierungsaktivität besitzen als Hydrotalcite mit Carbonatzwischenschichtanionen, welches durch einen Übergang von Lewis- zu Brønstedt-Basizität durch die Kalzinierung und anschließende Rehydratisierung erklärt werden könnte. Di Cosimo et al. [44] berichten in diesem Zusammenhang, dass kalzinierte Hydrotalcite Oberflächenzentren schwacher ( $\text{OH}$ -Gruppen), mittlerer (Mg-O-Paare) und hoher ( $\text{O}^{2-}$ -Anionen) Basizität besitzen, während die Basizität in rehydratisierten Hydrotalciten auf die Anwesenheit der Hydroxy-Zwischenschichtanionen zurückgeführt

werden kann, welche als aktive Brønstedt-Zentren in Flüssigphasen-Aldolkondensationen fungieren [42][64].

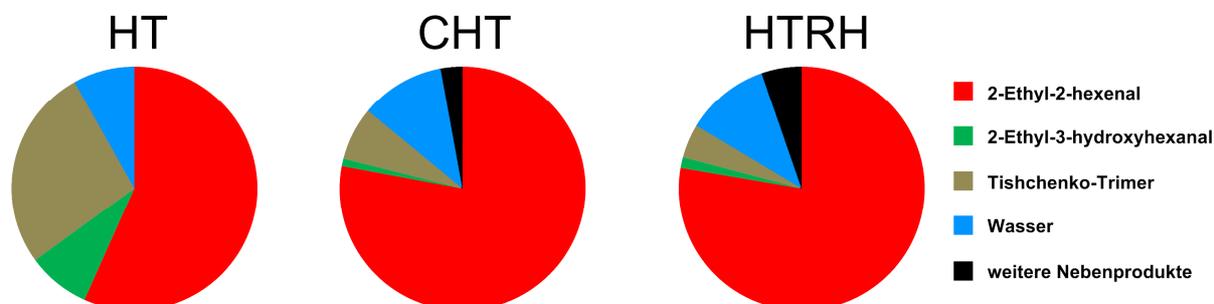
Die hohe katalytische Aktivität des HTRH-CO3-2.85 trotz des sehr geringen spezifischen Porenvolumens könnte zudem dadurch erklärt werden, dass nach Roelofs et al. [42][64] nur Hydroxy-Ionen, die sich in unmittelbarer Nähe der Kanten der Hydrotalcit-Kristallflächen befinden, für Reaktanden zugänglich sind. Demnach sollte das Porenvolumen der rehydratisierten Hydrotalcite keinen großen Einfluss auf die katalytische Aktivität haben.



**Abbildung 4.71.** Einfluss von Kalzinierung und Rehydratisierung auf die oberflächen- (linke Seite) und volumenbezogenen Ausbeuten (rechte Seite) an 2-Ethyl-2-hexenal.

Der Einsatz der verschiedenen Hydrotalcitmaterialien HT, CHT und HTRH als Katalysatoren führt nicht nur zu verschiedenen hohen Ausbeuten, sondern beeinflusst darüber hinaus auch die Selektivität der Reaktion. Während bei den Proben CHT-CO3-2.85 und HTRH-CO3-2.85 in etwa identische Selektivitäten bezüglich 2-Ethyl-2-hexenal und der weiteren Produkte gefunden wurden, zeigt die Reaktion in Gegenwart des ursprünglichen Hydrotalcit-Präkursors HT-CO3-2.85 eine deutlich geringere Selektivität bezüglich 2-Ethyl-2-hexenal und eine fast viermal so hohe Selektivität zum Tishchenko-Trimer und zum 2-Ethyl-3-hydroxyhexanal (Abbildung 4.72), was vermutlich auf die geringere Reaktionsgeschwindigkeit der Dehydratisierung desselbigen zurückzuführen ist. Da die Bildung des Tishchenko-Trimers wie in Abschnitt 4.3.1 ausgeführt hauptsächlich thermisch bedingt ist, führt eine langsamere Reaktionsgeschwindigkeit der Aldolkondensation und vor allem der Dehydratisierung des 2-Ethyl-3-hydroxyhexanals zur vermehrten Bildung des Tishchenko-Trimers. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei Mischoxiden mit verschiedenen molaren Mg/Al-Verhältnissen gemacht. So sinkt die Ausbeute an Tishchenko-Trimer mit steigendem Mg/Al-Verhältnis und somit steigender Reaktionsgeschwindigkeit der Aldolreaktion nach 2 h

von 9 Masse% beim CHT-CO3-1.0 auf 5 Masse% beim CHT-CO3-4.0, wobei die Summe der Selektivität zu 2-Ethyl-2-hexenal und Tishchenko-Trimer mit 82-83 Masse% konstant bleibt. Insgesamt führen hohe Reaktionsgeschwindigkeiten somit zu einer höheren Selektivität zu 2-Ethyl-2-hexenal im Vergleich zum Tishchenko-Trimer.



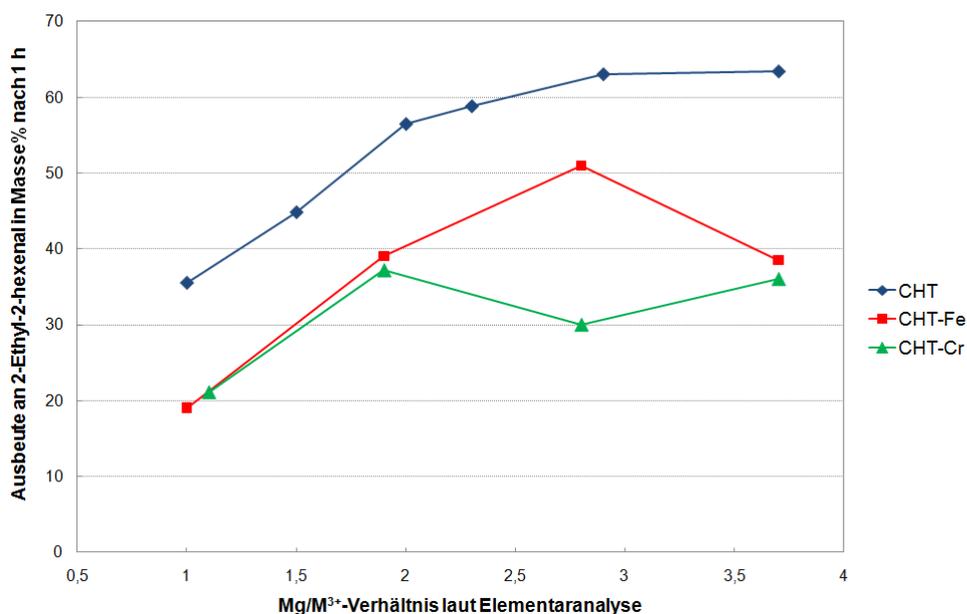
**Abbildung 4.72.** Produktselektivitäten in Masse% nach 2 h Reaktionszeit bei der Aldolkondensation von *n*-Butanal in Gegenwart von Hydrotalcit (HT-CO3-2.85), kalziniertem Hydrotalcit (CHT-CO3-2.85) und rehydratisiertem Hydrotalcit (HTRH-CO3-2.85). T = 150 °C, P = 100 bar, 5 Masse% Katalysator bezogen auf *n*-Butanal.

#### 4.3.2 MISCHOXIDE MIT ÜBERGANGSMETALLEN UND SELTENERDELEMENTEN

Die Inkorporation von den Übergangsmetallen Eisen bzw. Chrom in die Hydrotalcit-Präkursoren führt wie zuvor bereits in der Umesterung (Abschnitt 4.2.1.3) beobachtet unabhängig von dem molaren Mg/M<sup>3+</sup>-Verhältnis zu einer verringerten katalytischen Aktivität der resultierenden Mischoxide (Abbildung 4.73). Eine Erklärung könnte in den im Vergleich zum Aluminium höheren Elektronegativitäten der Eisen- und Chromkationen liegen, wodurch in den Mischoxiden eine geringere Elektronendichte an den entsprechenden Sauerstoffatomen vorliegt und diese somit eine geringere Basizität aufweisen (vgl. Abschnitt 2.1.5). Zhang et al. [121] berichten in diesen Zusammenhang, dass die flächenbezogene katalytische Aktivität von Erdalkalimetalloxiden in der Reihenfolge MgO < CaO < SrO und somit steigender Basizität zunimmt. Allerdings zeigten stark basische X-Zeolithe nur eine sehr geringe katalytische Aktivität in der Aldolkondensation von *n*-Butanal [120]. Neben der Basizität scheinen demnach noch weitere Parameter die katalytische Aktivität von Festkörperkatalysatoren in der Aldolkondensation von *n*-Butanal zu beeinflussen (vgl. Abschnitt 4.4).

Im Gegensatz zu den Mischoxiden ohne Übergangsmetallen (CHT) zeigen die übergangsmetallhaltigen Mischoxide keinen kontinuierlichen Anstieg der erzielten Methylesterausbeuten mit dem molaren Mg/M<sup>3+</sup>-Verhältnis. Die eisenhaltigen Mischoxide

(CHT-Fe) weisen bis zu einem Verhältnis von  $Mg/M^{3+} \approx 3$  wie auch die CHT ohne Übergangsmetalle einen signifikanten Anstieg der katalytischen Aktivität mit steigendem  $Mg/M^{3+}$ -Verhältnis auf, wobei die erzielten Ausbeuten zum CHT-4.0-10%Fe ( $Mg/M^{3+} = 3,7$ ) stark abfallen. Allerdings liegt das spezifische Porenvolumen beim CHT-4.0-10%Fe mit  $0,39 \text{ cm}^3/\text{g}$  deutlich unterhalb des CHT-3.0-10%Fe mit  $0,65 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

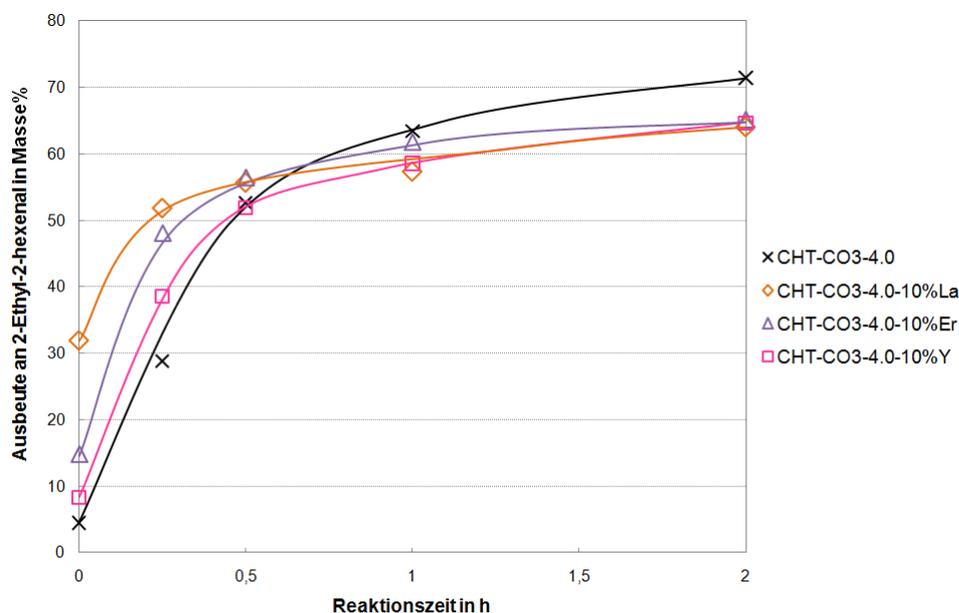


**Abbildung 4.73.** Katalytische Aktivität der eisen- (CHT-Fe) und chromhaltigen Mischoxide (CHT-Cr) in der Aldolkondensation von *n*-Butanal nach 1 h Reaktionszeit im Vergleich zu Mischoxiden ohne Übergangsmetallen. T = 150 °C, P = 100 bar, 5 Masse% Mischoxid bezogen auf *n*-Butanal.

Die CHT-Cr zeigen nach einem Anstieg von  $Mg/M^{3+} \approx 1$  bis  $Mg/M^{3+} \approx 2$  hingegen eine fast konstante Aktivität unabhängig vom molaren  $Mg/M^{3+}$ -Verhältnis, wobei bei einer nahezu gleichen Oberfläche das Porenvolumen kontinuierlich mit steigendem  $Mg/M^{3+}$ -Verhältnis abnimmt (Tabelle 4.4). Einen möglichen Einfluss auf die katalytische Aktivität könnte auch der Oxidationszustand des Chroms haben. So wurde bei der Kalzinierung ein Farbübergang der Proben von grün nach gelb-grün bzw. gelb beobachtet, was auf eine Änderung des Oxidationszustandes von Chrom(III) nach Chrom(VI) hindeutet.

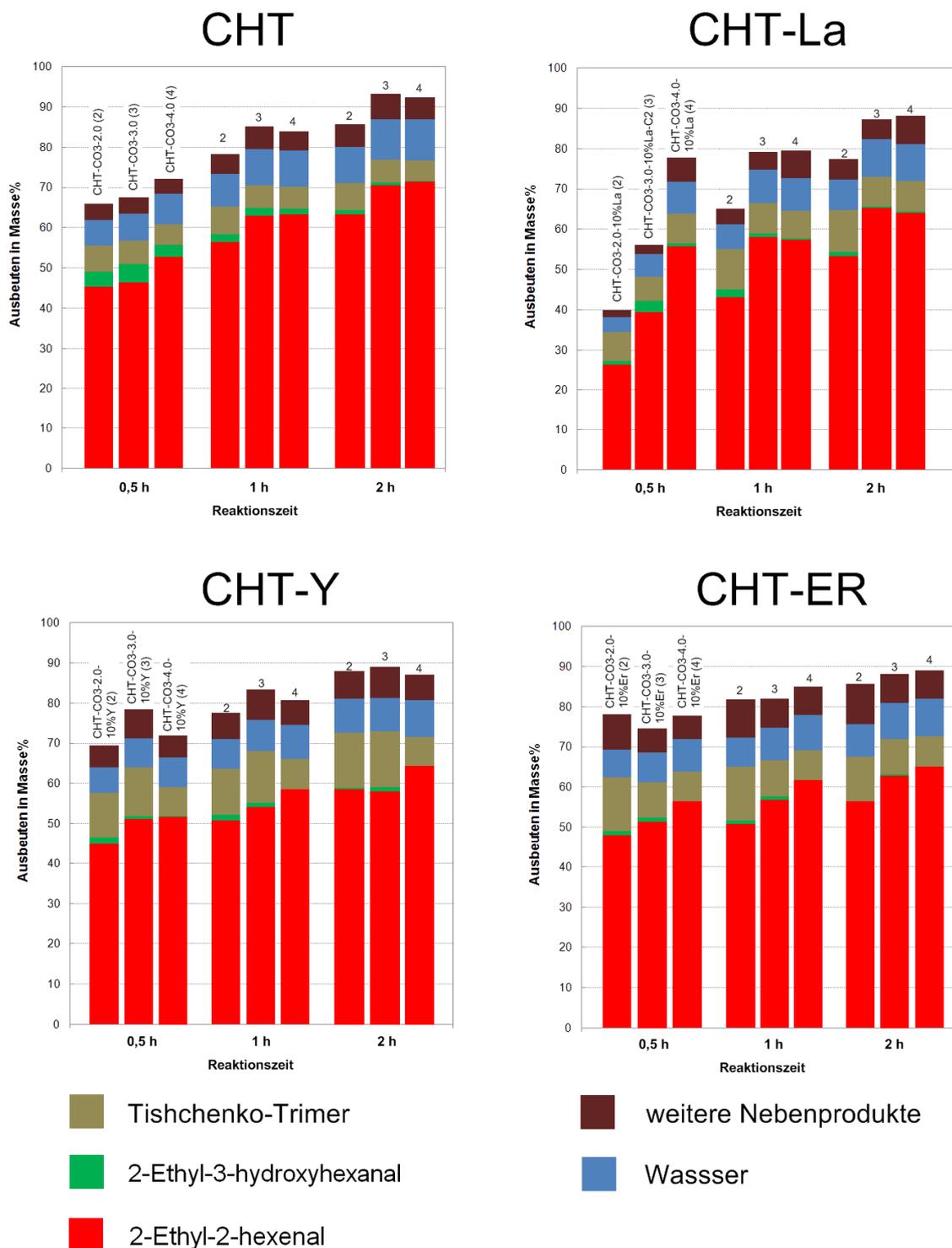
Im Gegensatz zu den übergangsmetallhaltigen Mischoxiden, besitzen die Mischoxide mit Seltenerdelementen und  $Mg/M^{3+} \approx 4$  (CHT-CO3-4.0-SE) bei niedrigen Reaktionszeiten eine höhere katalytische Aktivität als die reinen Mg/Al-Mischoxide, was auf die deutlich höheren spezifischen Porenvolumina von  $1,08$ - $1,46 \text{ cm}^3/\text{g}$  (Tabelle 4.7 und Tabelle 4.10) im Vergleich zu  $0,71 \text{ cm}^3/\text{g}$  beim CHT-CO3-4.0 zurückgeführt werden könnte. Hingegen wurde beim

CHT-CO3-2.0, welches ein 30 % höheres Porenvolumen aufweist als die anderen Mischoxide ohne Fremdkationen, zuvor keine außergewöhnlich hohe Aktivität beobachtet (Abschnitt 4.3.1).



**Abbildung 4.74.** Einfluss von Seltenerdelementen auf die katalytische Aktivität von Mischoxiden in der Aldolkondensation von *n*-Butanal. T = 150 °C, P = 100 bar, 5 Masse% Mischoxid bezogen auf *n*-Butanal.

Insgesamt führt der Einsatz von Mischoxiden mit Seltenerdelementen im Vergleich zu den seltenerdfreien Mischoxiden (CHT) mit gleichem molarem Mg/M<sup>3+</sup>-Verhältnis teilweise zu deutlich verringerten Ausbeuten an 2-Ethyl-2-hexenal (Abbildung 4.75). Lediglich in Gegenwart der erbiumhaltigen Mischoxiden (CHT-Er) fallen die Ausbeuten nach 0,5 h Reaktionszeit höher aus als bei den CHT, wobei deutlich mehr Nebenprodukte gebildet werden. Allerdings zeigen die CHT-Er einen Abfall der katalytischen Aktivität bei höheren Reaktionszeiten, so dass die Ausbeuten an 2-Ethyl-2-hexenal nach 2 h Reaktionszeit unterhalb derer liegen, die mit den CHT erhalten wurden. Einen analogen Trend weisen auch die CHT-CO3-4.0-SE auf, so dass nach 1 h Reaktionszeit alle CHT-SE eine geringere katalytische Aktivität bezüglich 2-Ethyl-2-hexenal besitzen als die SE-freien CHT. Eine mögliche Erklärung des hohen Abfalls der Aktivität mit fortschreitender Reaktionszeit könnte im Vergleich mit den SE-freien CHT in einer geringeren Stabilität unter den Reaktionsbedingungen liegen. Zudem wäre eine Desaktivierung durch eine irreversible Produkt- oder Nebenproduktadsorption an den aktiven Zentren möglich.



**Abbildung 4.75.** Einfluss der Seltenerdelemente auf die katalytische Aktivität und die Selektivität der Mischoxidkatalysatoren. T = 150 °C, P = 100 bar, 5 Masse% Mischoxid bezogen auf *n*-Butanal.

Die Selektivität bezüglich des Hauptnebenproduktes Tishchenko-Trimer nimmt unabhängig von der Zusammensetzung der Mischoxide mit steigendem molarem Mg/M<sup>3+</sup>-Verhältnis ab. Eine Ausnahme bilden die CHT-Y, bei denen bei Mg/M<sup>3+</sup> = 2 und 3 eine nahezu konstante Selektivität beobachtet wurde. Während der Einsatz lanthanhaltiger Mischoxide (CHT-La) bei

ähnlichen Umsätzen auch zu annähernd gleichen Ausbeuten an Nebenprodukten führt, wurden in Gegenwart der CHT-Y und CHT-Er deutlich höhere Selektivitäten zum Tishchenko-Trimer und weiteren Nebenprodukten gefunden. So wurden mit CHT-CO3-2.0 bzw. CHT-CO3-3.0-10%La-C2 nach 1 h Reaktionszeit und einem Umsatz von 78-79 Masse% Ausbeuten an Tishchenko-Trimer von 7 Masse% und an weiteren Nebenprodukten von 5 Masse% beobachtet. Im Gegensatz dazu liegen die Ausbeuten an Tishchenko-Trimer und weiteren Nebenprodukten mit CHT-CO3-2.0-10%Y und CHT-CO3-2.0-10%Er bei Umsätzen von 78 bzw. 82 Masse% mit 12 - 13 Masse% und 7 bzw. 9 Masse% deutlich höher. Während die Inkorporation von Lanthan hauptsächlich zu einer Verringerung der katalytischen Aktivität führt, welches sich in einem geringeren Umsatz ausdrückt, wurden bei den CHT-Y und CHT-Er im Vergleich zu den SE-freien CHT ähnliche Umsätze aber eine deutlich geringere Selektivität zum gewünschten Zielprodukt 2-Ethyl-2-hexenal beobachtet. Die Inkorporation von Seltenerdelementen führt demnach nicht nur zu einer Beeinflussung der katalytischen Aktivität, sondern im Speziellen bei Yttrium und Erbium auch zur Veränderung der Selektivität.

Die höchste katalytische Aktivität aller Mischoxide in der Aldolkondensation zeigte CHT-CO3-4.0-10%La, allerdings nur bei Reaktionszeiten bis 0,5 h, wobei die Nebenproduktselektivität bei 17 Masse% liegt. Der rasche Abfall der Aktivität bei höheren Reaktionszeiten im Vergleich zu den anderen CHT-La könnte darauf hindeuten, dass die beim CHT-CO3-2.0-10%La und CHT-CO3-3.0-10%La-C2 auftretenden  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ - Nebenphasen (vgl. Abschnitt 4.1.3.1) zu einer Erhöhung der Stabilität der CHT-La führen. Im Vergleich zu der Umesterung von Glycerintrioctanoat (vgl. Abschnitt 4.2.1.4) führen diese Nebenphasen allerdings nicht zu einer erhöhten katalytischen Aktivität in der Aldolkondensation von *n*-Butanal. Darüber hinaus wurden bei allen CHT-SE wie auch zuvor bei den CHT ohne Seltenerdelementen (Abschnitt 4.3.1) Unterschiede in der Reihenfolge der Aktivitäten zwischen der Umesterung und Aldolkondensation bezüglich des  $\text{Mg}/\text{M}^{3+}$ -Verhältnisses festgestellt. Während die erzielten Ausbeuten bei der Umesterung in der Reihenfolge CHT-CO3-4.0-10%La < CHT-CO3-2.0-10%La < CHT-CO3-3.0-10%La-C2 (Abschnitt 4.2.1.4) bzw. CHT-CO3-2.0-10%Y < CHT-CO3-4.0-10%Y < CHT-CO3-3.0-10%Y und CHT-CO3-3.0-10%Er < CHT-CO3-4.0-10%Er < CHT-CO3-2.0-10%Er (Abschnitt 4.2.1.5) ansteigen, erhöhen sich die in Gegenwart der CHT-SE erzielten Ausbeuten an 2-Ethyl-2-hexenal im Allgemeinen wie bei den Mischoxiden ohne Seltenerdelementen unabhängig von der Reaktionszeit mit dem molaren  $\text{Mg}/\text{M}^{3+}$ -Verhältnis (Abbildung 4.75). Lediglich bei den

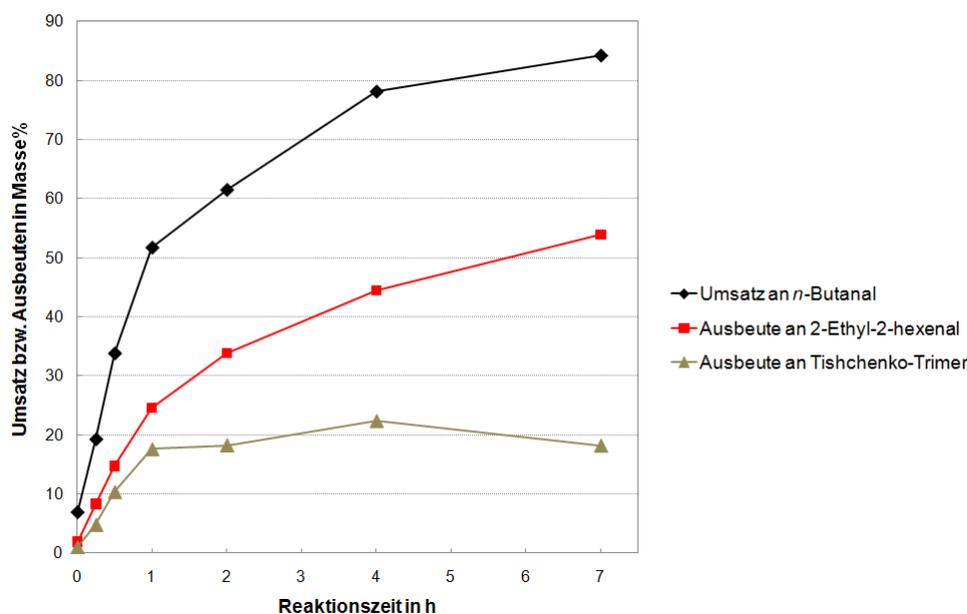
CHT-La sind die erzielten Ausbeuten an 2-Ethyl-2-hexenal in Gegenwart des CHT-CO3-3.0-10%La-C2 und CHT-CO3-40.-10%La nahezu identisch.

Insgesamt bleibt festzuhalten, dass ein Katalysator der gut in der Umesterung funktioniert, im Gegensatz dazu keine hohe katalytische Aktivität in der Aldolkondensation aufweisen muss und umgekehrt.

Um darüber hinaus den Einfluss des Gehaltes an Seltenerdelementen zu untersuchen, wurde CHT-CO3-3.0-20%Y unter gleichen Reaktionsbedingungen in der Aldolkondensation eingesetzt, wobei nach 2 h bei einem Umsatz von 85 Masse% mit 68 Masse% 2-Ethyl-2-hexenal eine nahezu identische Ausbeute wie beim CHT-CO3-3.0-10%Y erzielt wurde. Die Anwesenheit von Yttrium scheint demnach einen größeren Einfluss auf die katalytische Aktivität und Selektivität zu besitzen als der Gehalt.

Weiterhin wurde der unkalzinierte Hydrotalcit HT-CO3-3.0-20%Y als Katalysator eingesetzt. Dieser führt bei einem identischen molaren Verhältnis  $Mg/M^{3+} \approx 2,9$  im Vergleich zum HT-CO3-2.85 zu deutlich höheren Umsätzen und Ausbeuten. Während mit dem HT-CO3-2.85 nach 2 h Reaktionszeit lediglich ein Umsatz von 37 Masse% bei Ausbeuten an 2-Ethyl-2-hexenal von 21 Masse% und Tishchenko-Trimer von 10 Masse% erzielt wurden, liegen diese in Gegenwart des HT-CO3-3.0-20%Y bei 34 Masse% und 18 Masse% (Abbildung 4.76), bei allerdings nahezu identischen Selektivitäten von  $S_{2\text{-Ethyl-2-hexenal}} = 55 - 57$  Masse% und  $S_{\text{Tishchenko-Trimer}} = 27 - 30$  Masse%. Der Umsatz in Gegenwart des HT-CO3-3.0-20%Y liegt bei 61 Masse% nach 2 h.

Die Inkorporation von Yttrium bei den Hydrotalciten führt demnach zu einer Erhöhung der katalytischen Aktivität bei gleichbleibenden Selektivitäten. Eine mögliche Erklärung könnte das mehr als doppelte so hohe spezifische Porenvolumen und die ebenfalls um den Faktor zwei größere spezifische Oberfläche beim HT-CO3-3.0-20%Y liefern (vgl. Tabelle 4.2 und Tabelle 4.9). So liegen die oberflächen- und volumenbezogenen Ausbeuten nach 4 h mit  $0,17$  Masse%  $g\ m^{-2}$  bzw.  $51,2$  Masse%  $g\ cm^{-3}$  unterhalb derer, die mit dem HT-CO3-2.85 erzielt wurden (Abbildung 4.71).

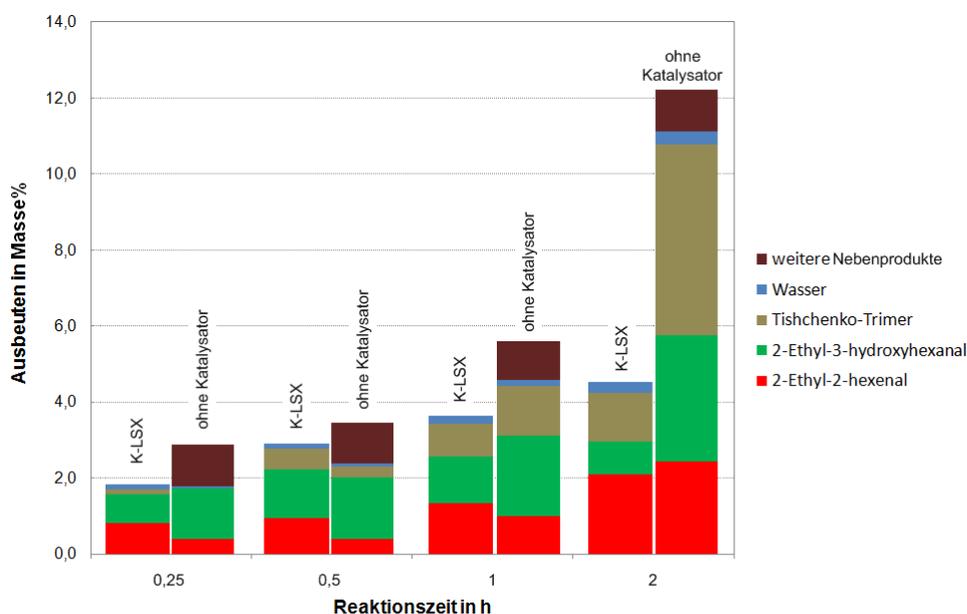


**Abbildung 4.76.** Katalytische Aktivität des uncalcinierten HT-CO3-3.0-20%Y in der Aldolkondensation von *n*-Butanal. T = 150 °C, P = 100 bar, 5 Masse% Mischoxid bezogen auf *n*-Butanal.

### 4.3.3 BASISCHE ZEOLITHE DES LSX-TYPS

Im Vergleich mit allen Mischoxiden zeigte der K-LSX Zeolith mit einer Ausbeute an Octansäuremethylester von 73 mol% nach 1 h Reaktionszeit die beste katalytische Aktivität in der Umesterung von Glycerintrioctanoat (Abbildung 4.59). Der beste Mischoxidkatalysator CHT-CO3-3.0-10%La-C2 lag bei 36 mol% nach 1 h (Abbildung 4.56). Im Gegensatz dazu zeigt der K-LSX in der Aldolkondensation keine katalytische Aktivität. So liegen die Ausbeuten an 2-Ethyl-2-hexenal und dem 2-Ethyl-3-hydroxyhexanal-Intermediat in etwa in demselben Bereich wie bei der Reaktion ohne Katalysator (Abbildung 4.77). Darüber hinaus liegen die erzielten Umsätze ohne Katalysator nach 2 h Reaktionszeit deutlich über denen, die mit dem K-LSX erhalten wurden. Dies liegt vor allem daran, dass weniger Nebenprodukte, im Speziellen Tishchenko-Trimer in Gegenwart des K-LSX gebildet wurden. Der K-LSX scheint demnach die Reaktion des 2-Ethyl-3-hydroxyhexanals zum Tishchenko-Trimer zu unterdrücken, selbst aber keine Aktivität bezüglich der Bildung des 2-Ethyl-hexenals zu besitzen. Ähnliche Ergebnisse beobachteten Tsuji et al. [120] mit basischen X Zeolithen, welche nach 5 h Reaktionszeit bei einer Temperatur von 50 °C lediglich zu Umsätzen unterhalb von 5% führten. Trotz ihrer relativ starken Basizität und der hohen katalytischen Aktivität in Umesterungsreaktionen zeigen mit Alkalimetallkationen ausgetauschte Zeolithe mit Faujasitstruktur nahezu keine katalytische Aktivität in der Aldolkondensation von *n*-Butanal. Eine mögliche Ursache könnten die im Vergleich zu den Mischoxiden relativ

kleinen Porenöffnungen von 7,4 Å sein, welche eine Ausbildung der von Di Cosimo et al. [44] postulierten Übergangszustände erschweren könnten. Zudem sind nach Di Cosimo et al. [44] zur Stabilisierung der Intermediate neben den basischen auch saure Zentren erforderlich (vgl. Abschnitt 2.4.2, Abbildung 2.22). Innerhalb der Zeolithe fungieren die Gerüstsauerstoffatome der  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder als potentielle basische Zentren (vgl. Abschnitt 2.2.3), während die Kaliumkationen die sauren Zentren darstellen sollten. Aufgrund der besonderen Geometrie der Faujasite, der relativ kleinen Porenöffnungen und der Beweglichkeit der Kationen könnte ein benachbartes Auftreten von sauren und basischen Zentren zur Stabilisierung der Intermediate möglicherweise nicht gegeben sein.



**Abbildung 4.77.** Vergleich der erzielten Ausbeuten in Gegenwart des K-LSX (5 Masse% bezogen auf *n*-Butanal) und ohne Katalysator.  $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 100 \text{ bar}$ .

## 4.4 GEGENÜBERSTELLUNG DER KATALYTISCHEN AKTIVITÄT BASISCHER FESTKÖRPERKATALYSATOREN IN DER UMESTERUNG UND ALDOLKONDENSATION

Obwohl sowohl bei der Umesterung von Triglyceriden als auch in der Aldolkondensation von *n*-Butanal im industriellen Verfahren zumeist NaOH als homogener Katalysator eingesetzt wird, zeigten verschiedene basische Feststoffkatalysatoren deutliche Unterschiede in der katalytischen Aktivität in diesen beiden Reaktionen. Während bei der Umesterung von Glycerintrioctanoat basische Zeolithe des K-LSX-Typs zu den höchsten Methylester-

ausbeuten von 73 mol% nach 1 h und nahezu vollständigem Triglyceridumsatz führten (Abschnitt 4.2.2.1), zeigten diese Zeolithe keine katalytische Aktivität in der Aldolkondensation von *n*-Butanal (Abschnitt 4.3.3). Im Gegensatz dazu wurden in Gegenwart von Mg/Al-Mischoxiden mit molaren Verhältnissen von Mg/Al = 2,9 und 3,7 Ausbeuten von 71 Masse% nach 2 h Reaktionszeit erzielt (Abschnitt 4.3.1). Allerdings waren die Ausbeuten in der Umesterung mit diesen Katalysatoren mit 11 mol% Methylester nach 2 h und 16 - 17 mol% nach 4 h Reaktionszeit eher mäßig (Abschnitt 4.2.1.1). Obwohl also in beiden Fällen der gleiche homogene Katalysator substituiert wurde, zeigten verschiedene heterogene Katalysatoren die beste katalytische Aktivität. Ein ähnliches Bild zeigt auch der Vergleich von Mischoxiden mit verschiedenen molaren Mg/Al-Verhältnissen. Während die katalytische Aktivität in der Umesterung ein Maximum bei mittleren Mg/Al-Verhältnissen aufweist (Abbildung 4.54), steigen die in Gegenwart der Mischoxide erzielten Ausbeuten an 2-Ethyl-2-hexenal in der Aldolkondensation kontinuierlich mit dem molaren Mg/Al-Verhältnis an (Abbildung 4.65).

Diese Tatsache, dass trotz der Substitution des gleichen homogenen Katalysators verschiedene heterogene Katalysatoren die höchste katalytische Aktivität aufweisen, kann vor allem darauf zurückgeführt werden, dass bei einer heterogen katalysierten Reaktion neben der Basizität Parameter wie Oberfläche, Porenvolumen und Porenverteilung einen erheblichen Einfluss auf den Stofftransport sowie die Zugänglichkeit der basischen Zentren besitzen können. Desweiteren können auch Strukturparameter die erzielten Ausbeuten erheblich beeinflussen. So wurde bei der Umesterung in Gegenwart von lanthanhaltigen Mischoxiden eine deutliche Zunahme der katalytischen Aktivität aufgrund der Ausbildung einer  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -Nebenphase beobachtet (Abschnitt 4.2.1.4), welche im Gegensatz dazu keinen signifikanten Einfluss auf die Aktivität dieser Mischoxide in der Aldolkondensation zeigte (Abschnitt 4.3.2). Bei der Wahl des optimalen basischen Festkörperkatalysators müssen demnach viele Faktoren berücksichtigt werden, wobei ein Katalysator, der zu optimalen Ergebnissen in der einen Reaktion führt, aufgrund von Stofftransport- oder Zugänglichkeitsproblemen in einer anderen basisch katalysierten Reaktion keine hohe Aktivität zeigen kann. Eine Anpassung bzw. ein Maßschneidern des besten Katalysators an die speziellen Erfordernisse erscheint daher notwendig und sinnvoll.

## 5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Innerhalb dieser Arbeit wurden verschiedene Hydrotalcitmaterialien, insbesondere die durch Kalzinierung aus Hydrotalcit-Präkursoren erhaltenen Mischoxide synthetisiert, mittels Elementaranalyse, Pulverdiffraktometrie, gekoppelten TG/DSC/MS-Messungen sowie Stickstoffadsorptionsmessungen eingehend charakterisiert und der Einfluss ihrer Zusammensetzung auf die Struktur, Oberflächeneigenschaften und die katalytische Aktivität in basisch katalysierten Reaktionen untersucht. Hierzu wurden zunächst die Hydrotalcit-Präkursoren durch Co-Präzipitation aus den entsprechenden Nitratsalzen synthetisiert (Abschnitt 3.1) und anschließend durch Kalzinierung bei 500 °C in die entsprechenden Mischoxide überführt (Abschnitt 3.3.1). Durch Wahl der entsprechenden Nitratsalze konnten Hydrotalcite verschiedener Kationenkompositionen hergestellt werden. So gelang sowohl die Inkorporation von den Übergangsmetallen Chrom und Eisen als auch der Seltenerdelemente Yttrium, Lanthan und Erbium mit verschiedenen molaren  $Mg/M^{3+}$ -Verhältnissen zwischen 1 und 4.

Alle Mg/Al-Hydrotalcite wie auch die Hydrotalcite, in denen 10 % der Aluminiumkationen bei der Synthese gegen Chrom- bzw. Eisenkationen substituiert worden sind, als auch Hydrotalcite mit 50 % und 100 % Eisenanteil an den dreiwertigen Kationen zeigten die typischen Reflexe einer Doppelschichtmetallhydroxid-Struktur in den entsprechenden Pulverdiffraktogrammen bei  $2\theta \approx 11^\circ, 23^\circ, 35^\circ, 39^\circ, 46^\circ, 61^\circ, 62^\circ$ , wobei unabhängig von der molaren Kationenzusammensetzung bei  $Mg/M^{3+} \approx 1$  zusätzliche Reflexe detektiert wurden, die auf Bildung von  $MgAl_2(OH)_8$  und  $Al_2O_3$  hindeuten (Abschnitt 4.1). Weiterhin zeigten die durch Kalzinierung erhaltenen Materialien die für aus Hydrotalciten erhaltenen Mischoxide charakteristischen Reflexe bei  $2\theta = 35-37^\circ, 43^\circ, 62^\circ$ . Die Ergebnisse der gekoppelten TG/DSC/MS-Messungen bestätigten zudem den Übergang in die entsprechenden Mischoxide (Abbildung 4.4).

Darüber hinaus belegten die mittels ICP und AAS durchgeführten Elementaranalysen (Abschnitt 3.4.1), dass sich das molare Kationenverhältnis in den Hydrotalciten bzw. den durch Kalzinierung erhaltenen Mischoxiden in allen Fällen sehr gut über das molare Verhältnis der entsprechenden Nitratsalze bei der Synthese einstellen lässt. Weiterhin zeigten alle Mg/Al-Mischoxide sehr ähnliche spezifische Oberflächen und Porenvolumina von 278 bis 357 m<sup>2</sup>/g bzw. 0,62 - 0,74 cm<sup>3</sup>/g. Einzige Ausnahme ist die Probe CHT-CO3-2.0 mit

einem deutlich höheren Porenvolumen von  $0,95 \text{ cm}^3/\text{g}$ , welches hauptsächlich auf zusätzliche Makroporen und Mesoporen zurückgeführt werden konnte und vermutlich durch ein partielles Verdampfen des Wassers im Alterungsschritt bei der Hydrotalcit-Synthese begründet ist. Die übergangsmetallhaltigen Mischoxide zeigten mit  $260 - 335 \text{ m}^2/\text{g}$  nahezu identische spezifische Oberflächen, wobei allerdings sowohl bei den chrom- als auch bei den eisenhaltigen Mischoxiden eine Abnahme des Porenvolumens mit zunehmendem molarem  $\text{Mg}/\text{M}^{3+}$ -Verhältnis beobachtet wurde.  $\text{Mg}/\text{Al}$ -Mischoxide und eisenhaltige Mischoxide weisen zudem ähnliche Porenverteilungen mit Porendurchmessern zwischen  $20$  und  $175 \text{ \AA}$  auf, wobei die Probe CHT-CO3-2.0 einen außergewöhnlich hohen Anteil an Poren  $> 150 \text{ \AA}$  besitzt. Die chromhaltigen Mischoxide zeigten hingegen deutlich unterschiedliche Porenverteilungen.

Weiterhin konnte ein starker Einfluss der Kalzinierung auf die Oberflächeneigenschaften festgestellt werden. So führte die Kalzinierung bei den  $\text{Mg}/\text{Al}$ -Hydrotalciten und dem eisenhaltigen HT-CO3-3.0-10%Fe beispielsweise zu einer Verdoppelung der Oberfläche und des Gesamtporenvolumens (Tabelle 4.2). Zudem konnte ausgehend von einem kalzinierten Hydrotalcit (Mischoxid) die ursprüngliche Hydrotalcitstruktur durch Rehydratisierung in der flüssigen Phase weitgehend wiederhergestellt werden. Allerdings besaß das rehydratisierte Hydrotalcit im Vergleich zum ursprünglichen Hydrotalcit lediglich die Hälfte der Oberfläche und ein siebtel des Porenvolumens. Zudem konnten deutliche Unterschiede in der Wasserbildung bei den entsprechenden TG/DSC/MS-Messungen des ursprünglichen und des rehydratisierten Hydrotalcits festgestellt werden (Abbildung 4.12), was darauf hindeutet, dass die Art der Zwischenschichtanionen einen Einfluss auf die Dekomposition der Hydrotalcite besitzt.

Besonderheiten bezüglich ihrer Struktur und Oberflächeneigenschaften zeigten die seltenerdmetallhaltigen Hydrotalcite und Mischoxide. So führte die Inkorporation von Lanthan in die Hydrotalcite zur Ausbildung zusätzlicher kristalliner Phasen, welche mittels Pulverdiffraktometriemessungen als  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ - und  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ -Phase identifiziert werden konnten (Abschnitt 4.1.3.1), wobei der Gehalt dieser Nebenphasen mit dem Lanthangehalt zunimmt. Lediglich beim HT-CO3-4.0-10%La, welches den niedrigsten Lanthangehalt aufweist, konnten keine bzw. nur marginal kleine Reflexe dieser Nebenphasen gefunden werden.

Im Gegensatz zu allen anderen Hydrotalciten wurden bei den lanthanhaltigen Hydrotalciten mit Ausnahme des HT-CO3-4.0-10%La sehr hohe Kaliumgehalte von bis zu  $6500 \text{ ppm}$

detektiert. Da der Kaliumgehalt mit steigendem Anteil an Nebenphasen zunimmt, ist die Inkorporation des Kaliums in die Nebenphasen wahrscheinlich. Ein als Vergleich synthetisiertes lanthanhaltiges Hydrotalcite, bei dem Citrat anstelle von Carbonat als Zwischenschichtanion verwendet wurde, zeigte im Pulverdiffraktogramm keine Reflexe der Nebenphasen, was darauf schließen lässt, dass Carbonat für die Bildung dieser Nebenphasen essentiell ist und die Annahme der Bildung von Lanthanoxocarbonat- und Lanthanhydroxycarbonatphasen bestätigt.

Alle lanthanhaltigen Hydrotalcite mit Ausnahme des HT-CO<sub>3</sub>-4.0-10%La weisen in den gekoppelten TG/DSC/MS-Messungen neben den üblichen Peaks- bzw. Signalen für die Dekomposition von Hydrotalciten eine zusätzliche simultane Wasser- und Kohlenstoffdioxidentwicklung bei etwa 450 °C auf, welche mit entsprechenden DSC-Signalen korreliert. Da diese Signale beim HT-CO<sub>3</sub>-4.0-10%La, welches keine Nebenphasen aufweist, nicht beobachtet wurden, können diese dem thermischen Abbau der Nebenphasen zugeordnet werden. Weiterhin weisen die entsprechenden Diffraktogramme der Hydrotalcite nach der Kalzinierung bei 500 °C die für die La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Phase charakteristischen Reflexe auf (Abbildung 4.28). Somit scheint es bei 450 °C zu einem thermischen Abbau der La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>-Phase zu kommen, während die La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Phase auch bei T = 500 °C noch stabil ist.

Im Gegensatz zu den lanthanhaltigen Hydrotalciten, führt die Inkorporation von Yttrium und Erbium nicht zur Ausbildung von entsprechenden Nebenphasen und die Pulverdiffraktogramme zeigen lediglich die typischen Reflexe einer Doppelschichtmetallhydroxid-Struktur, wobei die Kristallinität mit zunehmendem Gehalt an Seltenerdmetall abnimmt. Darüber hinaus weisen auch die gekoppelten TG/DSC/MS-Messungen keine Signale bei T = 450 °C auf.

Allerdings führt die Inkorporation von Yttrium bzw. Erbium zu einer deutlichen Erhöhung der Oberfläche und des Porenvolumens der Hydrotalcite. So liegt die spezifische Oberfläche bei den yttrium- (HT-Y) und erbiumhaltigen Hydrotalciten (HT-Er) bei bis zu 287 m<sup>2</sup>/g und 0,98 cm<sup>3</sup>/g im Vergleich zum Mg/Al-Hydrotalcit HT-CO<sub>3</sub>-2.85 mit 118 m<sup>2</sup>/g und 0,35 cm<sup>3</sup>/g und dem eisenhaltigen HT-CO<sub>3</sub>-3.0-10%Fe mit 122 m<sup>2</sup>/g und 0,36 cm<sup>3</sup>/g. Durch Kalzinierung zu den entsprechenden Mischoxiden steigt die spezifische Oberfläche der HT-Y und HT-Er auf maximal 389 m<sup>2</sup>/g und vor allem das spezifische Porenvolumen auf bis zu 1,57 cm<sup>3</sup>/g an. Die für Hydrotalcite und Mischoxide außergewöhnlich hohen spezifischen Porenvolumina in Kombination mit ihren basischen Eigenschaften machen die yttrium- und

---

erbiumhaltigen Hydrotalcitmaterialien zu vielversprechenden Adsorbentien, insbesondere für saure Gase. Derartig hohe spezifische Porenvolumina konnten bei den lanthanhaltigen Mischoxiden (CHT-La) lediglich beim HT-CO<sub>3</sub>-4.0-10%La beobachtet werden, so dass die Bildung der Nebenphasen in den übrigen CHT-La für die deutlich verringerten Porenvolumina verantwortlich zu sein scheint.

Die beschriebenen Hydrotalcit-Materialien, insbesondere die Mischoxide wurden anhand der Umesterung von Glycerintrioctanoat und der Aldolkondensation von *n*-Butanal zum Zielprodukt 2-Ethyl-2-hexenal auf ihre katalytische Aktivität untersucht. Bei beiden handelt es sich um industriell relevante, großtechnische Reaktionen, in denen im derzeitigen Prozess Natronlauge als Katalysator eingesetzt wird, was mit zahlreichen Nachteilen verbunden ist (Abschnitt 1). Eine Substitution dieses homogenen Katalysators durch einen effizienten Feststoffkatalysator würde sowohl aus ökonomischer als auch aus ökologischer Sicht deutliche Vorteile bieten.

Neben den Mischoxiden wurden zudem basische Zeolithe des Typs K-LSX aufgrund von vielversprechenden Ergebnissen in der Umesterung [21] auf ihre katalytische Aktivität untersucht. Bei der Umesterung in Gegenwart der K-LSX Zeolithe wurde hierbei vor allem der Einfluss der Temperatur und verschiedener Reaktortypen auf die erzielten Methyl- bzw. Ethylesterausbeuten genauer analysiert. Beim K-LSX handelt es sich um kaliumausgetauschte low silica X Zeolithe mit Faujasit-Struktur und einem minimalen Si/Al-Verhältnis von 1:1 (Abschnitt 2.2).

Innerhalb dieser Arbeit zeigte der K-LSX die höchste katalytische Aktivität in der Umesterung von Glycerintrioctanoat (TG). So konnten sowohl bei der Umesterung mit Methanol und Ethanol vollständige Umsätze ( $X > 98$  mol%) nach 1 bzw. 2 h Reaktionszeit in Gegenwart des K-LSX im Satzbetrieb bei der Siedetemperatur des entsprechenden Alkohols erzielt werden (Abschnitt 4.2.2.1). Dies liegt in dem Bereich, den Lotero et al. [12] für die industrielle Biodieselproduktion mit homogenen Katalysatoren angeben ( $X \geq 95\%$  nach 1 h Reaktionszeit). Weiterhin konnte die Esterbildungsgeschwindigkeit durch Erhöhung der Reaktionstemperatur deutlich gesteigert werden. So wurde bei der Umesterung von Glycerintrioctanoat mit Ethanol im Autoklaven bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C bereits nach 36 min ein Umsatz von 98 mol% erreicht (Abschnitt 4.2.2.2). Darüber hinaus gelang es Extrudate auf Basis des K-LSX herzustellen. Diese Extrudate zeigten eine konstant hohe katalytische Aktivität mit Methylesterausbeuten von etwa 70 mol% und Glycerinausbeuten von bis zu 25 mol% in der Umesterung von TG mit Methanol in einem

---

halbkontinuierlich betriebenen rieselbettartigen Laborreaktor über eine Reaktionszeit von 90 min (Abschnitt 4.2.2.3). Diese Ergebnisse machen den K-LSX zu einem vielversprechenden Kandidaten für die Entwicklung eines heterogen katalysierten Umesterungsprozesses zur nachhaltigen und effizienten Biodieselproduktion, welcher im Vergleich zu dem kommerziellen heterogen katalysierten Esterfip-H Prozess, der bei  $T = 235\text{ °C}$  und  $P = 50\text{ bar}$  vollständige Triglyceridumsätze liefert (vgl. Abschnitt 2.3.3), bei erheblichen geringeren Temperaturen arbeiten könnte. Allerdings kann ein geringes Auswaschen von Kaliumkationen während des Umesterungsprozesses bei den K-LSX-Katalysatoren nicht ausgeschlossen werden. So wiesen K-LSX Zeolithe, die 2 h bei Reaktionstemperatur mit Methanol ausgewaschen worden sind, einen geringfügig geringeren Kaliumgehalt auf als vor dem Waschen mit Methanol, wobei sich der Verlust an Kaliumkationen innerhalb der Standardabweichung der Elementaranalyse bewegte (Abschnitt 4.2.2.1).

Innerhalb der Reihe der Mischoxide zeigten die lanthanhaltigen Mischoxide die höchste katalytische Aktivität in der Umesterung von Glycerintrioctanoat, welche hauptsächlich auf die Anwesenheit der  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ -Nebenphase zurückgeführt werden konnte. In Gegenwart dieser Mischoxide konnten Methylesterausbeuten von bis zu 60 mol% bei einem TG-Umsatz von 87 mol% nach 4 h bei der Siedetemperatur des Alkohols erzielt werden (Abschnitt 4.2.1.4). Dies macht die lanthanhaltigen Mischoxide ebenfalls zu potentiellen Umesterungskatalysatoren für industrielle Anwendungen.

Im Vergleich zu den lanthanhaltigen Mischoxiden führte der Einsatz von Mg/Al-Mischoxiden lediglich zu einer Methylesterausbeute von maximal 19 mol% nach 4 h Reaktionszeit. Die Inkorporation von Übergangsmetallen und den Seltenerdelementen Yttrium bzw. Erbium führte zudem im Allgemeinen zu einer Verringerung der katalytischen Aktivität (Abschnitt 4.2.1).

In der Aldolkondensation von *n*-Butanal wurden die höchsten Ausbeuten an 2-Ethyl-2-hexenal in Gegenwart der Mg/Al-Mischoxide ohne Übergangs- oder Seltenerdelemente beobachtet, wobei die katalytische Aktivität der Mischoxide mit steigendem Mg/Al-Verhältnis zunahm. So lag die maximale Ausbeute an 2-Ethyl-2-hexenal nach 2 h Reaktionszeit bei  $150\text{ °C}$  und einem Reaktordruck von 100 bar im Autoklaven in Gegenwart des CHT-CO3-4.0 (Mg/Al = 3,7) bei 71 Masse%, wobei der Umsatz an *n*-Butanal 92 Masse% betrug.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass ein bereits gebrauchtes Mischoxid, welches vor dem Wiedereinsatz erneut kalziniert worden ist, die gleiche Aktivität besitzt wie das frische Mischoxid. Darüber hinaus zeigte ein vor dem Wiedereinsatz lediglich mit *n*-Pentan gewaschenes und getrocknetes Mischoxid bei Reaktionszeiten bis zu 1 h eine höhere katalytische Aktivität als das frische Mischoxid. Anhand von Pulverdiffraktometrie-messungen eines gebrauchten Mischoxides konnte eine *in situ* Strukturumwandlung der Mischoxidstruktur in eine partiell restaurierte Hydrotalcitstruktur nachgewiesen werden. Da bei niedrigeren Reaktionstemperaturen von 100 bzw. 125 °C ein deutlich S-förmiger Verlauf der Ausbeute mit der Reaktionszeit beobachtet wurde und die Ausbeute erst nach längerer Reaktionszeit stark ansteigt, was auf einen Übergang in eine Spezies höherer Aktivität hindeutet, scheint demnach erst die partielle Rehydratisierung vermutlich durch das bei der Reaktion gebildete Wasser zur Ausbildung einer Struktur mit hoher katalytischer Aktivität zu führen. Zudem besaß ein zuvor *ex situ* rehydratisiertes Hydrotalcit eine deutlich höhere oberflächen- und volumenbezogene Aktivität als das ursprüngliche Hydrotalcit.

Die Inkorporation von Übergangsmetallen führte wie zuvor in der Umesterung von Glycerintrioctanoat auch in der Aldolkondensation von *n*-Butanal zu einer deutlichen Abnahme der katalytischen Aktivität der Mischoxide. Im Gegensatz dazu zeigten einige Mischoxide mit Seltenerdelementen (CHT-SE) unterhalb von 0,5 h Reaktionszeit eine höhere katalytische Aktivität als das aktivste Mischoxid ohne Seltenerdelemente. Oberhalb von 0,5 h Reaktionszeit lagen die mit diesen CHT-SE erzielten Ausbeuten an dem gewünschten Zielprodukt 2-Ethyl-2-hexenal allerdings im Allgemeinen unterhalb der Ausbeuten, die mit seltenerd-freien Mischoxiden erzielt wurden. Weiterhin wurde in Gegenwart der Mischoxide mit Yttrium- bzw. Erbium eine deutlich höhere Selektivität zu Nebenprodukten beobachtet (Abschnitt 4.3.2).

Insgesamt besitzen die Mischoxide ohne Übergangsmetalle oder Seltenerdelemente die höchste katalytische Aktivität mit Ausbeuten an 2-Ethyl-2-hexenal über 71 Masse% nach 2 h Reaktionszeit, welche deutlich oberhalb der Ausbeuten des US Patentes 5144089 (62% bei 160 °C in einem kontinuierlichen Prozess) [165] und der mit einer mechanischen Mischung an MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Abbildung 4.66) erzielten Ausbeute von 52 Masse% liegen. Diese Resultate und die sehr gute Wiederverwendbarkeit dieser Mischoxide lässt eine industrielle Anwendung realistisch erscheinen.

Im Gegensatz zu den Mischoxiden zeigten die Zeolithe des Typs K-LSX, welche die höchste Aktivität in der Umesterung von Glycerintrioctanoat besaßen, keine katalytische Aktivität in

der Aldolkondensation von *n*-Butanal. Insgesamt kann festgestellt werden, dass, obwohl in der Umesterung und in der Aldolkondensation der gleiche homogene Katalysator Natronlauge substituiert worden ist, die eingesetzten Feststoffkatalysatoren deutlich unterschiedliche Aktivitäten in den beiden Reaktionen zeigten. So besitzen die aus Hydrotalciten durch Kalzinierung erhaltenen Mg/Al-Mischoxide eine mäßige Aktivität in der Umesterung und eine herausragende katalytische Aktivität in der Aldolkondensation von *n*-Butanal, während die K-LSX Zeolithe keine Aktivität in der Aldolkondensation zeigen, in der Umesterung von Glycerintrioctanoat hingegen aber zu Ausbeuten in der Größenordnung homogener Katalysatoren führen. Ein Feststoffkatalysator der eine hohe Aktivität in einer basisch katalysierten Reaktion zeigt, kann demnach in einer anderen basisch katalysierten Reaktion eine viel geringere katalytische Aktivität aufweisen. Dies kann vor allem darauf zurückgeführt werden, dass bei Feststoffkatalysatoren neben der Basizität Oberflächeneigenschaften und Strukturparameter einen erheblichen Einfluss auf den Stofftransport und die Zugänglichkeit der aktiven Zentren besitzen können (Abschnitt 4.4) und sich die Oberflächenreaktion mit Adsorptions- und Desorptionsschritten wesentlich komplexer gestalten kann als eine homogen katalysierte Reaktion.

## 6 ABSTRACT

Within the period of raw material change and on the way towards regenerative energies, fuels and chemicals from renewable feedstocks as well as sustainable chemical processes are gaining more and more in importance, driven by political guidelines and directives. The directive 2003/30/EC [1] has disclosed an increase of fuels from renewable feedstocks to 5.75 % by December 2010. This directive was turned into law in Germany by the so called Biokraftstoffquotengesetz [2], which stipulates a percentage of biofuels of 6.75 % in 2010, a quota of biodiesel of 4.4 % and a further increase of biofuels up to 8 % in 2015. Furthermore, in the United States, the Technical Advisory Committee has aimed a percentage of bio-based fuels in the transportation sector of 10 % in 2020 and 20 % in 2030 [3].

Due to the European guidelines, the demand for biofuels in the European Union is expected to grow in the next years. Currently, biodiesel and bioethanol are the only biofuels which are available in relevant amounts in Germany and biodiesel with a turnover of 2.7 Mio.t in 2008 compared to 0.6 Mio.t bioethanol has the largest percentage [5][6]. Additionally, according to a survey by Hill et al. [8], biodiesel has a much better net energy balance.

---

The main problem of the current industrial biodiesel process is the use of homogeneous catalysts, such as sodium hydroxide and sodium methoxide, resulting in energy intensive steps for the separation of the catalyst and the product purification. A further disadvantage in sustainability of the current biodiesel production is that the homogeneous catalyst has to be added continuously and cannot be recycled. Thus, in the neutralization step inorganic salts are formed as byproduct [11][12]. Substitution of the current homogeneous catalyst by an effective heterogeneous catalyst would be beneficial from the economic and the ecological point of view due to easy separation of the catalyst. Therefore, one main aim of this thesis was the development of new solid base catalysts for transesterification reactions.

Hydrotalcite derived mixed oxides offers the advantage that basicity and catalytic activity can be adjusted and modified by the composition of the hydrotalcite precursors. Factors determining and influencing the catalytic activity are the cation composition, the nature of the interlayer anions and the calcination temperature [13][14][15][16][17][18]. Within this thesis, hydrotalcites with different cation compositions have been synthesized, characterized and the derived mixed oxides have been investigated as catalysts in the base catalyzed transesterification of glycerol trioctanoate. Additionally, basic zeolites of the LSX type have been tested as transesterification catalysts in different reactor types because of promising results of the previous diploma thesis [21].

The big advantage of heterogeneous catalysts is that they can be easily separated and recycled or that they remain in the process. In contrast to this, homogeneous base catalysts mostly remain in the product after the reaction and, therefore, causing waste streams after catalyst separation and product purification. Another disadvantage is the corrosiveness of homogeneous base catalysts. Towards the goal of sustainable chemistry, substitution of current homogeneous catalysts by efficient heterogeneous catalysts is one of the present challenges in catalysis.

Beside biodiesel production, the synthesis of 2-ethylhexanol is one of the industrial processes in which sodium hydroxide is currently used as catalyst. In this process, *n*-butanal is in the first step converted to 2-ethyl-2-hexenal by an aldol condensation reaction at 80 - 170 °C and 1-5 bar in presence of a 5 % aqueous sodium hydroxide solution [22][24][25][26][27][28] and in a subsequent reactor directly hydrogenated to 2-ethylhexanol in presence of a nickel or copper catalyst [22]. The main disadvantage of this current process is the use of aqueous sodium hydroxide in the aldol condensation, which is added in large excess of 10:1 up to 30:1 resulting in a very low space time yield of the process [22][25][29]. Additionally, aqueous

sodium hydroxide has to be added continuously due to losses in the catalyst separation [22]. For these reasons, substitution of the sodium hydroxide by a solid base catalyst would be advantageous from the economic and ecological point of view. Therefore, the above mentioned solid base catalysts, such as hydrotalcite derived mixed oxides and basic zeolites, have been investigated in the aldol condensation of *n*-butanal beside the application as transesterification catalysts.

Hydrotalcite materials, particularly the hydrotalcite derived mixed oxides, have been prepared by co-precipitation of the respective nitrate salts and subsequent calcination of the hydrotalcite precursors at 500 °C. Thus obtained materials have been comprehensively characterized by elemental analysis, powder X-ray diffraction measurements, coupled TG/DSC/MS measurements monitoring the thermal decomposition of the hydrotalcites and nitrogen adsorption at 77.15 K. Furthermore, the influence of their composition on the structure and surface properties as well as on the catalytic activity in the above mentioned transesterification and aldol condensation reaction has been investigated.

It was possible to set the cation composition in the hydrotalcites and derived mixed oxides by the composition of the respective nitrate salts during hydrotalcite synthesis, which was confirmed by results of elemental analysis. Incorporation of the transition metals chromium and iron as well as rare earth elements, such as yttrium, lanthanum and erbium, with different molar Mg/M<sup>3+</sup>-ratios between 1 and 4 has been accomplished.

Hydrotalcites containing solely magnesium and aluminum (Mg/Al-hydrotalcites) as well as hydrotalcites in which 10 % of aluminum cations have been substituted by chromium and iron cations, respectively, and hydrotalcites with 50 % or 100 % iron percentage in the trivalent cations only exhibited the typical reflections of a layered double hydroxide structure at  $2\theta \approx 11^\circ, 23^\circ, 35^\circ, 39^\circ, 46^\circ, 61^\circ, 62^\circ$  in the respective powder X-ray diffractograms. Furthermore, after calcination at 500 °C the thus derived materials showed typical reflections of hydrotalcite derived mixed oxides at  $2\theta \approx 35-37^\circ, 43^\circ, 62^\circ$ . Additionally, the results of the TG/DSC/MS measurements confirmed the decomposition of the hydrotalcites to the corresponding mixed oxides.

All of the Mg/Al-mixed oxides had similar specific surface areas between 278 and 357 m<sup>2</sup>/g and total specific pore volumes of 0.62-0.74 cm<sup>3</sup>/g except CHT-CO3-2.0 (Mg/Al = 2) with a total specific pore volume of 0.95 cm<sup>3</sup>/g resulting from additional meso- and macro-pores, which was probably caused by partial evaporation of the water during the aging step of the synthesis of the corresponding hydrotalcite precursor. Hydrotalcite derived mixed oxides

containing transition metals showed similar specific surface areas of 260 - 335 m<sup>2</sup>/g, but a decrease of the total specific pore volume with increasing molar Mg/M<sup>3+</sup>-ratios has been observed. However, a huge influence of the calcination on the surface properties was revealed. Calcination of Mg/Al-hydrotalcites and the hydrotalcite HT-CO3-3.0-10%Fe containing iron led to an increase of the surface area and the total pore volume by a factor of two. Furthermore, it was possible to restore the layered hydrotalcite structure of a calcined hydrotalcite by liquid phase rehydration.

Hydrotalcites and derived mixed oxides containing rare earth metals showed exceptional surface properties. Incorporation of lanthanum during hydrotalcite synthesis led to formation of side-phases which could be identified by powder X-ray diffraction measurements as La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>- and La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>-phases. The content of these side-phases increased with the lanthanum percentage. Only HT-CO3-4.0-10%La, which had the lowest lanthanum content, did not show reflections indicating side-phase formation. Furthermore, except HT-CO3-4.0-10%La, hydrotalcites containing lanthanum exhibited also high potassium contents up to 6500 ppm. Due to the fact that the potassium content rises with the lanthanum percentage, correlating with the content of side-phases, an incorporation of potassium in the side-phases rather than in the brucite-layers seems to be likely.

For all of the hydrotalcites containing lanthanum, except HT-CO3-4.0-10%La, additional simultaneous water and carbon dioxide evolution has been observed at 450 °C in the TG/MS curves beside the typical peaks for the hydrotalcite decomposition, correlating with additional DSC signals at 450 °C. These signals could be attributed to thermal decomposition of the La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>-phase, whereas the La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-phase is stable at least up to 500 °C, which was confirmed by respective reflections in the corresponding diffraction patterns.

In contrast to hydrotalcites containing lanthanum, incorporation of yttrium and erbium, respectively, did not lead to the formation of crystalline side-phases and the diffractograms only showed the typical reflections of a layered double hydroxide structure. Furthermore, the TG/DSC/MS measurements did not exhibit additional peaks or signals at 450 °C. However, incorporation of yttrium and erbium, respectively, led to an increase of specific surface area and total specific pore volume up to 287 m<sup>2</sup>/g and 0.98 cm<sup>3</sup>/g compared to 118 m<sup>2</sup>/g and 0.35 cm<sup>3</sup>/g in an exemplary Mg/Al-hydrotalcite and 122 m<sup>2</sup>/g and 0.36 cm<sup>3</sup>/g in HT-CO3-3.0-10%Fe containing iron. Further increase of specific surface area up to 389 m<sup>2</sup>/g and particularly total specific pore volume up to 1.57 cm<sup>3</sup>/g by calcination of hydrotalcites containing yttrium and erbium, respectively, has been observed. These exceptional high

---

surface areas and pore volumes of hydrotalcites and derived mixed oxides containing yttrium and erbium, respectively, make these materials promising adsorbents, particularly for acid gases. In case of hydrotalcite derived mixed oxides containing lanthanum (CHT-La), high pore volumes have only been obtained for HT-CO<sub>3</sub>-4.0-10%La exhibiting no side-phases. Thus, for CHT-La, formation of the side-phases seems to diminish the total pore volume.

Hydrotalcite materials, particularly the mixed oxides have been investigated as catalysts in the transesterification of glycerol trioctanoate (TG) and the aldol condensation of *n*-butanal. Beside these mixed oxides, potassium exchanged low silica X zeolites (K-LSX) have been also tested due to promising previous results. The K-LSX showed the highest catalytic activity in the transesterification of TG leading to total triglyceride conversion ( $X > 98$  mol%) in the transesterification with methanol as well as ethanol after 1 and 2 h reaction time, respectively, in a batch reactor at boiling temperature of the respective alcohol. This is in the range which Lotero et al. [12] have disclosed for industrial biodiesel production using homogeneous catalysts ( $X \geq 95\%$  after 1 h reaction time). Furthermore, it was possible to increase the ester formation rate at elevated reaction temperatures using a pressurized autoclave. For transesterification of glycerol trioctanoate with ethanol at 100 °C, a TG conversion of 98 mol% after 36 min reaction time was accomplished. Additionally, extrudates on basis of the K-LSX zeolite have been prepared, which showed a constantly high catalytic activity with methylester yields of 70 mol% and glycerol yields up to 25 mol% in the transesterification of TG with methanol in a semi-continuously operated trickle-bed-like reactor over a reaction time of 90 min. These results make the K-LSX a promising catalyst for the development of a heterogeneously catalyzed biodiesel process. However, marginal leaching of potassium cations during the transesterification reaction cannot be excluded. K-LSX zeolites which had been washed with methanol for 2 h at reaction temperature, exhibited a slightly lower potassium percentage than before the washing, but the loss of potassium cations was in the range of the standard deviation of the elemental analysis.

Within the series of hydrotalcite derived mixed oxides, CHT-La revealed the highest catalytic activity in the transesterification of glycerol trioctanoate, which could be mainly referred to the presence of the La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-side-phase. In presence of CHT-La, methylester yields up to 60 mol% at TG conversion of 87 mol% after 4 h reaction time at alcohol boiling temperature have been obtained, making these mixed oxides also potential transesterification catalysts for industrial applications.

---

Compared to CHT-La, Mg/Al-mixed oxides showed considerably less catalytic activity in the transesterification reaction with methylester yields of maximum 19 mol% after 4 h reaction time. Incorporation of transition metals led to further decrease of catalytic activity.

The identical Mg/Al-mixed oxides exhibited exceptional catalytic activity in the aldol condensation of *n*-butanal to the desired product 2-ethyl-2-hexenal. It was observed that the catalytic activity rose with increasing molar Mg/M<sup>3+</sup>-ratio. The maximum 2-ethyl-2-hexenal yield in an autoclave at 150 °C and 100 bar reaction pressure after 2h reaction time was 71 mass% at *n*-butanal conversion of 92 mass%. Additionally, a used and re-calcined mixed oxide showed the same catalytic activity as the fresh mixed oxide, indicating very good reusability of these mixed oxides. However, a used and only *n*-pentan washed and dried mixed oxide revealed higher catalytic activity than the fresh mixed oxide at short reaction times below 1 h. Furthermore, the curve of the 2-ethyl-2-hexenal yield with reaction time at lower reaction temperatures of 100 and 125 °C showed an S-shape, indicating a structural change to a species of higher catalytic activity. Powder X-ray diffraction measurements confirmed the in situ partial restoration of the layered structure during aldol condensation reaction. This partial rehydration probably due to the formed water in the reaction and the, therefore, hydrothermal conditions seems to lead to a structure which has a higher catalytic activity than the pure mixed oxide structure.

Similar to the activity in the transesterification reaction, incorporation of the transitions metals chromium and iron, respectively, led to a decrease in the catalytic activity of the mixed oxides. In contrast to this, some of the mixed oxides containing rare earth elements (CHT-SE) showed a higher catalytic activity than the Mg/Al-mixed oxides at reaction times below 0.5 h. However, at higher reaction times, in presence of CHT-SE obtained yields of 2-ethyl-2-hexenal were lower than those achieved in presence of Mg/Al-mixed oxides. Furthermore, mixed oxides containing yttrium and erbium, respectively, led to a significantly higher selectivity to by-products.

In summary, hydrotalcite derived mixed oxides without transition and rare earth metals revealed the highest catalytic activity in the aldol condensation of *n*-butanal with 2-ethyl-2-hexenal yields of 71 mass% after 2 h reaction time, which is considerably higher than the yields reported in patent US 5144089 (62% at 160 °C in a continuous process) and the yields obtained with a mechanical mixture of MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of 52 mass%. Due to these results and the exceptional reusability of the Mg/Al-mixed oxides, an industrial application seems to be feasible.

---

In contrast to the mixed oxides, K-LSX zeolites, which showed the highest activity of all catalysts in the triglyceride transesterification, exhibited no catalytic activity in the aldol condensation of *n*-butanal. Thus, it must be noticed that despite the fact that in both reactions the same homogeneous catalyst NaOH has been substituted, the applied solid base catalysts revealed very different catalytic activities. Hydrotalcite derived Mg/Al-mixed oxides showed only a moderate activity in the transesterification but an exceptional high activity in the aldol condensation, whereas the K-LSX zeolite exhibits very high transesterification activity but no activity in the aldol condensation. The same solid base catalyst showed totally different activities in different base catalyzed reactions. This can be mainly attributed to the fact that in case of solid base catalysts, beside the overall basicity, parameters such as surface properties and structure have a huge impact on the mass transport and accessibility of active centers. Furthermore, the surface reaction in heterogeneous catalysis is a complex combination of adsorption, desorption and reaction steps.

## 7 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *Amtsblatt der Europäischen Union* **2003**, L 123, 42-46.
- [2] *Bundesgesetzblatt* **2006**, Teil 1 Nr.62, 3180-3188.
- [3] *Vision for Bioenergy & Biobased Products in the United States* **2002**. Erhältlich unter: [http://usms.nist.gov/roadmaps/browse\\_author.cfm?AuthorID=161](http://usms.nist.gov/roadmaps/browse_author.cfm?AuthorID=161) (Stand: 05.08.2010)
- [4] E. Dinjus, N. Dahmen, Synthetische Produkte und Kraftstoffe aus Biomasse, *Tagungsband Industrielle Nutzung nachwachsender Rohstoffe - Chemie, Biotechnologie, Verfahrenstechnik* **2010**.
- [5] E. Baumann, *Erdöl, Erdgas, Kohle* **2010**, 126, 26-29.
- [6] BAFA, Bundesamt für Wirtschaft und Ausfuhrkontrolle, *Amtliche Mineralöl-daten Dezember* **2008**. Erhältlich unter: <http://www.bafa.de>
- [7] Union zur Förderung von Öl- und Proteinpflanzen e. V. Erhältlich unter: <http://www.ufop.de/3171.php> (Stand: 05.08.2010)
- [8] J. Hill, E. Nelson, D. Tilman, S. Polasky, D. Tiffany, *PNAS* **2006**, 103, 11206–11210.
- [9] M. Kim, S. Yan, S.O. Salley, K.Y.S. Ng, *Bioresour. Technol.* **2010**, 101, 4409-4414.
- [10] M.G. Kulkarni, A.K. Dalai, N.N. Bakhshi, *Bioresour. Technol.* **2007**, 98, 2027-2033.
- [11] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4044-4098.
- [12] E. Lotero, J.G. Goodwin Jr., D.A. Bruce, K. Suwannakarn, Y. Liu, D.E. Lopez in *Catalysis 19* (Eds.: J.J. Spivey, K.M. Dooley), RSC Publishing, Cambridge, **2006**, S. 41-83.
- [13] W. Xie, H. Peng, L. Chen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 246, 24-32.
- [14] G.S. Macala, A.W. Robertson, C.L. Johnson, Z.B. Day, R.S. Lewis, M.G. White, A.V. Iretski, P.C. Ford, *Catal. Lett.* **2008**, 122, 205-209.
- [15] D.G. Cantrell, L.J. Gillie, A.F. Lee, K. Wilson, *Appl. Catal., A* **2005**, 287, 183-190.
- [16] P. Kuśtrowski, D. Sułkowska, L. Chmielarz, A. Rafalska-Łasocha, B. Dudek, R. Dziembaj, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 78, 11-22.
- [17] D. Tichit, M.H. Lhouty, A. Guida, B.H. Chiche, F. Figueras, A. Auroux, D. Bartolini, E. Garrone, *J. Catal.* **1995**, 151, 50-59.

- 
- [18] P. Kuśtrowski, L. Chmielarz, E. Bożek, M. Sawalha, F. Roessner, *Mater. Res. Bull.* **2004**, *39*, 263-281.
- [19] A. Vaccari, *Catal. Today* **1998**, *1186*, 1-19.
- [20] F. Li, X.R. Jiang, D.G. Evans, X. Duan, *J. Porous Mater.* **2005**, *12*, 55-63.
- [21] O. Meyer, Einfluss von Syntheseparametern auf die katalytische Aktivität von basischen Katalysatoren, *Diplomarbeit*, Carl von Ossietzky Universität, Oldenburg, **2007**.
- [22] H. Bahrmann, H.-D. Hahn, D. Mayer in *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7<sup>th</sup> Edition, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [23] H.J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie – Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*, 6. Aufl., Wiley-VCH, **2007**, S. 150-152.
- [24] K.-D. Wiese, G. Protzmann, J. Koch, W. Büschken (Oxeno Olefinchemie GmbH), *DE 19957522 A1*, **2001**.
- [25] G. Kessen, J. Meis (Ruhrchemie AG), *DE 2437957*, **1976**.
- [26] G. Kessen, B. Cornils, J. Hibbel, H. Bach, W. Gick, E. Wiebus, W. Zgorzelski (Ruhrchemie AG), *DE 3530839 A1*, **1987**.
- [27] H. Tummes, H. Noeske, B. Cornelis, W. Kascha (Ruhrchemie AG), *DE 2713434*, **1978**.
- [28] G. Dümbgen, D. Neubauer, *CIT* **1969**, *41*, 974-980.
- [29] (MELLE USINES SA), *GB 761203*, **1954**.
- [30] A. Vaccari, Hydrotalcite-like Anionic Clays, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry 7* (Eds.: G. Alberti, T. Bein), Elsevier, Oxford, New York, **1996**, S. 251-291.
- [31] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today* **1991**, *11*, 173-301.
- [32] R. Allmann, *Acta Crystallogr.* **1968**, *B24*, 972-977.
- [33] Hydrotalcite-Pural<sup>®</sup> MG, *Produktinformation*, Sasol.
- [34] G.W. Brindley, S. Kikkawa, *Am. Mineral.* **1979**, *64*, 836-843.
- [35] S. Miyata, *Clays Clay Miner.* **1983**, *31*, 305-311.
- [36] S.P. Newman, W. Jones, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 105-115.

- 
- [37] J.C.A.A. Roelofs, J.A. van Bokhoven, A.J. van Dillen, J.W.G. Geus, K.P. de Jong, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5571-5579.
- [38] F. Kooli, I.C. Chisem, M. Vucelic, W. Jones, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1969-1977.
- [39] E. Kanezaki, K. Kinugawa, Y. Ishikawa, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *226*, 325-330.
- [40] L.M. Parker, N.B. Milestone, R.H. Newman, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 1196-1202.
- [41] S. Miyata, T. Kumura, *Chem. Lett.* **1973**, *2*, 843-848.
- [42] J.C.A.A. Roelofs, A.J. van Dillen, K.P. de Jong, *Catal. Today* **2000**, *60*, 297-303.
- [43] V.K. Diez, C.R. Apesteguia, J.I. Di Cosimo, *J. Catal.* **2003**, *215*, 220-233.
- [44] J.I. Di Cosimo, V.K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguía, *J. Catal.* **1998**, *178*, 499-510.
- [45] S.K. Sharma, P.A. Parikh, R.V. Jasra, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *278*, 135-144.
- [46] C.M. Jinesh, C.A. Antonyraj, S. Kannan, *Catal. Today* **2009**, *141*, 176-181.
- [47] D. Tichit, N. Das, B. Coq, R. Durand, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1530-1538.
- [48] N. Das, A. Samal, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *72*, 219-225.
- [49] V.V. Brei, O.V. Melezhyk, G.M. Starukh, E.I. Oranskaya, P.A. Mutovkin, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *113*, 411-417.
- [50] M. Bolognini, F. Cavani, D. Scagliarini, C. Flego, C. Perego, M. Saba, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *66*, 77-89.
- [51] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, K. Epping, A. Velty, *J. Catal.* **2004**, *225*, 316-326.
- [52] M. Meyn, K. Beneke, G. Lagaly, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5201-5207.
- [53] S. Carlino, M.J. Hudson, *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 99-104.
- [54] R. Bastiani, I.V. Zonno, I.A.V. Santos, C.A. Henriques, J.L.F. Monteiro, *Braz. J. Chem. Eng.* **2004**, *21*, 193-202.
- [55] F. Rey, V. Fornés, J.M. Rojo, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1992**, *88*, 2233-2238.
- [56] K. El Malki, A. de Roy, J.P. Besse, *Mater. Res. Bull.* **1993**, *28*, 667-673.
- [57] O. Marino, G. Mascolo, *Thermochim. Acta* **1982**, *55*, 377-383.
- [58] T. Sato, K. Sato, T. Endo, M. Shimada, *React. Solids* **1986**, *2*, 253-260.

- 
- [59] O. Clause, M. Gazzano, F. Trifiro, A. Vaccari, L. Zatorski, *Appl. Catal.* **1991**, *73*, 217-236.
- [60] W.T. Reichle, S.L. Lang, D.S Everhardt, *J. Catal.* **1986**, *101*, 352-359.
- [61] J. Pérez-Ramírez, S. Abelló, N.M. van der Pers, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 870-878.
- [62] A. Bérez, I. Pálinko, I. Kiricsi, J.B. Nagy, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *Appl. Catal., A* **1999**, *182*, 237-247.
- [63] S. Abelló, D. Vijaya-Shankar, J. Pérez-Ramírez, *Appl. Catal., A* **2008**, *342*, 119-125.
- [64] J.C.A.A. Roelofs, D.J. Lensveld, A.J. van Dillen, K.P. de Jong, *J. Catal.* **2001**, *203*, 184-191.
- [65] K.K. Rao, M. Gravelle, J.S. Valente, F. Figueras, *J. Catal.* **1998**, *173*, 115-121.
- [66] F. Prinetto, D. Tichit, R. Teissier, B. Coq, *Catal. Today* **2000**, *55*, 103-116.
- [67] D. Tichit, M. Naciri Bennani, F. Figueras, R. Tessier, J. Kervennal, *Appl. Clay Sci.* **1998**, *13*, 401-415.
- [68] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, J. Primo, *J. Catal.* **1995**, *151*, 60-66.
- [69] B.M. Choudary, M.L. Kantum, C.R.V. Reddy, K.K. Rao, F. Figueras, *J. Mol. Catal.: A* **1999**, *146*, 279-284.
- [70] F. Prinetto, G. Ghiotti, R. Durand, D. Tichit, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11117-11126.
- [71] B.F. Sels, D.E. de Vos, P.A. Jacobs, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2001**, *43*, 443-488.
- [72] D. Tichit, C. Gérardin, R. Durand, B. Coq, *Top. Catal.* **2006**, *39*, 89-96.
- [73] S. Kannan, *Catal. Surv. Asia* **2006**, *10*, 117-137.
- [74] E. Angelescu, O.D. Pavel, M. Che, R. Bîrjega, G. Constantin, *Catal. Commun.* **2004**, *5*, 647-651.
- [75] D. Tichit, B. Coq, *Cattech* **2003**, *7*, 206-217.
- [76] D.S. Coombs, A. Alberti, T. Armbruster, G. Artioli, C. Colella, E. Galli, J.D. Grice, F. Liebau, J.A. Mandarino, H. Minato, E.H. Nickel, E. Passaglia, D.R. Peacor, S. Quartieri, R. Rinaldi, M. Ross, R.A. Sheppard, E. Tillmanns, G. Vezzalini, *The Can. Mineral.* **1997**, *35*, 1571-1606.
- [77] L. Puppe, *Chemie in unserer Zeit* **1986**, *20*, 117-127.

- 
- [78] W. Löwenstein, *Am. Mineral.* **1954**, *39*, 92-96.
- [79] R.A. Rakoczy, Hydrothermalsynthese ausgewählter Zeolithe und ihre Charakterisierung durch Adsorption, *Dissertation*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **2004**.
- [80] E. Roland, P. Kleinschmidt, Zeolites, in *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry 7<sup>th</sup> Edition*, John Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [81] C. Bärlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Frameworks Types*, 5. Auflage, Elsevier, Amsterdam, **2001**; oder unter: <http://www.iza-structure.org>.
- [82] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Kapitel 7, John Wiley & Sons, New York **1974**.
- [83] M.D. Romero, A. Rodríguez, J.M. Gómez in *New Topics in Catalysis Research* (Eds.: D.K. McReynolds), Nova Science Publishers, Inc., New York, **2007**, 197-220.
- [84] H. Hattori, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 537-558.
- [85] D. Barthomeuf, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1996**, *38*, 521-612.
- [86] G. Kühn, *Zeolites* **1987**, *7*, 451-457.
- [87] M.D. Romero, J.M. Gómez, G. Ovejero, A. A. Rodríguez, *Mater. Res. Bull.* **2004**, *39*, 389-400.
- [88] F. Wolf, H. Fürtig, E. Lemnitz, *Patent DD 43221*, **1963**.
- [89] G.J. Suppes, M.A. Dasari, E.J. Doscocil, P.J. Mankidy, M.J. Goff, *Appl. Catal.,A* **2004**, *257*, 213-223.
- [90] A. Srivastava, R. Prasad, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2004**, *4*, 111-133.
- [91] L.C. Meher, D. Vidya Sagar, S.N. Naik, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2006**, *10*, 248-268.
- [92] F. Ma, M.A. Hanna, *Bioresour. Technol.* **1999**, *70*, 1-15.
- [93] U. Schuchardt, R. Sercheli, R.M. Vargas, *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 199-210.
- [94] B. Freedman, E.H. Pryde, T.L. Mounts, *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **1984**, *61*, 1638-1643.
- [95] M. Mittelbach, B. Trathnigg, *Fat Science Technology* **1990**, *92*, 145-148.

- 
- [96] H. Nouredini, D. Zhu, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1997**, *74*, 1457-1463.
- [97] B. Gutsche, *Fett/Lipid* **1997**, *99*, 418-427.
- [98] S. B. Glišić, D. U. Skala, *J. Supercrit. Fluids* **2009**, *49*, 293-301.
- [99] S. B. Glišić, D. U. Skala, *CI & CEQ* **2009**, *15*, 159-168.
- [100] Lurgi, *Biodiesel Broschüre*, erhältlich unter:  
<http://www.lurgi.info/website/Biodiesel.57.0.html> (Stand: 17.05.2010)
- [101] D.E. López, J.G. Goodwin Jr., D.A. Bruce, E. Lotero, *Appl. Catal., A* **2005**, *295*, 97-105.
- [102] E. Leclercq, A. Finniels, C. Moreau, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2001**, *78*, 1161-1165.
- [103] M.D. Serio, M. Ledda, M. Cozzolino, G. Minutillo, R. Tesser, E. Santacesaria, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 3009-3014.
- [104] T. Tittabutt, W. Trakarnpruk, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 2176-2181.
- [105] W. Xie, X. Huang, H. Li, *Bioresour. Technol.* **2007**, *98*, 936-939.
- [106] M. Di Serio, R. Tesser, L. Pengmei, E. Santacesaria, *Energy Fuels* **2008**, *22*, 207-217.
- [107] L. Bournay, D. Casanave, B. Delfort, G. Hillion, J.A. Chodorge, *Catal. Today* **2005**, *106*, 190-192.
- [108] R. Stern, G. Hillion, J.-J. Rouxel, S. Leporq, *Patent US 5908946*, **1999**.
- [109] C. Plank, E. Loorbeer, *J. Chromatogr., A* **1995**, *697*, 461-468.
- [110] M. Mittelbach, *Chromatographia* **1993**, *37*, 623-626.
- [111] B. Freedman, W.F. Kwolek, E.H. Pryde, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1986**, *63*, 1370-1375.
- [112] D.G.B. Boocock, S.K. Konar, V. Mao, C. Lee, S. Buligan, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1998**, *75*, 1167-1172.
- [113] L.G. Wade, *Organic Chemistry*, 6<sup>th</sup> Edition, Pearson Education, Inc., Upper Saddle River, New Jersey, **2006**, 1056-1061.
- [114] P. Y. Bruice, *Organic Chemistry (International Edition)*, 4<sup>th</sup> Edition, Pearson Education, Inc, Upper Saddle River, New Jersey, **2004**, 806-807.
- [115] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Catal. Lett.* **2002**, *79*, 157-163.
- [116] J.C.A.A. Roelofs, A.J. van Dillen, K.P. de Jong, *Catal. Lett.* **2001**, *74*, 91-94.
- [117] H.J. Nienburg, F. Nicolai, W. Hagen (BASF AG), *DE 927626*, **1952**.

- 
- [118] P. Kuśtrowski, D. Sułkowska, L. Chmielarz, R. Dziembaj, *Appl. Catal., A* **2006**, *302*, 317-324.
- [119] E.J. Rode, P.E. Gee, L.N. Marquez, T. Uemura, M. Bazargani, *Catal. Lett.* **1991**, *9*, 103-114.
- [120] Tsuji, F. Yagi, H. Hattori, H. Kita, *J. Catal.* **1994**, *148*, 759-770.
- [121] G. Zhang, H. Hattori, K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 2070-2072.
- [122] O. Meyer, F. Roessner, R.A. Rakoczy, R.W. Fischer, *chemcatchem* **2010**, *2*, 314-321.
- [123] O. Meyer, F. Roessner, R.W. Fischer, R.A. Rakoczy, *Proceedings of the DGMK conference – “Future Feedstocks for Fuels and Chemicals”* **2008**, 19-26.
- [124] F. Röbner, O. Meyer, R. Rakoczy, R. Fischer (Süd-Chemie AG), *Offenlegungsschrift DE 102008021665 A1*, **2009**.
- [125] O. Meyer, P. Adryan, J. Riedel, F. Roessner, R.A. Rakoczy, R.W. Fischer, *CIT* **2010**, *82*, 1251-1255.
- [126] A. Rausch, Heterogen-katalysierte Hydroaminierung von Ethanol, *Diplomarbeit*, Carl von Ossietzky Universität, Oldenburg **2003**.
- [127] F. Millange, R.I. Walton, D. O'Hare, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1713-1720.
- [128] X.P. Wang, J.J. Yu, J. Cheng, Z.P. Hao, Z.P. Xu, *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 614-618.
- [129] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, *Pure & Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603-619.
- [130] M. León, E. Díaz, S. Bennici, A. Vega, S. Ordóñez, A. Auroux, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 3663-3671.
- [131] M. Thommes, *CIT* **2010**, *82*, 1059-1073.
- [132] S. Abelló, F. Medina, D. Tichit, J. Pérez-Ramírez, J.C. Groen, J. Sueiras, P. Salagre, Y. Cesteros, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 728-739.
- [133] S. Kannan, A. Dubey, H. Knozinger, *J. Catal.* **2005**, *231*, 381-392.
- [134] D. Meloni, R. Monaci, V. Solinas, A. Auroux, E. Dumitriu, *Appl. Catal., A*, **2008**, *350*, 86-95.

- 
- [135] C.N. Pérez, J.L.F. Montero, J.M. López Nieto, C.S. Henriques, *Quím. Nova* **2009**, *32*, 2341-2346.
- [136] M.L. Occelli, J.P. Olivier, A. Auroux, M. Kalwei, H. Eckert, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4231-4238.
- [137] F.M. Labajos, V. Rives, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5313-5318.
- [138] R. Bîrjega, O.D. Pavel, G. Costentin, M. Che, E. Angelescu, *Appl. Catal., A* **2005**, *288*, 185-193.
- [139] J.P. Attfield, G. Férey, *J. Solid State Chem.* **1989**, *82*, 132-138.
- [140] D.V. Louzguine, A. Inoue, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 3410-3412.
- [141] H. Cheng, X. Lu, Y. Zhang, W. Ding, *Energy Fuels*, **2009**, *23*, 3119-3125.
- [142] J.M. García-García, M.E. Pérez-Bernal, R.J. Ruano-Casero, V. Rives, *Solid State Sci.* **2007**, *9*, 1115-1125.
- [143] J.M. Fernández, C. Barriga, M.A. Ulibarri, F.M. Labajos, V. Rives, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 312-318.
- [144] V. Rives, S. Kannan, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 489-495.
- [145] A. Dubey, V. Rives, S. Kannan, *J. Mol. Catal., A: Chem.* **2002**, *181*, 151-160.
- [146] V.R. Choudhary, P.A. Chaudhari, V.S. Narkhede, *Catal. Commun.* **2003**, *4*, 171-175.
- [147] K. Parida, J. Das, *J. Mol. Catal., A: Chem.* **2000**, *151*, 185-192.
- [148] A.J. Marchi, C.R. Apesteguía, *Appl. Clay Sci.* **1998**, *13*, 35-48.
- [149] R.J. Chimentão, S. Abelló, F. Medina, J. Lloorca, J.E. Sueiras, Y. Cesteros, P. Salagre, *J. Catal.* **2007**, *252*, 249-257.
- [150] J. Santhanalakshmi, T. Raja, *Appl. Catal., A* **1996**, *147*, 69-80.
- [151] Y. Liu, E. Lotero, J.G. Goodwin Jr., X. Mo, *Appl. Catal., A* **2007**, *331*, 138-148.
- [152] P. Kuśtrowski, L. Chmielarz, B. Dudek, Z. Piwowska, M. Michalik, *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *115*, 775-782.
- [153] Z. Helwani, M.R. Othman, N. Aziz, J. Kim, W.J.N. Fernando, *Appl. Catal., A* **2009**, *363*, 1-10.
- [154] X. Liu, H. He, Y. Wang, S. Zhu, X. Piao, *Fuel* **2008**, *87*, 216-221.
- [155] C.S. MacLeod, A.P. Harvey, A.F. Lee, K. Wilson, *Chem. Eng. J.* **2008**, *135*, 63-70.

- 
- [156] G. Arzamendi, I. Campo, E. Arguiñarena, M. Sánchez, M. Montes, L.M. Gandía, *Chem. Eng. J.* **2007**, *134*, 123-130.
- [157] H. Zeng, Z. Feng, X. Deng, Y. Li, *Fuel* **2008**, *87*, 3071-3076.
- [158] J.L. Shumaker, C. Crofcheck, S.A. Tackett, E. Santillan-Jimenez, T. Morgan, Y. Ji, M. Crocker, T.J. Toops, *Appl. Catal., B* **2008**, *82*, 120-130.
- [159] Y. Wang, F. Zhang, S. Xu, L. Yang, D. Li, D.G. Evans, X. Duan, *Chem. Eng. Sci.* **2008**, *63*, 4306-4312.
- [160] E. Li, V. Rudolph, *Energy Fuels* **2008**, *22*, 145-149.
- [161] J. Sanchez Valente, F. Figueras, M. Gravelle, P. Kumbhar, J. Lopez, J.-P. Besse, *J. Catal.* **2000**, 370-381.
- [162] G. Festel, *CIT* **2007**, *79*, 605-612.
- [163] G. Schaub, A. Vetter, *CIT*, **2007**, *79*, 569-574.
- [164] Y.V. Efremov, *Zh. Fiz. Khim.* **1966**, *40*, 1240-1247.
- [165] J.A. Blaise, J.S. Holmgren (UOP), *US 5144089*, **1991**.
- [166] S.P. Newman, W. Jones, P. O'Connor, D.N. Stamires, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 153-155.
- [167] G. Schomburg, *Gaschromatographie*, VCH-Verlag, Weinheim, **1987**, 65-72.
- [168] M. Soorholtz, Basen-katalysierte Aldolkondensation von linearen Aldehyden in der Flüssigphase, *Diplomarbeit*, Carl von Ossietzky Universität, Oldenburg **2009**.

## 8 ANHANG

### 8.1 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

HT	Hydrotalcit
Mg/Al-Hydrotalcite	Hydrotalcite mit Magnesium- und Aluminiumkationen
HT-Cr	chromhaltige Hydrotalcite
HT-Fe	eisenhaltige Hydrotalcite
HT-SE	seltenerdmetallhaltige Hydrotalcite
HT-Y	yttriumhaltige Hydrotalcite
HT-La	lanthanhaltige Hydrotalcite
HT-Er	erbiumhaltige Hydrotalcite
HT-Oxalat	Hydrotalcit mit Oxalat als Zwischenschichtanion
HT-Citrat	Hydrotalcit mit Citrat als Zwischenschichtanion
HT-Octandicarboxylat	Hydrotalcit mit Octandicarboxylat als Zwischenschichtanion
HT-Terephthalat	Hydrotalcit mit Terephthalat als Zwischenschichtanion
CHT	durch Kalzinierung aus den Hydrotalciten erhaltene Mischoxide (kalzinierte Hydrotalcite)
Mg/Al-Mischoxide	Mischoxide mit Magnesium- und Aluminiumkationen
CHT-ÜM	übergangsmetallhaltige Mischoxide
CHT-Cr	chromhaltige Mischoxide
CHT-Fe	eisenhaltige Mischoxide
CHT-SE	seltenerdmetallhaltige Mischoxide
CHT-Y	yttriumhaltige Mischoxide
CHT-La	lanthanhaltige Mischoxide
CHT-Er	erbiumhaltige Mischoxide

CHT-Oxalat	Mischoxid mit Oxalat als Zwischenschichtanion im Hydrotalcit-Präkursor
HT-Citrat	Mischoxid mit Citrat als Zwischenschichtanion im Hydrotalcit-Präkursor
HT-Octandicarboxylat	Mischoxid mit Octandicarboxylat als Zwischenschichtanion im Hydrotalcit-Präkursor
HT-Terephthalat	Mischoxid mit Terephthalat als Zwischenschichtanion im Hydrotalcit-Präkursor
HTRH	kalziniertes und anschließend rehydratisiertes Hydrotalcit
K-LSX	kaliumausgetauschter low silica X Zeolith vom Strukturtyp FAU
TG	Glycerintrioctanoat (Triglycerid)
DG	Glycerindioctanoate (Diglyceride)
MG	Glycerinmonooctanoate (Monoglyceride)
Ester	Octansäurealkylester
Gly	Glycerin

## 8.2 VERWENDETE CHEMIKALIEN

Substanz	Reinheit	Bezugsquelle	Anmerkung
Aluminiumnitratnonahydrat	≥ 98 %	Fluka	
BSTFA	unbekannt	CS-Chromatographie Service GmbH	flüssig, Lagerung bei 7 °C
<i>n</i> -Butanal	≥ 99 %	Fluka	
Calciumacetathydrat	≥ 93 %	Riedel-de Haën	
Chromnitratnonahydrat	99 %	Sigma-Aldrich	
Eisennitratnonahydrat	≥ 98 %	Sigma-Aldrich	
Erbiumnitratpentahydrat	99,9 %	Aldrich	
Ethanol	99,8 %	VWR	max 0,1 % H <sub>2</sub> O

Substanz	Reinheit	Bezugsquelle	Anmerkung
2-Ethyl-2-hexenal	> 90 %	CHEMOS GmbH	
Exxol Öl	unbekannt	unbekannt	D 220/230, Batch Nr. 287/01/98
Fettsäuremethylestermischung Edenor ME 6-10	unbekannt	Cognis	C6 bis C10; überwiegend Octansäuremethylester
Glycerin	≥ 98 %	Roth	
Glycerintrioctanoat	≥ 99 %	Sigma	flüssig, Lagerung bei 7 °C
<i>n</i> -Hexan	98,77 %	Fischer-Scientific	
Kaliumcarbonat (wasserfrei)	≥ 99 %	Fluka	
Kaliumhydroxid	≥ 85 %	Roth	
K-LSX	phasenrein	Süd-Chemie AG	Pulver
Lanthannitratsexahydrat	≥ 99 %	Fluka	
Magnesiumnitratsexahydrat	≥ 98 %	Sigma-Aldrich	
Methanol	> 99,9 %	Roth	H <sub>2</sub> O: < 0,02%
Octandicarbonsäure	≥ 98 %	Aldrich	
Octansäureethylester	≥ 99 %	Aldrich	
Oxalsäuredihydrat	≥ 97,5 %	Fluka	
<i>n</i> -Pentan	≥ 99 %	Sigma-Aldrich	
Pseudo-Böhmit (Pural SB)	100 %	Sasol	LOT 137256
Salpetersäure	52 - 53 %	Silbermann	Chargen-Nr.: 5201104
Terephthalsäure	≥ 99 %	Fluka	
Yttriumnitratsexahydrat	99,8 %	Aldrich	
Zitronensäure (wasserfrei)	≥ 99,5 %	Sigma-Aldrich	

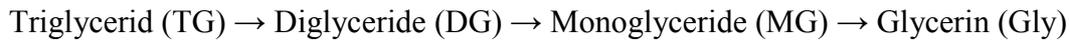
### 8.3 QUANTIFIZIERUNG DER UMESTERUNGSPROBEN

Der Umsatz an Triglycerid einer Umesterungsreaktion ist definiert als:

$$X_{TG} = \frac{n_{TG,0} - n_{TG}}{n_{TG,0}} = 1 - \frac{n_{TG}}{n_{TG,0}}$$

**Gleichung 7.1.** Allgemeine Berechnung des Umsatzes.

Bei der Umesterung handelt es sich um eine konsekutive Reaktion nach folgendem Schema:



Gemäß Abbildung 2.17 entsteht dabei bei jedem Reaktionsschritt ein Molekül Fettsäurealkylester (Ester). Aufgrund des obigen Reaktionschema lässt sich die eingesetzte Stoffmenge an Triglycerid berechnen nach:

$$n_{TG,0} = n_{TG} + n_{DG} + n_{MG} + n_{Gly} = (\text{mol}\%_{TG} + \text{mol}\%_{DG} + \text{mol}\%_{MG} + \text{mol}\%_{Gly})n_{ges}$$

**Gleichung 7.2.** Berechnung der eingesetzten Stoffmenge an Triglycerid.

Hierbei bezeichnet  $n_{ges}$  gemäß Gleichung 7.3 die Gesamtmenge der Mole inklusive des Fettsäurealkylesters und  $\text{mol}\%_i$  den Anteil der jeweiligen Komponente an der Gesamtmolmenge (Gleichung 7.4).

$$n_{ges} = n_{TG} + n_{DG} + n_{MG} + n_{Gly} + n_{Ester}$$

**Gleichung 7.3.** Berechnung der Gesamtstoffmenge.

$$\text{mol}\%_i = \frac{n_i}{n_{ges}}$$

**Gleichung 7.4.** Berechnung des Molanteils der Komponente i an der Gesamtmolmenge.

Die Stoffmenge an Triglycerid zum Reaktionszeitpunkt t ergibt sich nach:

$$n_{TG} = \text{mol}\%_{TG} \cdot n_{ges}$$

**Gleichung 7. 5.** Berechnung der Stoffmenge an Triglycerid zum Reaktionszeitpunkt t.

Somit resultiert für den Umsatz an Triglycerid zum Reaktionszeitpunkt t:

$$X_{TG} = 1 - \frac{\text{mol}\%_{TG}}{\text{mol}\%_{TG} + \text{mol}\%_{DG} + \text{mol}\%_{MG} + \text{mol}\%_{Gly}}$$

**Gleichung 7.6.** Berechnung des Umsatzes anhand der molaren Zusammensetzung des Reaktionsgemisches.

Bei der Umesterung entstehen Fettsäurealkylester und Glycerin als stöchiometrische Koppelprodukte. Da der Fettsäurealkylester hierbei die Überschusskomponente darstellt, würde bei der Berechnung der Ausbeute über Gleichung 7.7 eine geringe Messungenauigkeit

in der Bestimmung des Glycerins im Vergleich zum Fettsäurealkylester zu einer großen Abweichung der berechneten Selektivität führen.

$$S_i = \frac{n_i}{n_{TG,0} - n_{TG}} \cdot \left| \frac{v_{TG}}{v_i} \right| = \frac{\text{mol}\%_i}{\text{mol}\%_{DG} + \text{mol}\%_{MG} + \text{mol}\%_{Gly}} \cdot \left| \frac{v_{TG}}{v_i} \right|$$

**Gleichung 7.7.** Allgemeine Formel zur Berechnung der Selektivität.

Bei einem Triglycerid-Umsatz von 100 % und einer Messungengenauigkeit von 2 % läge die Abweichung der nach obiger Formel berechneten Selektivität bei 10 - 12%. Würde z. B. anstelle von 75 mol% Ester und 25 mol% Glycerin 77 mol% Ester und 23 mol% Glycerin detektiert, so läge die Selektivität bzw. die Ausbeute an Ester bei 112 %.

Um diesen möglichen Fehler in der Berechnung von Selektivität und Ausbeute zu verhindern, wurde als Maß für die Selektivität der Anteil der Produktkomponente j an der Gesamtausbeute der Produkte gewählt (Gleichung 7.8).

$$S_j = \frac{n_j}{n_{DG} + n_{MG} + n_{Gly} + n_{Ester}} = \frac{\text{mol}\%_j}{\text{mol}\%_{DG} + \text{mol}\%_{MG} + \text{mol}\%_{Gly} + \text{mol}\%_{Ester}}$$

**Gleichung 7.8.** Berechnung der Selektivität.

Durch diese Berechnung über eine normierte Selektivität wirken sich Messungengenauigkeiten weit weniger aus. Wird bei dieser Berechnung anstelle von 75 mol% Ester und 25 mol% Glycerin 77 mol% Ester und 23 mol% Glycerin detektiert, so liegt die Selektivität bezüglich des Esters bei 77 mol% anstelle von 75 mol%.

Die Ausbeute berechnet sich aus dem Produkt aus Selektivität und Umsatz gemäß der Gleichung 7.9.

$$A_j = S_j X_{TG}$$

**Gleichung 7.9.** Berechnung der Ausbeute bei der Umesterung von Glycerintrioctanoat.

### 8.3.1 BESTIMMUNG DER MOLAREN ZUSAMMENSETZUNG

Der für alle Analysen verwendete Flammenionisationsdetektor (FID) nutzt als Messprinzip die Ionisation organisch gebundener Kohlenstoffatome in einer Wasserstoffflamme. Hierzu wird dem Trägergas am Säulenende Wasserstoff als Brenngas zugemischt, welches durch die gleichzeitige Beimischung von Luft an einer feinen Düse verbrennen kann. Gelangen nun

organische Substanzen, die durch das Trägergas von der Säule eluiert werden, in die Wasserstoffflamme, so werden Ionen und Elektronen gebildet, die durch ein elektrisches Feld zur Sammelelektrode gelangen, dort aufgefangen werden und so den entsprechenden Signalstrom liefern. In erster Näherung ist der so erhaltene Strom direkt proportional zur Anzahl der Kohlenstoffatome, die pro Zeiteinheit verbrennen. Allerdings ist der Proportionalitätsfaktor, der so genannte Responsefaktor, abhängig von der jeweiligen Verbindung und hierbei insbesondere von der Bindungsform. Nach G. Schomburg [167] liefern Kohlenstoffatome, die an ein oder mehrere Heteroatome wie z. B. Sauerstoff gebunden sind, ein verringertes Signal. Da es sich bei dem FID wie erwähnt um einen massenspezifischen Detektor handelt, welcher lediglich die Anzahl an Kohlenstoffatomen detektiert, ergibt sich für den Kohlenstoffmassenanteil der Komponente  $i$  in der betrachteten Reaktionsmischung Gleichung 7.10.

$$C\%_i = \frac{F_i A_i}{\sum F_i A_i}$$

**Gleichung 7.10.** Berechnung des Kohlenstoffmassenanteils.

Hierbei steht  $F_i$  für den Response- bzw. Korrekturfaktor und  $A_i$  für die Peakfläche im Gaschromatogramm.

Da von den Glycerinmono- und dioctanoaten keine Reinsubstanzen zur Verfügung standen, konnten die Responsefaktoren nicht durch Kalibrierung ermittelt werden. Die Responsefaktoren wurden daher mittels der an der University of Cape Town entwickelten und in der Arbeit von A. Rausch [126] beschriebenen Inkrementmethode berechnet.

Der Responsefaktor  $R_i$  ist definiert als Quotient der Anzahl der Kohlenstoffatome in der Verbindung und der Anzahl der am FID effektiv detektierten Kohlenstoffatome. Da durch die Derivatisierung zusätzliche Kohlenstoffatome detektiert werden, ist ein weiterer Korrekturfaktor  $D_i$ , welcher die Derivatisierung berücksichtigt, notwendig.

Der entsprechende Korrekturfaktor  $F_i$ , der sich aus dem Produkt aus Responsefaktor und Derivatisierungsfaktor zusammensetzt, berechnet sich nach Gleichung 7.11.

$$F_i = R_i D_i = \frac{N_{i,silyliert}}{N_{i,silyliert,eff}} D_i$$

**Gleichung 7.11.** Berechnung des Korrekturfaktors.

Hierbei steht  $N_{i,silyliert}$  für die Anzahl der C-Atome in der silylierten Komponente  $i$  und  $N_{i,silyliert,eff}$  für die am FID effektiv detektierte Anzahl an C-Atomen der silylierten

Komponente  $i$ . Der Derivatisierungsfaktor  $D_i$  ergibt sich als Verhältnis der Anzahl der C-Atome der underivatisierten Komponente  $i$  ( $N_i$ ) zur Anzahl der C-Atome in der silylierten Komponente  $i$  gemäß Gleichung 7.12 .

$$D_i = \frac{N_i}{N_{i,silyliert}}$$

**Gleichung 7.12.** Berechnung des Derivatisierungsfaktors.

Somit ergibt sich der für C%-spezifische Korrekturfaktor  $F_i$  nach Gleichung 7.13.

$$F_i = \frac{N_i}{N_{i,silyliert,eff}}$$

**Gleichung 7.13.** C%-spezifischer Korrekturfaktor.

Der Kohlenstoffmassenanteil der Komponente  $i$  lässt sich somit berechnen nach

$$C\%_i = \frac{\frac{N_i}{N_{i,silyliert,eff}} \cdot A_i}{\sum \frac{N_i}{N_{i,silyliert,eff}} \cdot A_i}$$

**Gleichung 7.14.** Berechnung des Kohlenstoffmassenanteils.

Um aus dem C%-spezifischen Responsefaktor den molspezifischen Response- bzw. aus dem C%-spezifischen Korrekturfaktor den molspezifischen Korrekturfaktor zu erhalten, muss dieser durch die Anzahl der C-Atome im Molekül dividiert werden. Für den molspezifischen Korrekturfaktor  $f_i$  resultiert somit:

$$f_i = \frac{1}{N_{i,silyliert,eff}}$$

**Gleichung 7.15.** Molspezifischer Korrekturfaktor

Der Stoffmengenanteil der Komponente  $i$  im Reaktionsgemisch ergibt sich somit nach:

$$mol\%_i = \frac{f_i A_i}{\sum f_i A_i} = \frac{\frac{1}{N_{i,silyliert,eff}} \cdot A_i}{\left( \sum \frac{1}{N_{i,silyliert,eff}} \cdot A_i \right)}$$

**Gleichung 7.16.** Berechnung des Molanteils der Komponente  $i$  im Reaktionsgemisch.

Die Anzahl der effektiv detektierten C-Atome in der silylierten Verbindung ( $N_{i,silyliert,eff}$ ) lässt sich nach der von A. Rausch [126] beschriebenen Inkrementmethode gemäß Gleichung 7.17 berechnen.

$$N_{i,silyliert,eff} = 1 \cdot N_{C-C} + 0,55 \cdot N_{C-O} + 0 \cdot N_{C=O}$$

**Gleichung 7.17.** Berechnung der am FID effektiv detektierten C-Atome der silylierten Komponenten.

Hierbei steht  $N_{C-C}$  für die Anzahl der C-Atome im Molekül, die ausschließlich Bindungen zu C- oder H-Atomen aufweisen,  $N_{C-O}$  für die Anzahl der C-Atome mit einer C-O-Einfachbindung und  $N_{C=O}$  für die Anzahl der C-Atome mit einer C-O-Doppelbindung.

## 8.4 ANALYSE DER ALDOLKONDENSATIONSPROBEN

### 8.4.1 ZUSAMMENSETZUNG DER GAS- UND FLÜSSIGPHASE BEI DER ALDOLKONDENSATION VON *n*-BUTANAL

Das Flüssigkeitsvolumen bei der Aldolkondensation von *n*-Butanal zu Beginn der Reaktion betrug in allen Fällen  $150 \text{ cm}^3$ , so dass bei einem Reaktorvolumen von  $600 \text{ cm}^3$  ein Gasphasenvolumen von  $450 \text{ cm}^3$  verbleibt. Unter der Annahme des idealen Gasgesetzes lässt sich die in der Gasphase befindliche Stoffmenge an *n*-Butanal nach der folgenden Gleichung berechnen.

$$n_{i,Gasphase} = \frac{P_{S,i}(T) V_{Gasphase}}{RT}$$

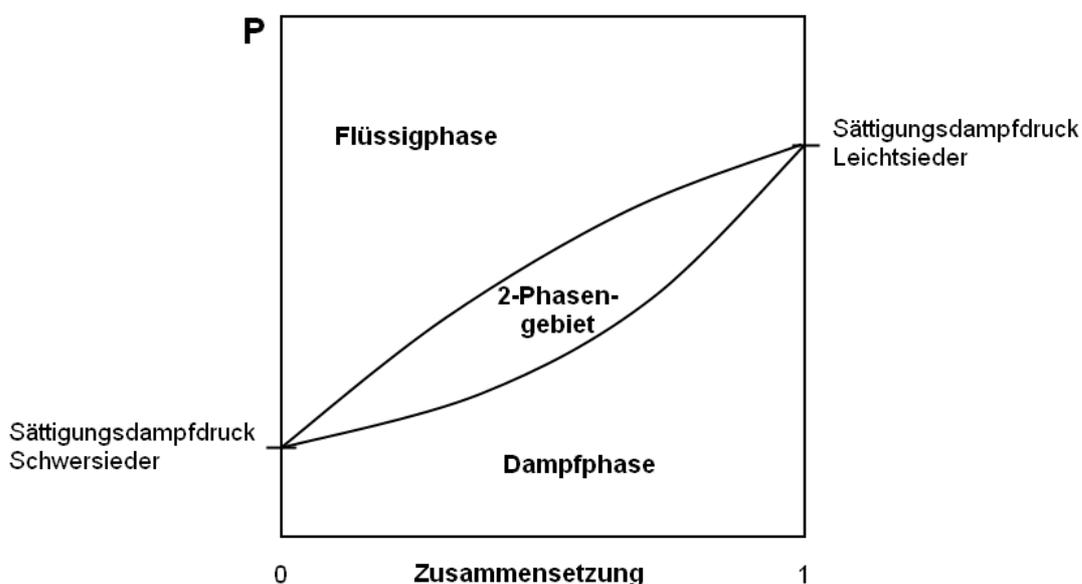
**Gleichung 7.18.** Ideales Gasgesetz.

Hierbei steht  $P_{S,i}(T)$  für den temperaturabhängigen Sättigungsdampfdruck der Komponente,  $V_{Gasphase}$  für das Gasphasenvolumen,  $R$  für die allgemeine Gaskonstante und  $T$  für die Reaktionstemperatur. Der mittels Wagner-Gleichung der DDBST berechnete Sättigungsdampfdruck von *n*-Butanal bei  $T = 150 \text{ °C}$  beträgt  $P_{S, n-Butanal} = 765,7 \text{ kPa}$ . Somit beträgt die am Anfang der Reaktion in der Gasphase befindliche Stoffmenge an *n*-Butanal  $n_{n-Butanal, Gasphase} = 98 \text{ mmol}$ .

Die vor dem Aufheizen eingesetzte Stoffmenge an *n*-Butanal betrug  $1,664 \text{ mol}$ . Somit befinden sich  $5,9 \text{ mol\%}$  des *n*-Butanal zu Beginn der Reaktion bei  $T = 150 \text{ °C}$  in der Gasphase.

Allerdings verändert sich die Zusammensetzung der Gasphase während der Reaktion. Zu Beginn der Reaktion bestehen die flüssige Phase und auch die Gasphase ausschließlich aus *n*-Butanal bzw. Stickstoff. Durch Reaktion zu 2-Ethyl-2-hexenal bildet sich eine im Vergleich zu *n*-Butanal schwerer siedende Komponente, wodurch sich die Gleichgewichtszusammensetzung zwischen flüssiger Phase und Gasphase ändert. Unter Annahme einer idealen Mischung sinkt der Gesamtdruck mit zunehmendem Anteil an Schwersieder gemäß Abbildung 7.1. Somit sinkt auch der Partialdruck des *n*-Butanals, wodurch sich die in der Gasphase befindliche Stoffmenge verringert. Die Stoffmenge an 2-Ethyl-2-hexenal in der Gasphase nimmt somit mit dem Reaktionsfortschritt zu, während die Stoffmenge an *n*-Butanal abnimmt.

Die Stoffmengen, welche sich zur Zeit der Probenahme in der Gasphase befinden, werden bei der Quantifizierung nicht berücksichtigt. Da ein Teil des bei der Reaktion gebildeten 2-Ethyl-2-hexenals somit bei der Quantifizierung nicht berücksichtigt wird und zusätzlich ein Teil der Stoffmenge des *n*-Butanals, welches sich zu Beginn der Reaktion in der Gasphase befand und mit der Reaktion in die flüssige Phase übergeht und somit ein geringfügig zu hoher Anteil an *n*-Butanal bei der Quantifizierung erhalten wird, liegen die mittels Flüssigphasenquantifizierung bestimmten Umsätze und Ausbeuten unter den tatsächlichen Umsätzen und Ausbeuten. Allerdings ist dieser Einfluss relativ gering, da sich maximal 5,9 mol% des *n*-Butanals zu Beginn der Reaktion in der Gasphase befinden und somit davon auszugehen ist, dass der Stoffmengenanteil der höher siedenden Komponenten in der Gasphase erheblich geringer ist.



**Abbildung 7.1.** Einfluss der Zusammensetzung auf den Gesamtdampfdruck  $P$ .

### 8.4.2 ZUORDNUNG DER KOMPONENTEN ZU DEN RETENTIONSZEITEN

Die Zuordnung der Komponenten zu den entsprechenden Retentionszeiten erfolgte mittels GC/MS bzw. Injektion der Reinsubstanzen, sofern diese vorhanden waren. Da bei dem GC/MS andere GC-Parameter verwendet werden mussten als bei der Quantifizierung mittels GC mit FID, unterscheiden sich die Retentionszeiten der einzelnen Komponenten in der GC/MS und GC/FID Analyse. Allerdings ist die Elutionsreihenfolge identisch, da in beiden Fällen eine apolare und nahezu identische Säule verwendet wurde. Die im Folgenden angegebenen Retentionszeiten beziehen sich auf die GC/FID Analyse.

Die Retentionszeit von *n*-Butanal konnte mittels Messung der Reinsubstanz als  $t_{\text{Ret.}} = 1,3$  min bestimmt werden. Ebenso konnte die Retentionszeit des Zielproduktes 2-Ethyl-2-hexenal durch Vermessen der reinen Komponente ermittelt werden. Das Chromatogramm des reinen 2-Ethyl-2-hexenals weist 2 Peaks bei  $t_{\text{Ret.}} = 4,1$  min und  $t_{\text{Ret.}} = 4,2$  min auf. Dies kann dadurch erklärt werden, dass aufgrund der *cis/trans*-Isomerie des Moleküls die entsprechenden Diastereomere gaschromatographisch unterschieden werden können. Abbildung 7.2 zeigt die entsprechenden Massenspektren und Abbildung 7.3 einen Vergleich mit einem Referenzspektrum aus der NIST-Datenbank.

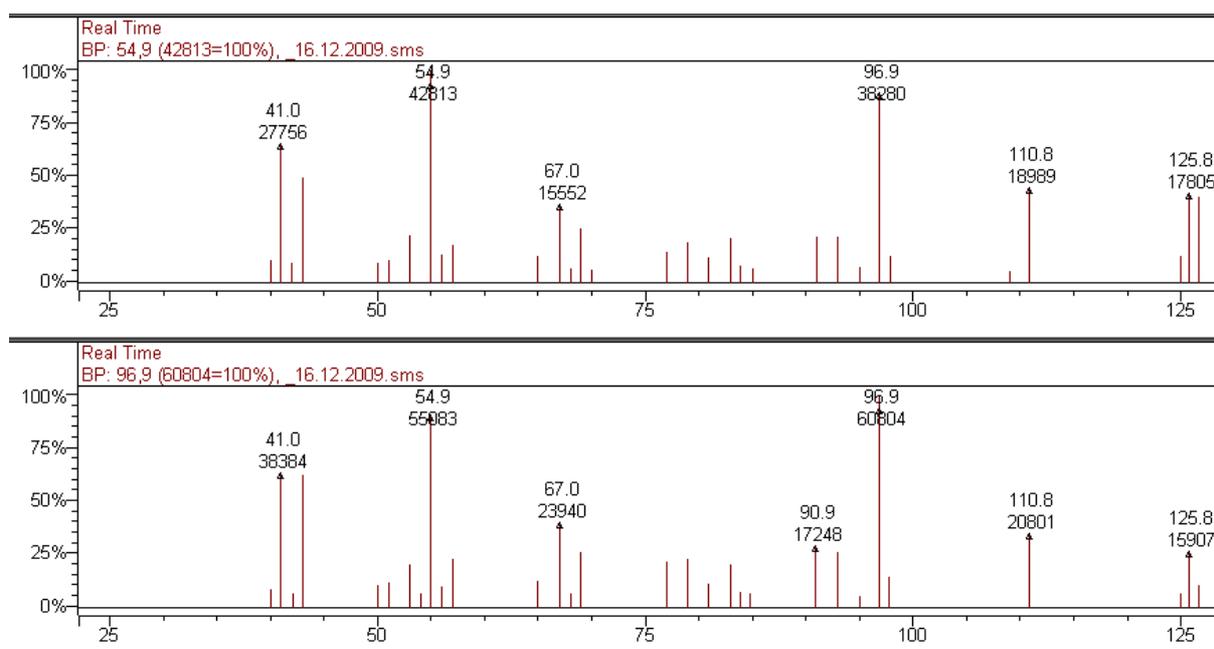
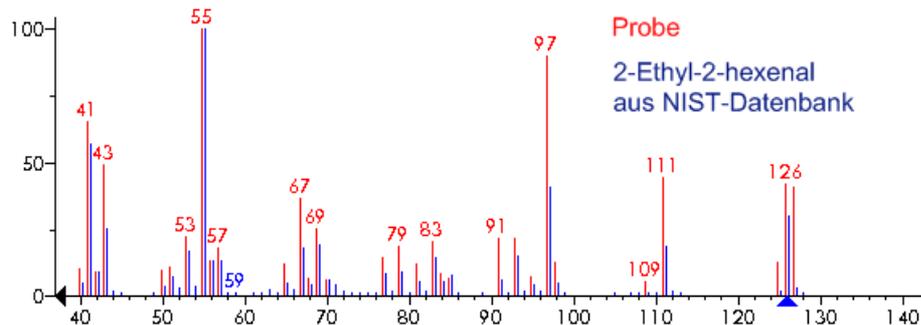
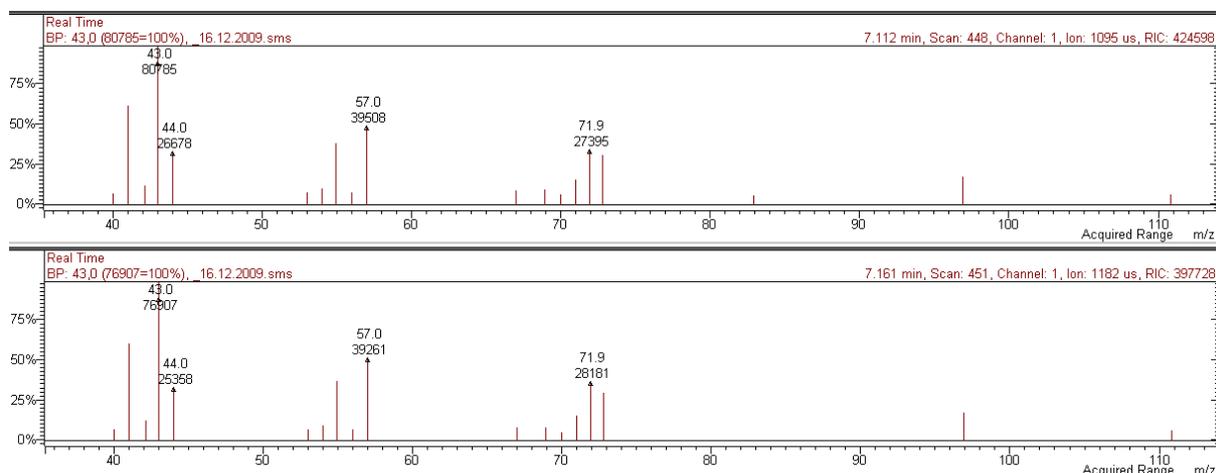


Abbildung 7.2. Massenspektren der beiden 2-Ethyl-2-hexenal Diastereomere.



**Abbildung 7.3.** Vergleich des Spektrums von 2-Ethyl-2-hexenal (Probe) mit einem Vergleichsspektrum aus der NIST Datenbank.

Die Retentionszeiten bei  $t_{\text{Ret.}} = 4,9$  und  $t_{\text{Ret.}} = 5,0$  konnten mittels Massenspektrometrie dem intermediär gebildeten 2-Ethyl-3-hydroxyhexanal zugeordnet werden. Da es sich beim 2-Ethyl-3-hydroxyhexanal um ein Molekül mit zwei stereogenen Zentren handelt resultieren zwei zueinander diastereomere Enantiomerenpaare, welche gaschromatographisch unterschieden werden können. Abbildung 7.4 zeigt die entsprechenden Massenspektren und Abbildung 7.5 die dazugehörigen Fragmentierungsreaktionen. Zudem wurde mittels chemischer Ionisation und *iso*-Butan als Reaktantgas der mit  $m/z = 145,2$  entsprechende  $[M+H]^+$ -Molekülionenpeak nachgewiesen [168].



**Abbildung 7.4.** Massenspektren der beiden diastereomeren Enantiomerenpaare des 2-Ethyl-3-hydroxyhexanals.

Als Hauptnebenprodukt konnte ein trimerer Glykolester, welcher durch Tishchenko-Reaktion des 2-Ethyl-3-hydroxyhexanals mit *n*-Butanal entsteht (Abbildung 4.62) [120], nachgewiesen werden. Da das Molekül zwei stereogene Zentren aufweist (Abbildung 7.6) und somit zwei zueinander diastereomere Enantiomerenpaare unterschieden werden können, treten im Chromatogramm zwei entsprechende Peaks bei  $t_{\text{Ret.}} = 7,2$  min und  $t_{\text{Ret.}} = 7,3$  min auf. Die entsprechenden Massenspektren sind in Abbildung 7.7 dargestellt. Abbildung 7.8 zeigt das

Massenspektrum der als Tishchenko Trimer identifizierte Verbindung und ein Vergleichsspektrum aus der NIST-Datenbank. Obwohl es sich bei dem Vergleichsspektrum um ein Spektrum des Isobutansäureesters handelt, sollte dieser gemäß Fragmentierungsregeln ein nahezu identisches Massenspektrum aufweisen wie der *n*-Butansäureester. Somit kann das Tishchenko Trimer eindeutig durch das Vergleichsspektrum identifiziert werden. Zudem wurde mittels chemischer Ionisation und *iso*-Butan als Reaktantgas der mit  $m/z = 217,2$  entsprechende  $[M+H]^+$ -Molekülionenpeak nachgewiesen [168].

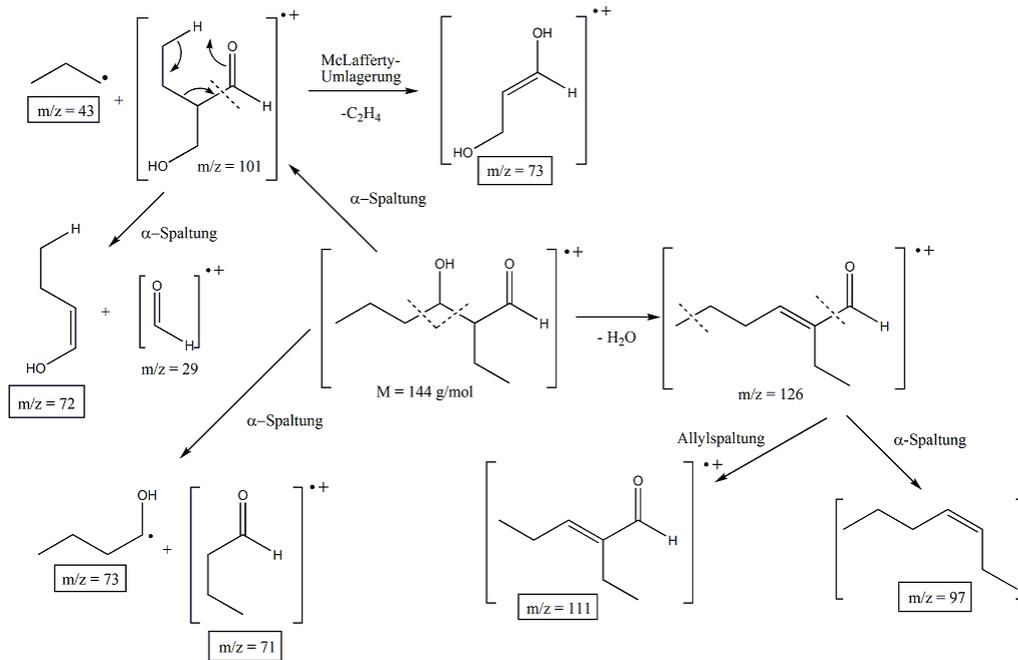


Abbildung 7.5. Fragmentierungsreaktionen des 2-Ethyl-3-hydroxyhexanals.

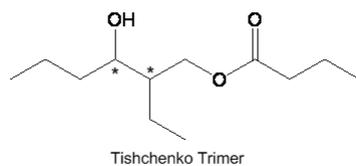


Abbildung 7.6. Strukturformel des als Nebenprodukt gebildeten Tishchenko Trimers.

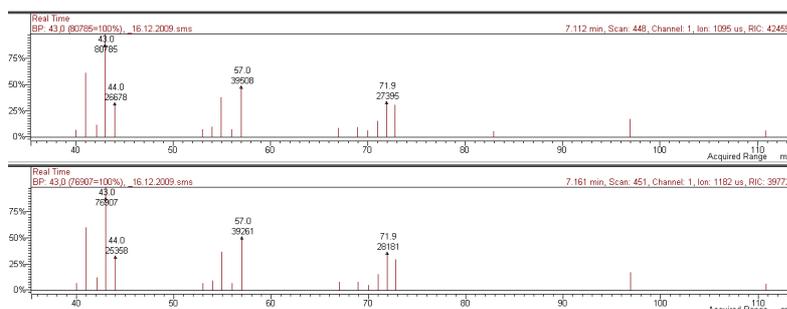
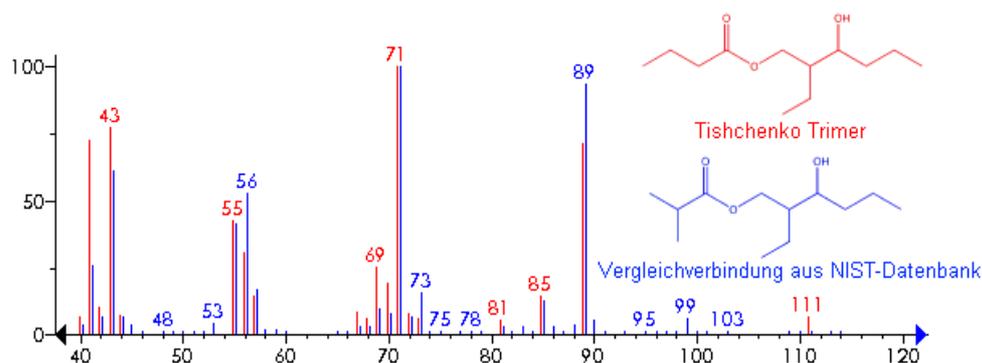
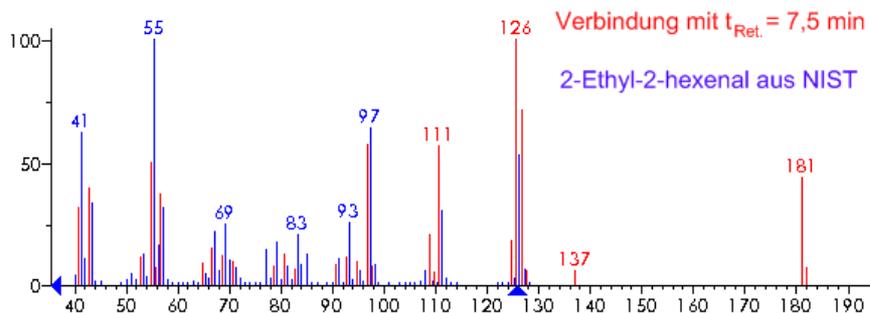


Abbildung 7.7. Massenspektren der beiden zueinander diastereomeren Enantiomerenpaare des als Nebenprodukt gebildeten Tishchenko Trimers.



**Abbildung 7.8.** Massenspektrum der als Tishchenko Trimer identifizierten Verbindung und Massenspektrum einer entsprechenden Vergleichsverbindung aus der NIST-Datenbank.

Neben dem Tishchenko Trimer erscheint im GC/FID Chromatogramm bei  $t_{\text{Ret.}} = 7,5$  ein weiterer Peak einer höhermolekularen Verbindung. Wie Abbildung 7.9 zeigt, ist das entsprechende Massenspektrum unterhalb von  $m/z = 128$  identisch mit dem Massenspektrum des 2-Ethyl-2-hexenals aus der NIST Datenbank. Daher liegt es nahe, dass infolge der Fragmentierungsreaktionen aus der Verbindung 2-Ethyl-2-hexenal abgespalten wird.

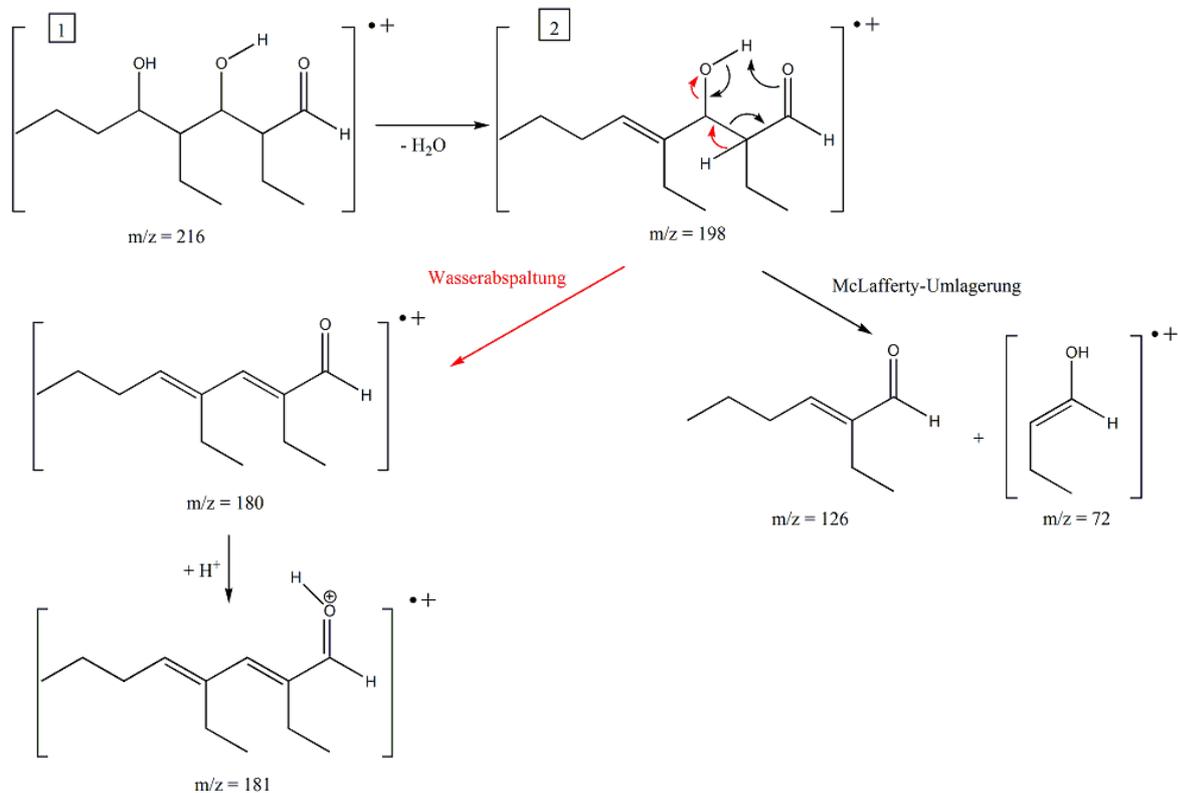


**Abbildung 7.9.** Massenspektrum der Verbindung mit  $t_{\text{Ret.}} = 7,5$  min im Vergleich zum Massenspektrum des 2-Ethyl-2-hexenals aus der NIST Datenbank.

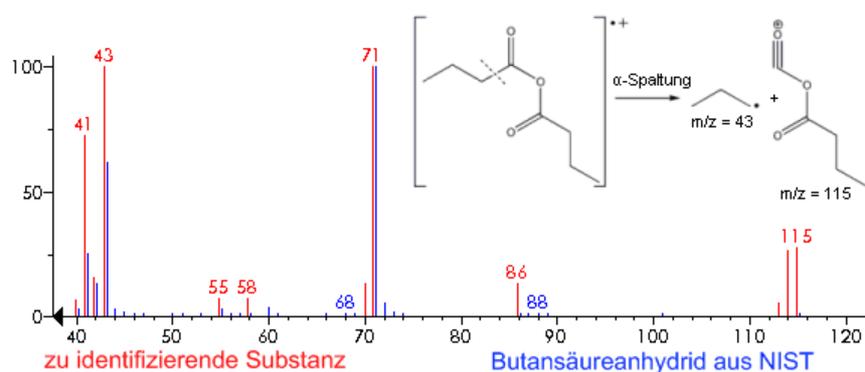
Gemäß des in Abbildung 7.10 geschilderten Fragmentierungsmusters scheint es sich bei der Verbindung um ein Aldoltrimer zu handeln, welches durch eine weitere Aldolkondensation des 2-Ethyl-3-hydroxyhexanals mit *n*-Butanal (Abbildung 7.10, Verbindung 1) bzw. des 2-Ethyl-2-hexenals mit *n*-Butanal (Abbildung 7.10, Verbindung 2) entsteht. Die in Abbildung 7.10 gezeigten Fragmentierungen erklären sowohl die Bildung von 2-Ethyl-2-hexenal und somit das unterhalb von  $m/z = 128$  identische Massenspektrum als auch das Auftreten des Peaks bei  $m/z = 181$ .

Als weitere Nebenprodukte konnten Butansäureanhydrid, Butanol, 2-Ethyl-2-hexenol und 2-Ethyl-1,3-hexandiol mittels GC/MS identifiziert werden. Abbildung 7.11 zeigt das Massenspektrum der Verbindung mit  $t_{\text{Ret.}} = 3,0$ , welche mit Hilfe der NIST-Datenbank als Butansäureanhydrid identifiziert werden konnte. Das im Vergleich zum NIST-Spektrum auftretende Fragment bei  $m/z = 115$  kann durch die in Abbildung 7.11 gezeigte Fragmentierungsreaktion erklärt werden. Die Verbindung mit  $t_{\text{Ret.}} = 1,5$  konnte anhand des Vergleichsspektrums als Butanol identifiziert werden (Abbildung 7.12). Abbildung 7.13 zeigt das Massenspektrum der Verbindung mit  $t_{\text{Ret.}} = 3,6$ , welche durch das entsprechende Vergleichsspektrum aus der NIST-Datenbank als 2-Ethylhexenol identifiziert werden konnte.

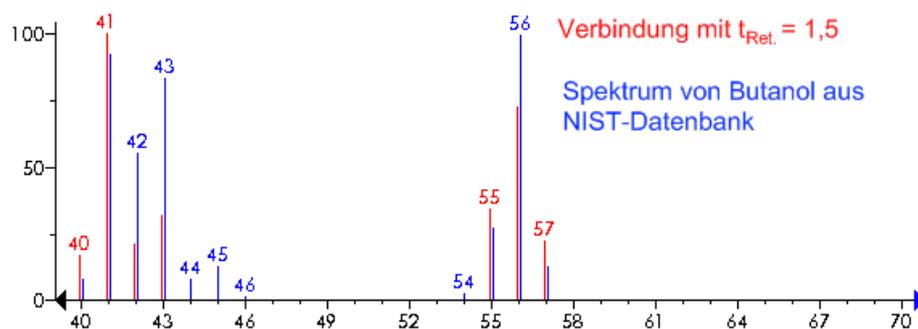
Die Verbindung mit  $t_{\text{Ret.}} = 5,6$  konnte anhand des NIST-Vergleichsspektrums als 2-Ethyl-1,3-hexandiol identifiziert werden (Abbildung 7.14). In sehr geringen Mengen konnten zudem Ethylacrolein und Dibutylfuran aufgrund der entsprechenden NIST-Vergleichsspektren nachgewiesen werden (Abbildung 7.15 und Abbildung 7.16), wobei der Bildungsmechanismus unklar ist. Zudem treten im mittels GC/FID erhaltenen Chromatogramm bei Retentionszeiten zwischen 5,7 min und 6,5 min teilweise weitere sehr kleine Peaks auf, welche massenspektrometrisch nicht identifiziert werden konnten. Diese machen aber weniger als 1% der Gesamtpeakfläche aller Produkte aus.



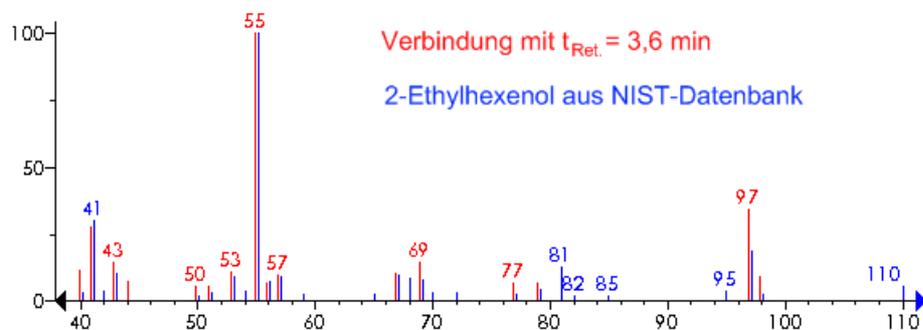
**Abbildung 7.10.** Mögliche Fragmentierungen eines Aldoltrimers.



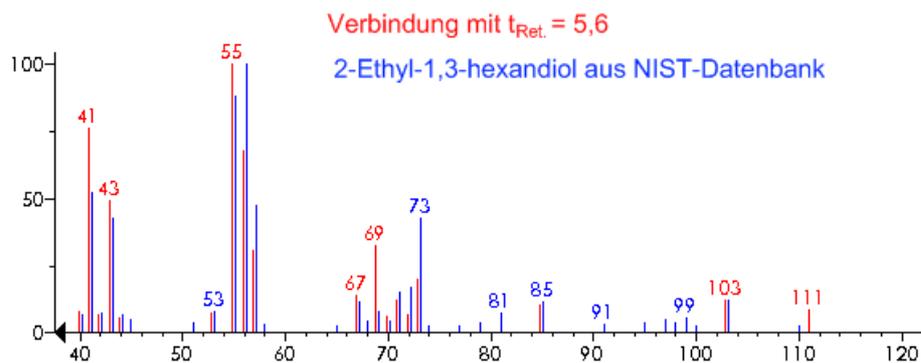
**Abbildung 7.11.** Massenspektrum der Verbindung mit  $t_{\text{Ret.}} = 3,0$  (Butansäureanhydrid) und das entsprechende Vergleichsspektrum aus der NIST-Datenbank sowie die zum Fragment bei  $m/z = 115$  führende Fragmentierungsreaktion.



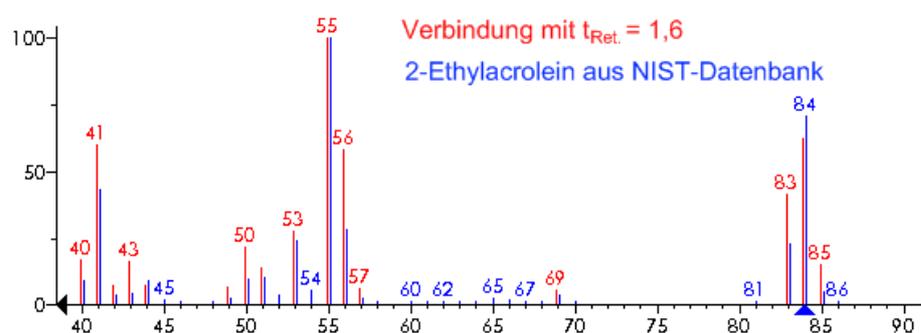
**Abbildung 7.12.** Massenspektrum der Verbindung mit  $t_{\text{Ret.}} = 1,5$  (Butanol) und das entsprechende Vergleichsspektrum aus der NIST-Datenbank.



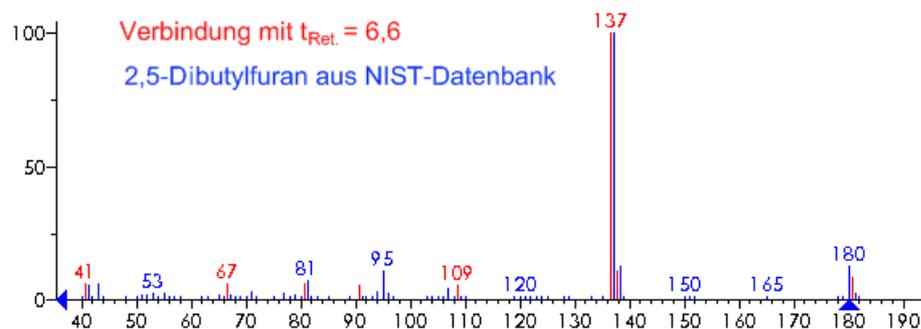
**Abbildung 7.13.** Massenspektrum der Verbindung mit  $t_{\text{Ret.}} = 3,6$  (2-Ethylhexenol) und das entsprechende Vergleichsspektrum aus der NIST-Datenbank.



**Abbildung 7.14.** Massenspektrum der Verbindung mit  $t_{Ret.} = 5,6$  (2-Ethyl-1,3-hexandiol) und das entsprechende Vergleichsspektrum aus der NIST-Datenbank.



**Abbildung 7.15.** Massenspektrum der Verbindung mit  $t_{Ret.} = 1,6$  (2-Ethylacrolein) und das entsprechende Vergleichsspektrum aus der NIST-Datenbank.



**Abbildung 7.16.** Massenspektrum der Verbindung mit  $t_{Ret.} = 6,6$  (Dibutylfuran) und das entsprechende Vergleichsspektrum aus der NIST-Datenbank.

### 8.4.3 QUANTIFIZIERUNG UND BERECHNUNG DER RESPONSEFAKTOREN

Wie in Abschnitt 8.3.1 bereits ausgeführt handelt es sich beim FID um einen kohlenstoffmassenspezifischen Detektor, welche im Prinzip nur die Anzahl der C-Atome detektiert. Hierbei ergeben C-Atome, die eine Kohlenstoffsauerstoffbindung aufweisen, im Vergleich zu C-Atomen, die ausschließlich Bindungen zu Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen besitzen, ein verringertes Signal. Dieser Einfluss der chemischen Struktur auf das

detektierte Signal wird durch die Responsefaktoren beschrieben. Es muss allerdings zwischen C%-spezifischen, molspezifischen und massenspezifischen Responsefaktoren unterschieden werden.

Im Allgemeinen gilt:

$$C\%_i = \frac{R_i A_i}{\sum R_i A_i}$$

**Gleichung 7.19.** Allgemeine Formel zur Berechnung des Kohlenstoffmassenanteils der Komponente  $i$  im Reaktionsgemisch (vgl. Gleichung 7.10).

Der C%-spezifische Responsefaktor ergibt sich aus dem Quotienten aus der Anzahl der C-Atome im Molekül ( $N_i$ ) und der Anzahl der effektiv vom FID detektierten C-Atome ( $N_{i,eff}$ ) gemäß Gleichung 7.20.

$$R_i = \frac{N_i}{N_{i,eff}}$$

**Gleichung 7.20.** Berechnung des C%-spezifischen Responsefaktors.

Um aus dem so berechneten Kohlenstoffmassenanteilen den wirklichen Massenanteil der Komponenten im Reaktionsgemisch zu berechnen muss der Kohlenstoffmassenanteil an der Molekülmasse der entsprechenden Komponente berücksichtigt werden. Der massenspezifische Responsefaktor  $R_{i,Masse\%}$  ergibt sich als Quotient des C%-spezifischen Responsefaktors und des Kohlenstoffmassenanteils an der Molekülmasse (Gleichung 7.21).

$$R_{i,Masse\%} = \frac{N_i}{N_{i,eff}} \bigg/ \frac{N_i M_{C-Atom}}{M_i} = \frac{M_i}{N_{i,eff} M_{C-Atom}}$$

**Gleichung 7.21.** Berechnung des massenspezifischen Responsefaktors.

Hierbei steht  $M_{C-Atom}$  für die molare Masse von Kohlenstoff und  $M_i$  für die entsprechende molare Masse der Komponente  $i$ .

Der Massenanteil der Komponente  $i$  an der Reaktionsmasse der Aldolkondensation ( $Masse\%_i$ ), welcher bei den Produkten der Ausbeute in Masse% entspricht, ergibt sich somit nach Gleichung 7.22.

$$\text{Masse}\%_i = \frac{\frac{M_i}{N_{i,\text{eff}}} \cdot A_i}{\sum \left( \frac{M_i}{N_{i,\text{eff}}} \cdot A_i \right)}$$

**Gleichung 7.22.** Berechnung des Massenanteils der Komponente i in der Reaktionsmasse.

Die Anzahl der effektiv detektierten C-Atome lässt sich nach der von A. Rausch [126] beschriebenen Inkrementmethode nach Gleichung 7.23 berechnen.

$$N_{i,\text{eff}} = 1 \cdot N_{C-C} + 0,55 \cdot N_{C-O} + 0 \cdot N_{C=O}$$

**Gleichung 7.23.** Berechnung der am FID effektiv detektierten C-Atome (vgl. Gleichung 7.17).

Hierbei steht  $N_{C-C}$  für die Anzahl der C-Atome im Molekül, die ausschließlich Bindungen zu C- oder H-Atomen aufweisen,  $N_{C-O}$  für die Anzahl der C-Atome mit einer C-O-Einfachbindung und  $N_{C=O}$  für die Anzahl der C-Atome mit einer C-O-Doppelbindung.

Tabelle 7.1 zeigt die massenspezifischen Responsefaktoren der in der Reaktionsmischung der Aldolkondensation von *n*-Butanal auftretenden Komponenten, wobei die Hauptkomponenten fett dargestellt sind. Die Normierung erfolgte hierbei auf den Responsefaktor von 2-Ethyl-2-hexenal. Peakflächen, welche keiner Verbindung zugeordnet werden konnten wurden mit einem normierten Responsefaktor von 1 berechnet. Diese machen weniger als 1 % der Gesamtpeakfläche aus.

**Tabelle 7.1.** Massenspezifische Responsefaktoren der bei der Aldolkondensation auftretenden Komponenten.

$t_{\text{Ret.}}$ in min	Verbindung	$M_i$ in g/mol	$N_i$	$N_{i,\text{eff}}$	$R_{i,\text{Masse}\%}$	$R_{i,\text{Masse}\%}$ (normiert)
<b>1,3</b>	<b><i>n</i>-Butanal</b>	<b>72,11</b>	<b>4</b>	<b>3</b>	<b>24,04</b>	<b>1,33</b>
1,5	Butanol	74,12	4	3,55	20,88	1,16
1,6	Ethylacrolein	84,12	5	4	21,03	1,17
3,0	Butansäureanhydrid	158,19	8	6	26,37	1,46
3,6	2-Ethylhexenol	128,21	8	7,55	16,98	0,94
<b>4,1</b>	<b>2-Ethyl-2-hexenal</b>	<b>126,2</b>	<b>8</b>	<b>7</b>	<b>18,03</b>	<b>1,00</b>
<b>4,2</b>	<b>2-Ethyl-2-hexenal</b>	<b>126,2</b>	<b>8</b>	<b>7</b>	<b>18,03</b>	<b>1,00</b>
<b>4,9</b>	<b>2-Ethyl-3-hydroxyhexanal</b>	<b>144,21</b>	<b>8</b>	<b>6,55</b>	<b>22,02</b>	<b>1,22</b>
<b>5,0</b>	<b>2-Ethyl-3-hydroxyhexanal</b>	<b>144,21</b>	<b>8</b>	<b>6,55</b>	<b>22,02</b>	<b>1,22</b>
5,6	2-Ethyl-1,3-hexandiol	146,23	8	7,1	20,60	1,14
6,6	Dibutylfuran	180,29	12	11,1	16,24	0,90
<b>7,2</b>	<b>2-Ethyl-1,3-hexandiolmonobutyrat (Tishchenko Trimer)</b>	<b>216,32</b>	<b>12</b>	<b>10,1</b>	<b>21,42</b>	<b>1,19</b>
<b>7,3</b>	<b>2-Ethyl-1,3-hexandiolmonobutyrat (Tishchenko Trimer)</b>	<b>216,32</b>	<b>12</b>	<b>10,1</b>	<b>21,42</b>	<b>1,19</b>
7,5	Aldoltrimer	198,3	12	10,55	18,80	1,04

## 8.5 BESTIMMUNG DER ZUSAMMENSETZUNG DES K-LSX

Zur Bestimmung der molaren Zusammensetzung des K-LSX wurden Elementaranalysen bezüglich Si, Al, K und Na durchgeführt. Hierbei sind die Messgenauigkeiten der Elementaranalyse von  $\Delta\text{Si} = 0,5\%$ ,  $\Delta\text{Al} = 0,5\%$ ,  $\Delta\text{K} = 0,2$  und  $\Delta\text{Na} = 0,2$  zu berücksichtigen.

Die molaren Verhältnisse ergeben sich nach Gleichung 6.1, wobei  $\text{Gew.}\%_{\text{Me}}$  für die mittels Elementaranalyse bestimmten Gewichtsprozente und  $M_{\text{Me}}$  für die molaren Massen der jeweiligen Komponenten stehen.

$$\frac{Me}{Al} = \frac{\text{Gew.}\%_{\text{Me}} M_{\text{Al}}}{\text{Gew.}\%_{\text{Al}} M_{\text{Me}}}$$

**Gleichung 6.1.** Berechnung der molaren Me/Al-Verhältnisse im K-LSX.

Die zugehörigen Standardabweichungen berechnen sich gemäß Gleichung 6.2.

$$S = \frac{M_{\text{Al}}}{M_{\text{Me}}} \left( \frac{\Delta\text{Gew.}\%_{\text{Me}}}{\text{Gew.}\%_{\text{Al}}} + \frac{\text{Gew.}\%_{\text{Me}}}{(\text{Gew.}\%_{\text{Al}})^2} \Delta\text{Gew.}\%_{\text{Al}} \right)$$

**Gleichung 6.2.** Berechnung der Standardabweichung der Me/Al-Verhältnisse im K-LSX Zeolithen.

## 8.6 MESSERGESBNISSE

Bei den Ergebnissen der Umesterung von Glycerintrioctanoat ist jeweils die Zusammensetzung der Reaktionsmischung in mol%, die Ausbeute an Octansäurealkylester und der Umsatz an Triglycerid angegeben.

Bei den Ergebnissen der Aldolkondensation ist jeweils die Zusammensetzung der Reaktionsmischung in Masse%, die Ausbeute an 2-Ethyl-2-hexenal und der Umsatz an *n*-Butanal angegeben. Folgende Abkürzungen wurden in den Tabellen verwendet:

2-EH	2-Ethyl-2-hexenal
2-E3HH	2-Ethyl-3-hydroxyhexanal
Tish.	Tishchenko-Trimer

### Abschnitt 3.5.4 Reproduzierbarkeit der Testreaktionen:

Messergebnisse zu Abbildung 3.4:

**Tabelle 8.1:** Reproduzierbarkeit der Umesterung von Glycerintrioctanoat. (Versuch 1)

t in h	Ester in mol%	Glycerin in mol%	TG in mol%	MG in mol%	DG in mol%	Y <sub>Octansäuremethylester</sub> in mol%	X <sub>TG</sub> in mol%
0,25	12,8	0,5	74,7	1,3	10,7	7,3	14,3
0,5	22,5	0,7	58,6	3,7	14,6	13,3	24,5
1	31,9	1,4	43,3	6,7	16,7	20,5	36,5
2	45,7	3,2	26,4	9,7	14,9	31,9	51,4
4	55,9	6,8	14,2	11,5	11,5	44,1	67,8
6	59,6	9,2	9,6	12,2	9,4	50,3	76,3
7,5	62,8	10,9	6,9	11,8	7,6	55,0	81,5

**Tabelle 8.2:** Reproduzierbarkeit der Umesterung von Glycerintrioctanoat. (Versuch 2)

t in h	Ester in mol%	Glycerin in mol%	TG in mol%	MG in mol%	DG in mol%	Y <sub>Octansäuremethylester</sub> in mol%	X <sub>TG</sub> in mol%
0,25	14,9	0,5	72,3	1,4	10,9	8,1	15,0
0,5	22,3	0,7	58,5	3,8	14,8	13,3	24,8
1	31,9	1,4	43,3	6,8	16,6	20,5	36,4
2	43,6	3,3	27,7	9,9	15,5	30,7	50,9
4	53,3	6,3	15,8	12,0	12,5	41,9	66,1
6	58,8	9,0	10,2	12,3	9,8	49,3	75,4
7,5	61,9	10,7	7,5	11,9	8,1	53,7	80,3

**Tabelle 8.3:** Reproduzierbarkeit der Umesterung von Glycerintrioctanoat. (Versuch 3)

t in h	Ester in mol%	Glycerin in mol%	TG in mol%	MG in mol%	DG in mol%	Y <sub>Octansäuremethylester</sub> in mol%	X <sub>TG</sub> in mol%
0,25	13,8	0,4	72,6	1,5	11,6	7,9	15,7
0,5	23,5	0,7	56,7	4,1	15,1	14,1	26,0
1	34,2	1,6	40,3	7,3	16,6	22,2	38,8
2	45,4	3,7	25,5	10,3	15,1	32,4	53,3
4	54,9	7,0	14,2	12,2	11,8	43,8	68,6
6	60,2	9,7	9,0	12,1	9,0	51,2	77,4
7,5	62,5	11,1	6,9	11,9	7,6	54,8	81,7

Messergebnisse zu Abbildung 3.5:

**Tabelle 8.4.** Reproduzierbarkeit in der Aldolkondensation von *n*-Butanal. (Versuch 1)

t in h	<i>n</i> -Butanal in Masse%	2-EH in Masse%	2-E3HH in Masse%	H2O in Masse%	Tish. in Masse%	weitere Nebenprodukte in Masse%	Y <sub>2-EH</sub> in Masse%	X <sub><i>n</i>-Butanal</sub> in Masse%
0	88,5	3,8	5,5	0,5	1,6	0,0	3,8	11,5
0,25	79,6	9,5	6,4	1,3	3,3	0,0	9,5	20,4
0,5	61,7	24,0	4,9	3,4	4,6	1,4	24,0	38,3
1	37,7	45,2	2,8	6,4	6,0	1,9	45,2	62,3
2	19,3	60,9	1,1	8,7	6,1	3,9	60,9	80,7
4	9,1	70,1	0,0	10,0	5,7	5,1	70,1	90,9
7	5,0	73,7	0,0	10,5	5,5	5,3	73,7	95,0

**Tabelle 8.5.** Reproduzierbarkeit in der Aldolkondensation von *n*-Butanal. (Versuch 2)

t in h	<i>n</i> -Butanal in Masse%	2-EH in Masse%	2-E3HH in Masse%	H2O in Masse%	Tish. in Masse%	weitere Nebenprodukte in Masse%	Y <sub>2-EH</sub> in Masse%	X <sub><i>n</i>-Butanal</sub> in Masse%
0	90,2	3,3	5,0	0,5	1,0	0,0	3,3	9,8
0,25	78,5	10,8	5,8	1,5	3,3	0,0	10,8	21,5
0,5	64,4	22,8	4,5	3,3	4,4	0,6	22,8	35,6
1	40,0	43,9	2,4	6,3	5,7	1,7	43,9	60,0
2	22,3	59,5	1,1	8,5	6,1	2,4	59,5	77,7
4	11,2	69,0	0,0	9,9	6,0	3,9	69,0	88,8
7	6,3	73,2	0,0	10,5	5,8	4,2	73,2	93,7

**Tabelle 8.6.** Reproduzierbarkeit in der Aldolkondensation von *n*-Butanal. (Versuch 3)

t in h	<i>n</i> -Butanal in Masse%	2-EH in Masse%	2-E3HH in Masse%	H2O in Masse%	Tish. in Masse%	weitere Nebenprodukte in Masse%	Y <sub>2-EH</sub> in Masse%	X <sub><i>n</i>-Butanal</sub> in Masse%
0	91,5	3,1	4,1	0,4	0,9	0,0	3,1	8,5
0,25	78,1	11,0	6,0	1,6	3,3	0,0	11,0	21,9
0,5	59,9	26,5	4,3	3,8	4,9	0,7	26,5	40,1
1	38,3	45,8	2,3	6,5	5,5	1,6	45,8	61,7
2	18,6	62,7	0,9	9,0	6,1	2,7	62,7	81,4
4	10,2	70,1	0,0	10,0	6,1	3,6	70,1	89,8
7	6,0	73,8	0,0	10,5	5,9	3,8	73,8	94,0

### Abschnitt 4.2.1: Umesterung in Gegenwart von Mischoxiden

Messergebnisse zu Abbildung 4.50:

**Tabelle 8.7:** Umesterung in Gegenwart von CHT-CO3-3.0 (Mg/Al = 2,9).

t in h	Ester in mol%	Glycerin in mol%	TG in mol%	MG in mol%	DG in mol%	Y <sub>Octansäuremethylester</sub> in mol%	X <sub>TG</sub> in mol%
0,25	4,9	0,0	90,7	0,0	4,4	2,4	4,6
0,5	7,5	0,0	85,9	0,3	6,3	3,8	7,1
1	13,6	0,0	77,3	0,5	8,6	6,3	10,5
2	21,8	0,0	64,9	1,5	11,8	10,6	17,0
4	33,1	0,9	49,4	3,3	13,3	17,1	26,2
6	38,5	1,8	40,8	5,0	13,9	21,9	33,7
7,5	41,6	1,7	38,2	4,7	13,8	23,3	34,6
24	62,9	5,9	14,8	6,8	9,6	44,3	60,0

Messergebnisse zu Abbildung 4.51:

**Tabelle 8.8:** Umesterung in Gegenwart von CHT-CO3-1.0 (Mg/Al = 1,0).

t in h	Ester in mol%	Glycerin in mol%	TG in mol%	MG in mol%	DG in mol%	Y <sub>Octansäuremethylester</sub> in mol%	X <sub>TG</sub> in mol%
4	16,3	0,0	71,8	0,9	11,1	8,2	14,3
6	20,3	0,0	65,5	1,4	12,9	10,5	17,9
7,5	23,3	0,0	61,0	1,8	13,8	12,2	20,4
24	38,7	1,5	39,0	4,9	15,8	23,1	36,3

**Tabelle 8.9:** Umesterung in Gegenwart von CHT-CO3-1.5 (Mg/Al = 1,5).

t in h	Ester in mol%	Glycerin in mol%	TG in mol%	MG in mol%	DG in mol%	Y <sub>Octansäuremethylester</sub> in mol%	X <sub>TG</sub> in mol%
4	14,8	0,4	71,9	1,2	11,7	8,2	15,6
6	19,9	0,5	64,1	2,0	13,6	11,1	20,0
7,5	21,7	0,5	60,7	2,5	14,6	12,4	22,4
24	36,0	1,0	39,2	6,1	17,7	23,0	38,8

**Tabelle 8.10:** Umesterung in Gegenwart von CHT-CO3-2.0 (Mg/Al = 2,0).

t in h	Ester in mol%	Glycerin in mol%	TG in mol%	MG in mol%	DG in mol%	Y <sub>Octansäuremethylester</sub> in mol%	X <sub>TG</sub> in mol%
4	31,3	0,9	46,0	5,8	16,0	19,2	33,1
6	38,4	1,4	37,9	7,0	15,2	23,8	38,4
7,5	41,4	2,0	33,4	8,0	15,2	26,7	43,0
24	57,0	6,2	14,9	10,5	11,4	43,8	65,3

**Tabelle 8.11:** Umesterung in Gegenwart von CHT-CO3-2.5 (Mg/Al = 2,3).

t in h	Ester in mol%	Glycerin in mol%	TG in mol%	MG in mol%	DG in mol%	Y <sub>Octansäuremethylester</sub> in mol%	X <sub>TG</sub> in mol%
4	29,1	0,8	51,3	4,0	14,8	16,5	27,7
6	33,4	1,2	44,5	5,3	15,5	20,0	33,1
7,5	35,0	1,7	41,4	6,0	15,9	21,7	36,3
24	50,2	4,8	22,5	8,9	13,6	35,5	54,9

**Tabelle 8.12:** Umesterung in Gegenwart von CHT-CO3-2.5 (Mg/Al = 3,2).

t in h	Ester in mol%	Glycerin in mol%	TG in mol%	MG in mol%	DG in mol%	Y <sub>Octansäuremethylester</sub> in mol%	X <sub>TG</sub> in mol%
4	29,8	1,0	49,7	4,2	15,3	17,3	29,2
6	34,3	0,9	44,9	4,6	15,3	19,7	31,7
7,5	37,7	1,7	40,1	5,3	15,2	22,5	35,7
24	57,6	5,7	16,9	8,2	11,6	41,7	60,2

**Tabelle 8.13:** Umesterung in Gegenwart von CHT-CO3-4.0 (Mg/Al = 3,7).

t in h	Ester in mol%	Glycerin in mol%	TG in mol%	MG in mol%	DG in mol%	Y <sub>Octansäuremethylester</sub> in mol%	X <sub>TG</sub> in mol%
4	28,4	1,1	52,0	4,1	14,5	16,2	27,3
6	35,6	1,5	46,2	3,1	13,7	18,7	28,3
7,5	36,5	2,1	40,3	6,0	15,1	22,3	36,5
24	54,7	6,5	18,4	8,7	11,8	39,8	59,4

Die Messergebnisse in Gegenwart von CHT-CO3-3.0 (Mg/Al = 2,9) zeigt Tabelle 8.7.

Die Messergebnisse zu Abbildung 4.52 ergeben sich durch Division der Ausbeuten aus Tabelle 8.7 bis Tabelle 8.13 durch die in Tabelle 4.1 angegebenen Oberflächen und Porenvolumina.

Messergebnisse zu Abbildung 4.53:

**Tabelle 8.14:** Umesterung in Gegenwart von CHT-Citrat (Mg/Al = 2,9).

t in h	Ester in mol%	Glycerin in mol%	TG in mol%	MG in mol%	DG in mol%	Y <sub>Octansäuremethylester</sub> in mol%	X <sub>TG</sub> in mol%
0,25	6,7	0,0	87,2	0,2	5,9	3,4	6,6
0,5	12,1	0,0	78,6	0,6	8,8	6,0	10,6
1	20,8	0,2	65,2	1,8	12,1	10,6	17,8
2	28,4	0,4	53,1	3,5	14,6	15,6	25,8
4	38,1	1,3	39,7	5,6	15,3	22,6	35,8
6	42,6	2,0	31,2	7,7	16,5	28,2	45,6
7,5	48,2	2,8	27,3	7,8	13,9	31,4	47,3

**Tabelle 8.15:** Umesterung in Gegenwart von CHT-Oxalat (Mg/Al = 3,2).

t in h	Ester in mol%	Glycerin in mol%	TG in mol%	MG in mol%	DG in mol%	Y <sub>Octansäuremethylester</sub> in mol%	X <sub>TG</sub> in mol%
0,25	6,9	0,0	85,8	0,4	6,9	3,8	7,9
0,5	11,8	0,0	78,5	0,9	8,8	6,0	11,0
1	19,7	0,3	66,0	2,0	12,0	10,3	17,8
2	25,5	0,5	56,9	3,3	13,7	14,0	23,7
4	38,9	1,6	38,6	6,1	14,8	23,3	36,8
6	44,5	2,5	32,2	7,0	13,8	27,6	42,0
7,5	46,4	3,0	29,2	7,5	13,9	29,8	45,5

**Tabelle 8.16:** Umesterung in Gegenwart von CHT-Octandicarboxylat (Mg/Al = 3,0).

t in h	Ester in mol%	Glycerin in mol%	TG in mol%	MG in mol%	DG in mol%	Y <sub>Octansäuremethylester</sub> in mol%	X <sub>TG</sub> in mol%
0,25	0,9	0,0	96,4	0,2	2,5	0,7	2,7
0,5	1,9	0,0	94,6	0,2	3,3	1,3	3,6
1	3,7	0,0	91,6	0,3	4,4	2,1	4,8
2	7,2	0,0	85,7	0,5	6,6	3,9	7,6
4	13,1	0,1	74,6	1,3	10,9	7,3	14,2
6	17,7	0,2	68,1	2,0	12,1	9,6	17,3
7,5	19,4	0,2	64,8	2,4	13,1	10,8	19,5

**Tabelle 8.17:** Umesterung in Gegenwart von CHT-Terephthalat (Mg/Al = 2,9).

t in h	Ester in mol%	Glycerin in mol%	TG in mol%	MG in mol%	DG in mol%	Y <sub>Octansäuremethylester</sub> in mol%	X <sub>TG</sub> in mol%
0,25	0,4	0,0	98,0	0,0	1,6	0,3	1,6
0,5	0,7	0,0	97,3	0,0	1,9	0,5	2,0
1	1,4	0,0	96,2	0,0	2,4	0,9	2,5
2	2,9	0,0	93,5	0,1	3,4	1,7	3,6
4	7,3	0,0	85,8	0,4	6,5	3,8	7,4
6	13,9	0,2	75,7	1,1	9,2	6,9	12,1
7,5	17,7	0,3	69,3	1,8	11,0	9,1	15,8

Messergebnisse zu Abbildung 4.54:

Die Messergebnisse zu den Mischoxiden (CHT) ohne Übergangsmetalle zeigen Tabelle 8.8, Tabelle 8.10, Tabelle 8.7 und Tabelle 8.13.

**Tabelle 8.18:** Umesterung in Gegenwart von chromhaltigen Mischoxiden (CHT-Cr) nach 24 h Reaktionszeit.

Mg/M <sup>3+</sup>	Ester in mol%	Glycerin in mol%	TG in mol%	MG in mol%	DG in mol%	Y <sub>Octansäuremethylester</sub> in mol%	X <sub>TG</sub> in mol%
1,1	27,0	0,7	51,4	3,8	17,1	16,4	29,6
1,9	41,3	2,1	32,2	7,4	17,1	27,5	45,2
2,8	48,4	3,8	23,6	8,8	15,2	34,3	54,1
3,7	47,0	3,5	26,1	8,2	15,2	32,3	50,6

**Tabelle 8.19:** Umesterung in Gegenwart von eisenhaltigen Mischoxiden (CHT-Fe) nach 24 h Reaktionszeit.

Mg/M <sup>3+</sup>	Ester in mol%	Glycerin in mol%	TG in mol%	MG in mol%	DG in mol%	Y <sub>Octansäuremethylester</sub> in mol%	X <sub>TG</sub> in mol%
1,0	27,3	0,6	53,0	3,2	15,9	15,8	27,2
1,9	45,3	3,4	27,3	8,5	15,6	31,2	50,1
2,8	49,9	4,6	23,2	8,5	13,8	34,9	53,8
3,7	39,9	2,2	35,3	6,0	16,7	25,5	41,3

Messergebnisse zu Abbildung 4.55:

Die Messergebnisse zu Abbildung 4.55 ergeben sich durch Division der Ausbeuten aus Tabelle 8.7, Tabelle 8.8, Tabelle 8.10, Tabelle 8.13, Tabelle 8.18 und Tabelle 8.19 durch die in Tabelle 4.1 und Tabelle 4.4 angegebenen Porenvolumina.

Messergebnisse zu Abbildung 4.56:

**Tabelle 8.20:** Umesterung in Gegenwart von CHT-CO3-3.0-10%La-C2.

t in h	Ester in mol%	Glycerin in mol%	TG in mol%	MG in mol%	DG in mol%	Y <sub>Octansäuremethylester</sub> in mol%	X <sub>TG</sub> in mol%
0,25	30,3	0,8	47,7	5,6	15,6	18,3	31,6
0,5	39,2	1,8	35,2	7,9	15,9	25,5	42,1
1	50,0	4,4	21,4	10,9	13,4	36,4	57,3
2	58,9	7,8	11,4	11,9	10,0	48,0	72,2
4	66,6	12,6	4,5	10,9	5,4	60,4	86,6
6	68,4	15,5	2,7	9,8	3,7	64,3	91,6
7,5	69,9	16,6	1,9	8,8	2,9	66,8	93,8

**Tabelle 8.21:** Umesterung in Gegenwart von CHT-CO3-2.0-10%La.

t in h	Ester in mol%	Glycerin in mol%	TG in mol%	MG in mol%	DG in mol%	Y <sub>Octansäuremethylester</sub> in mol%	X <sub>TG</sub> in mol%
0,25	29,6	0,6	49,9	4,7	15,2	17,2	29,2
0,5	34,6	1,1	40,8	7,0	16,5	22,0	37,6
1	50,9	3,5	20,8	10,9	14,0	37,1	57,7
2	56,1	6,6	13,8	12,2	11,3	44,6	68,5
4	63,9	10,9	6,3	11,8	7,0	56,3	82,6
6	68,5	13,9	3,3	10,0	4,3	63,5	89,6
7,5	69,5	15,2	2,4	9,4	3,5	65,5	92,0

**Tabelle 8.22:** Umesterung in Gegenwart von CHT-CO3-3.0-20%La.

t in h	Ester in mol%	Glycerin in mol%	TG in mol%	MG in mol%	DG in mol%	Y <sub>Octansäuremethylester</sub> in mol%	X <sub>TG</sub> in mol%
0,25	12,8	0,5	74,7	1,3	10,7	7,2	14,3
0,5	23,1	0,7	58,3	3,6	14,3	13,4	24,2
1	33,0	1,4	42,8	6,6	16,3	20,9	36,2
2	45,0	3,3	26,5	10,0	15,3	31,7	51,9
4	56,3	6,6	13,4	12,2	11,4	45,0	69,3
6	62,0	10,0	7,6	12,2	8,2	53,7	80,0
7,5	64,9	12,2	5,1	11,5	6,3	58,4	85,4

**Tabelle 8.23:** Umesterung in Gegenwart von CHT-CO3-3.0-10%La.

t in h	Ester in mol%	Glycerin in mol%	TG in mol%	MG in mol%	DG in mol%	Y <sub>Octansäuremethylester</sub> in mol%	X <sub>TG</sub> in mol%
0,25	11,2	0,0	79,0	1,0	8,8	5,9	11,0
0,5	20,2	0,0	64,6	2,5	12,7	10,9	19,0
1	28,1	0,7	51,6	4,7	14,8	16,4	28,2
2	38,0	1,9	36,7	7,7	15,7	24,5	40,9
4	52,0	4,0	22,3	8,6	13,1	35,8	53,5
6	56,5	6,2	15,4	10,6	11,3	43,1	64,6
7,5	59,8	7,1	12,3	10,7	10,1	47,3	69,3

**Tabelle 8.24:** Umesterung in Gegenwart von CHT-CO3-4.0-10%La.

t in h	Ester in mol%	Glycerin in mol%	TG in mol%	MG in mol%	DG in mol%	Y <sub>Octansäuremethylester</sub> in mol%	X <sub>TG</sub> in mol%
0,25	4,8	0,0	89,9	0,3	4,9	2,6	5,5
0,5	10,1	0,0	82,0	0,6	7,3	4,9	8,8
1	13,6	0,0	74,8	1,4	10,3	7,3	13,5
2	22,3	0,7	60,0	3,2	13,8	12,7	22,8
4	32,5	1,7	44,8	5,6	15,4	19,8	33,7
6	43,4	3,5	31,4	7,4	14,2	28,1	44,5
7,5	45,1	3,9	28,4	8,1	14,5	30,4	48,2

Die Ergebnisse der Umesterung in Gegenwart des CHT-CO3-3.0 zeigt Tabelle 8.7.

**Tabelle 8.25:** Umesterung in Gegenwart von CHT-CIT-3.0-10%La.

t in h	Ester in mol%	Glycerin in mol%	TG in mol%	MG in mol%	DG in mol%	Y <sub>Octansäuremethylester</sub> in mol%	X <sub>TG</sub> in mol%
0,25	10,0	2,8	84,2	0,0	3,0	4,1	6,4
0,5	5,1	0,0	89,3	0,0	5,6	2,8	5,9
1	8,8	0,3	81,8	0,6	8,5	5,0	10,3
2	14,4	0,3	71,5	1,4	12,4	8,3	16,5
4	24,4	0,6	57,1	3,0	14,9	13,9	24,5
6	28,0	0,9	50,4	4,1	16,5	16,9	30,0
7,5	32,5	1,2	44,8	5,0	16,6	19,8	33,7

Messergebnisse zu Abbildung 4.57:

**Tabelle 8.26:** Umesterung in Gegenwart von CHT-CO3-2.0-10%Y.

t in h	Ester in mol%	Glycerin in mol%	TG in mol%	MG in mol%	DG in mol%	Y <sub>Octansäuremethylester</sub> in mol%	X <sub>TG</sub> in mol%
0,25	1,7	0,0	94,8	0,0	3,5	1,2	3,5
0,5	3,5	0,0	91,6	0,0	4,9	2,1	5,1
1	6,3	0,0	86,2	0,4	7,1	3,7	8,0
2	10,6	0,0	78,3	1,1	10,1	6,1	12,4
4	18,8	0,3	65,1	2,4	13,5	10,7	19,9
6	23,2	0,5	57,6	3,4	15,2	13,7	24,9
7,5	26,7	0,7	52,5	4,2	16,0	16,0	28,4
24	47,0	3,7	25,0	8,7	15,6	33,1	52,8

**Tabelle 8.27:** Umesterung in Gegenwart von CHT-CO3-3.0-10%Y.

t in h	Ester in mol%	Glycerin in mol%	TG in mol%	MG in mol%	DG in mol%	Y <sub>Octansäuremethylester</sub> in mol%	X <sub>TG</sub> in mol%
0,25	2,8	0,6	92,0	0,0	4,7	1,9	5,4
0,5	5,5	0,5	86,9	0,5	6,5	3,4	8,0
1	10,3	0,6	78,4	1,0	9,7	6,0	12,6
2	17,4	0,7	66,5	2,1	13,4	10,1	19,5
4	26,8	1,1	51,8	4,2	16,2	16,2	29,2
6	34,3	1,7	41,5	6,0	16,5	21,6	36,8
7,5	36,4	2,1	38,6	4,7	18,2	23,3	39,4
24	64,4	9,3	8,1	9,9	8,3	54,2	77,3

Die Ergebnisse der Umesterung in Gegenwart des CHT-CO3-3.0 zeigt Tabelle 8.7.

**Tabelle 8.28:** Umesterung in Gegenwart von CHT-CO3-4.0-10%Y.

t in h	Ester in mol%	Glycerin in mol%	TG in mol%	MG in mol%	DG in mol%	Y <sub>Octansäuremethylester</sub> in mol%	X <sub>TG</sub> in mol%
0,25	2,0	0,0	94,5	0,0	3,4	1,3	3,5
0,5	3,6	0,0	91,2	0,3	4,9	2,2	5,4
1	6,1	0,0	86,8	0,4	6,7	3,5	7,5
2	11,6	0,0	77,1	1,2	10,1	6,5	12,8
4	16,4	0,0	70,2	2,4	11,1	8,8	16,1
6	26,1	1,0	53,4	4,3	15,3	15,5	27,7
7,5	30,8	1,4	47,6	5,1	15,1	18,4	31,3
24	51,8	3,4	23,5	8,4	12,9	34,7	51,1

**Tabelle 8.29:** Umesterung in Gegenwart von CHT-CO3-2.0-10%Er.

t in h	Ester in mol%	Glycerin in mol%	TG in mol%	MG in mol%	DG in mol%	Y <sub>Octansäuremethylester</sub> in mol%	X <sub>TG</sub> in mol%
0,25	5,7	0,0	87,6	0,3	6,4	3,3	7,1
0,5	11,2	0,0	79,2	0,7	9,0	5,8	10,9
1	16,7	0,0	69,3	1,8	12,2	9,1	16,8
2	25,8	0,5	55,9	3,5	14,3	14,4	24,6
4	35,5	1,3	42,2	5,6	15,4	21,2	34,5
6	40,3	2,3	35,1	6,9	15,4	25,6	41,1
7,5	43,0	2,9	31,0	7,8	15,3	28,4	45,6
24	60,9	8,5	10,8	10,0	9,7	49,4	72,3

**Tabelle 8.30:** Umesterung in Gegenwart von CHT-CO3-3.0-10%Er.

t in h	Ester in mol%	Glycerin in mol%	TG in mol%	MG in mol%	DG in mol%	Y <sub>Octansäuremethylester</sub> in mol%	X <sub>TG</sub> in mol%
0,25	1,5	0,0	95,6	0,0	3,0	1,0	3,0
0,5	2,3	0,0	93,8	0,3	3,6	1,5	3,9
1	4,8	0,0	88,9	0,5	5,8	2,9	6,6
2	10,1	0,0	80,7	0,9	8,3	5,4	10,3
4	16,6	0,5	68,6	2,2	12,0	9,4	17,7
6	22,7	0,7	59,5	3,4	13,7	12,9	23,1
7,5	27,4	1,1	52,9	4,2	14,3	15,8	27,1
24	51,7	6,1	21,8	8,0	12,4	36,2	54,7

**Tabelle 8.31:** Umesterung in Gegenwart von CHT-CO3-4.0-10%Er.

t in h	Ester in mol%	Glycerin in mol%	TG in mol%	MG in mol%	DG in mol%	Y <sub>Octansäuremethylester</sub> in mol%	X <sub>TG</sub> in mol%
0,25	2,3	0,7	92,8	0,0	4,2	1,6	5,0
0,5	4,4	0,6	89,1	0,0	5,8	2,7	6,8
1	8,4	0,7	81,0	0,8	9,1	5,1	11,6
2	15,3	0,9	69,2	1,8	12,8	9,1	18,3
4	26,0	1,3	52,6	4,0	16,1	15,9	28,9
6	32,6	1,8	42,7	5,9	17,0	20,9	36,6
7,5	37,2	2,7	36,3	6,9	16,9	24,7	42,3

Messergebnisse zu Abbildung 4.58:

Die Messergebnisse zu Abbildung 4.58 ergeben sich durch Division der Ausbeuten aus Tabelle 8.26 bis Tabelle 8.31 durch die in Tabelle 4.10 bzw. durch Division der Ausbeuten aus Tabelle 8.7 durch die in Tabelle 4.1 angegebenen Porenvolumina.

#### Abschnitt 4.2.2: Umesterung in Gegenwart basischer K-LSX Zeolithe

Messergebnisse zu Abbildung 4.59:

**Tabelle 8.32:** Umesterung von TG mit Methanol in Gegenwart von K-LSX.

t in min	Ester in mol%	Glycerin in mol%	TG in mol%	MG in mol%	DG in mol%	Y <sub>Octansäuremethylester</sub> in mol%	X <sub>TG</sub> in mol%
5	38,6	2,1	35,9	8,4	15,0	25,0	41,6
10	56,0	6,6	14,5	12,0	10,8	43,9	67,1
15	61,5	10,1	8,4	12,3	7,8	52,5	78,3
30	70,2	17,3	1,6	8,5	2,4	67,5	94,5
45	71,8	21,2	0,4	5,9	0,8	71,0	98,6
60	72,7	22,4	0,1	4,3	0,4	72,5	99,5
100	73,6	22,6	0,0	3,5	0,3	73,6	100,0
120	74,3	22,0	0,0	3,6	0,1	74,3	100,0
240	74,0	22,1	0,0	3,6	0,3	74,0	100,0

**Tabelle 8.33:** Erzielte Ausbeuten bei der Umesterung von TG mit Methanol in Gegenwart von K-LSX.

t in min	Y <sub>Glycerin</sub> in mol%	Y <sub>MG</sub> in mol%	Y <sub>DG</sub> in mol%	Y <sub>Octansäuremethylester</sub> in mol%	X <sub>TG</sub> in mol%
60	22,4	4,3	0,3	72,5	99,5

**Tabelle 8.34:** Umesterung von TG mit Ethanol in Gegenwart von K-LSX.

t in min	Ester in mol%	Glycerin in mol%	TG in mol%	MG in mol%	DG in mol%	Y <sub>Octansäureethylester</sub> in mol%	X <sub>TG</sub> in mol%
5	13,7	0,0	75,1	1,4	9,8	7,1	12,9
10	28,0	0,0	54,0	4,1	13,9	15,2	25,0
15	39,6	1,3	36,2	7,6	15,2	24,8	40,0
30	51,4	4,0	18,3	11,8	14,4	39,2	62,2
60	63,7	9,3	4,6	14,2	8,2	58,2	87,2
120	70,9	16,4	0,4	10,4	2,0	70,2	98,7
180	71,7	20,6	0,1	6,9	0,7	71,5	99,7
240	72,1	21,8	0,0	5,6	0,5	72,1	100,0

Messergebnisse zu Abbildung 4.60:

**Tabelle 8.35:** Umesterung von TG mit Ethanol in Gegenwart von K-LSX im Autoklaven bei T = 80 °C.

t in min	Ester in mol%	Glycerin in mol%	TG in mol%	MG in mol%	DG in mol%	Y <sub>Octansäureethylester</sub> in mol%	X <sub>TG</sub> in mol%
14	44,0	4,0	28,3	8,2	15,3	30,3	49,4
24	67,1	9,9	4,2	12,4	6,5	61,1	87,4
34	70,7	14,0	1,2	10,8	3,3	68,7	95,9
44	72,0	16,7	0,4	9,1	1,8	71,2	98,6
59	72,8	18,3	0,2	7,6	1,1	72,3	99,1

**Tabelle 8.36:** Umesterung von TG mit Ethanol in Gegenwart von K-LSX im Autoklaven bei T = 100 °C.

t in min	Ester in mol%	Glycerin in mol%	TG in mol%	MG in mol%	DG in mol%	Y <sub>Octansäureethylester</sub> in mol%	X <sub>TG</sub> in mol%
13	51,2	2,8	20,7	10,2	15,1	37,2	57,6
16	60,7	5,6	10,2	12,3	11,2	50,1	74,1
26	69,5	13,2	2,2	10,9	4,2	66,0	92,9
36	72,3	17,0	0,5	8,5	1,7	71,4	98,3
46	73,5	19,0	0,1	6,6	0,8	73,3	99,6
61	73,8	19,8	0,0	5,8	0,5	73,8	100,0

**Tabelle 8.37:** Umesterung von TG mit Ethanol in Gegenwart von K-LSX im Autoklaven bei T = 150 °C.

t in min	Ester in mol%	Glycerin in mol%	TG in mol%	MG in mol%	DG in mol%	Y <sub>Octansäureethylester</sub> in mol%	X <sub>TG</sub> in mol%
26	72,4	18,1	0,2	8,0	1,2	72,0	99,1
36	72,9	19,2	0,1	7,0	0,8	72,7	99,6
46	73,3	19,6	0,1	6,4	0,7	73,1	99,7
56	73,4	20,0	0,0	6,0	0,6	73,4	100,0

Die Messergebnisse zum Versuch im Rührkolben bei 78 °C zeigt Tabelle 8.34.

Messergebnisse zu Abbildung 4.61:

**Tabelle 8.38:** Zusammensetzung des Reaktionsgemisches bei der Umesterung von TG mit Methanol in Gegenwart von K-LSX im Rieselbettreaktor.

t in min	Ester in mol%	Glycerin in mol%	TG in mol%	MG in mol%	DG in mol%	Zugabe-Rate des TG in cm <sup>3</sup> /min
10	72,0	20,3	0,5	6,0	1,2	0,6
20	71,8	21,5	0,5	5,1	1,2	0,5
30	71,4	22,4	0,9	4,0	1,3	0,5
40	69,5	24,3	1,3	3,7	1,2	0,7
50	72,5	24,8	0,0	2,7	0,0	0,5
60	72,0	24,3	0,1	3,4	0,2	0,6
70	72,4	24,0	0,0	3,6	0,1	0,6
80	69,2	19,9	1,7	6,7	2,5	1,2
90	68,6	18,5	1,9	7,9	3,1	1,4

**Tabelle 8.39:** Ausbeute-Zeit-Verhalten bei der Umesterung von TG mit Methanol in Gegenwart von K-LSX im Rieselbettreaktor.

t in min	Y <sub>Glycerin</sub> in mol%	Y <sub>MG</sub> in mol%	Y <sub>DG</sub> in mol%	Y <sub>Octansäuremethylester</sub> in mol%	X <sub>TG</sub> in mol%
10	20,1	5,9	1,2	71,0	98,2
20	21,2	5,0	1,1	70,9	98,2
30	21,9	3,9	1,3	69,8	96,9
40	23,5	3,6	1,2	67,5	95,8
50	24,8	2,7	0,0	72,5	100,0
60	24,3	3,4	0,2	71,9	99,8
70	24,0	3,5	0,1	72,4	100,0
80	19,2	6,4	2,4	66,6	94,6
90	17,7	7,5	3,0	65,7	93,9

### Abschnitt 4.3.1 und 4.3.2: Aldolkondensation in Gegenwart von Mischoxiden

Messergebnisse zu Abbildung 4.63:

**Tabelle 8.40.** Einfluss der Reaktionstemperatur. 1 h in Gegenwart der Mischoxid-Mischung CHT-CO3-2.85.

T in °C	n-Butanal in Masse%	2-EH in Masse%	2-E3HH in Masse%	H2O in Masse%	Tish. in Masse%	weitere Nebenprodukte in Masse%	Y <sub>2-EH</sub> in Masse%	X <sub>n-Butanal</sub> in Masse%
100	89,8	4,7	3,9	0,7	0,9	0,0	4,7	10,2
125	73,7	13,6	6,4	1,9	3,9	0,5	13,6	26,3
150	36,4	47,5	2,3	6,8	5,4	1,6	47,6	63,6
175	21,0	61,5	0,4	8,8	4,9	3,4	61,5	79,0
200	8,2	73,0	0,0	10,4	3,5	4,9	73,0	91,8

**Tabelle 8.41.** Einfluss der Reaktionstemperatur. 2 h in Gegenwart der Mischoxid-Mischung CHT-CO3-2.85.

T in °C	n-Butanal in Masse%	2-EH in Masse%	2-E3HH in Masse%	H2O in Masse%	Tish. in Masse%	weitere Nebenprodukte in Masse%	Y <sub>2-EH</sub> in Masse%	X <sub>n-Butanal</sub> in Masse%
100	76,9	10,4	7,6	1,5	3,0	0,5	10,4	23,1
125	29,6	51,8	2,7	7,4	5,8	2,7	51,8	70,4
150	19,8	62,5	0,8	8,9	5,7	2,3	62,5	80,2
175	10,7	70,5	0,0	10,1	4,7	4,1	70,5	89,3
200	4,5	76,2	0,0	10,9	2,9	5,5	76,2	95,5

Messergebnisse zu Abbildung 4.64:

**Tabelle 8.42.** Zusammensetzung der Reaktionsmischung in Gegenwart des CHT-CO3-3.0.

t in h	n-Butanal in Masse%	2-EH in Masse%	2-E3HH in Masse%	H2O in Masse%	Tish. in Masse%	weitere Nebenprodukte in Masse%	Nebenprodukte gesamt in Masse%
0	79,0	8,1	8,6	1,2	3,0	0,2	3,2
0,25	57,6	24,8	7,6	3,5	4,9	1,6	6,5
0,5	32,4	46,3	4,7	6,6	5,9	4,1	9,9
1	14,9	63,0	1,9	9,0	5,7	5,5	11,2
2	6,7	70,6	0,7	10,1	5,6	6,3	11,9
4	3,4	74,2	0,3	10,6	5,1	6,4	11,5
7	3,0	74,7	0,0	10,7	4,7	7,0	11,7

**Tabelle 8.43.** Anteil der Nebenprodukte nach 4 h Reaktionszeit in Gegenwart des CHT-CO3-3.0.

Komponente	Anteil in Masse%	Komponente	Anteil in Masse%
Tishchenko-Trimer	5,1	2-Ethylhexenol	0,6
Butansäureanhydrid	3,0	Butanol	0,5
Aldol-Trimer	1,3	Dibutylfuran	0,2
2-Ethyl-1,3-hexandiol	0,7	unbekannt	0,2

Messergebnisse zu Abbildung 4.65:

**Tabelle 8.44.** Einfluss des molaren Mg/Al-Verhältnisses auf die katalytische Aktivität der CHT nach 1 h Reaktionszeit.

Mg/Al	n-Butanal in Masse%	2-EH in Masse%	2-E3HH in Masse%	H2O in Masse%	Tish. in Masse%	weitere Nebenprodukte in Masse%	Y <sub>2-EH</sub> in Masse%	X <sub>n-Butanal</sub> in Masse%
1,0	45,0	35,5	4,0	5,1	7,8	2,6	35,5	55,0
1,5	35,7	44,8	3,0	6,4	7,0	3,2	44,8	64,3
2,0	21,6	56,5	2,0	8,1	6,8	5,1	56,5	78,4
2,3	20,0	58,8	1,5	8,4	6,1	5,2	58,8	80,0
2,9	14,9	63,0	1,9	9,0	5,7	5,5	63,0	85,1
3,7	16,0	63,4	1,4	9,1	5,4	4,8	63,4	84,0

**Tabelle 8.45.** Einfluss des molaren Mg/Al-Verhältnisses auf die katalytische Aktivität der Mg/Al nach 2 h Reaktionszeit.

Mg/Al	<i>n</i> -Butanal in Masse%	2-EH in Masse%	2-E3HH in Masse%	H <sub>2</sub> O in Masse%	Tish. in Masse%	weitere Nebenprodukte in Masse%	Y <sub>2-EH</sub> in Masse%	X <sub><i>n</i>-Butanal</sub> in Masse%
1,0	29,5	49,2	2,2	7,0	8,9	3,3	49,2	70,5
1,5	20,8	57,9	1,4	8,3	7,5	4,1	57,9	79,2
2,0	14,2	63,3	1,1	9,0	6,7	5,6	63,3	85,8
2,3	10,5	67,3	0,4	9,6	6,1	6,2	67,3	89,5
2,9	6,7	70,6	0,7	10,1	5,6	6,3	70,6	93,3
3,7	7,6	71,4	0,2	10,2	5,2	5,4	71,4	92,4

Messergebnisse zu Abbildung 4.66:

**Tabelle 8.46.** Katalytische Aktivität einer mechanischen Mischung aus MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Mg/Al = 2,9).

t in h	<i>n</i> -Butanal in Masse%	2-EH in Masse%	2-E3HH in Masse%	H <sub>2</sub> O in Masse%	Tish. in Masse%	weitere Nebenprod. in Masse%	Y <sub>2-EH</sub> in Masse%	S <sub>2-EH</sub> in Masse%	X <sub><i>n</i>-Butanal</sub> in Masse%
0	95,4	1,1	2,0	0,2	0,3	1,0	1,1	23,4	4,6
0,25	91,5	2,6	3,7	0,4	1,9	0,0	2,6	30,3	8,5
0,5	84,1	5,5	5,5	0,8	4,2	0,0	5,5	34,7	15,9
1	49,8	32,6	3,5	4,7	8,8	0,6	32,6	65,0	50,2
2	24,9	51,9	1,6	7,4	12,2	2,0	51,9	69,1	75,1
4	15,4	60,3	0,0	8,6	12,5	3,3	60,3	71,2	84,6
7	12,6	62,3	0,0	8,9	12,5	3,7	62,3	71,3	87,4

**Tabelle 8.47.** Katalytische Aktivität von CHT-CO3-3.0 (Mg/Al = 2,9).

t in h	Y <sub>2-EH</sub> in Masse%	S <sub>2-EH</sub> in Masse%	X <sub><i>n</i>-Butanal</sub> in Masse%
0	8,1	38,4	21,0
0,25	24,8	58,5	42,4
0,5	46,3	68,6	67,6
1	63,0	74,0	85,1
2	70,6	75,7	93,3
4	74,2	76,8	96,6
7	74,7	76,9	97,0

Die Zusammensetzung in Abhängigkeit der Reaktionszeit zeigt Tabelle 8.42.

Messergebnisse zu Abbildung 4.67:

**Tabelle 8.48.** Aldolkondensation in Gegenwart der frischen Mischoxidmischung CHT-CO3-2.75.

t in h	<i>n</i> -Butanal in Masse%	2-EH in Masse%	2-E3HH in Masse%	H2O in Masse%	Tish. in Masse%	weitere Nebenprodukte in Masse%	Y <sub>2-EH</sub> in Masse%	X <sub><i>n</i>-Butanal</sub> in Masse%
0	88,5	3,8	5,5	0,5	1,6	0,0	3,8	11,5
0,25	79,6	9,5	6,4	1,3	3,3	0,0	9,5	20,4
0,5	61,7	24,0	4,9	3,4	4,6	1,4	24,0	38,3
1	37,7	45,2	2,8	6,4	6,0	1,9	45,2	62,3
2	19,3	60,9	1,1	8,7	6,1	3,9	60,9	80,7
4	9,1	70,1	0,0	10,0	5,7	5,1	70,1	90,9
7	5,0	73,7	0,0	10,5	5,5	5,3	73,7	95,0

**Tabelle 8.49.** Aldolkondensation in Gegenwart des gebrauchten und mit *n*-Pentan gewaschenen CHT-CO3-2.75.

t in h	<i>n</i> -Butanal in Masse%	2-EH in Masse%	2-E3HH in Masse%	H2O in Masse%	Tish. in Masse%	weitere Nebenprodukte in Masse%	Y <sub>2-EH</sub> in Masse%	X <sub><i>n</i>-Butanal</sub> in Masse%
0	89,4	7,2	2,1	1,0	0,2	0,0	7,2	10,6
0,25	60,5	26,9	5,1	3,8	2,7	1,1	26,9	39,5
0,5	52,7	35,1	3,5	5,0	3,1	0,5	35,1	47,3
1	35,7	49,0	2,3	7,0	4,4	1,6	49,0	64,3
2	21,9	61,2	1,1	8,7	5,3	1,8	61,2	78,1
4	12,6	71,1	0,6	10,2	3,6	1,9	71,1	87,4
7	4,8	73,9	0,0	10,5	4,7	6,1	73,9	95,2

**Tabelle 8.50.** Aldolkondensation in Gegenwart des gebrauchten und rekalkinierten CHT-CO3-2.75.

t in h	<i>n</i> -Butanal in Masse%	2-EH in Masse%	2-E3HH in Masse%	H2O in Masse%	Tish. in Masse%	weitere Nebenprodukte in Masse%	Y <sub>2-EH</sub> in Masse%	X <sub><i>n</i>-Butanal</sub> in Masse%
0	89,4	3,8	4,8	0,5	1,4	0,0	3,80	10,6
0,25	75,8	12,5	5,7	1,8	3,8	0,4	12,5	24,2
0,5	58,3	27,1	4,5	3,9	5,0	1,2	27,1	41,7
1	37,9	45,2	2,6	6,5	5,9	2,0	45,2	62,1
2	17,6	62,7	0,8	9,0	6,0	3,9	62,7	82,4
4	8,5	71,2	0,0	10,2	5,7	4,5	71,2	91,5
7	4,9	74,0	0,0	10,6	5,5	5,0	74,0	95,1

Messergebnisse zu Abbildung 4.68:

**Tabelle 8.51.** Aldolkondensation in Gegenwart der Mischoxid-Mischung CHT-CO3-2.85 bei 100 °C.

t in h	n-Butanal in Masse%	2-EH in Masse%	2-E3HH in Masse%	H2O in Masse%	Tish. in Masse%	weitere Nebenprodukte in Masse%	Y <sub>2-EH</sub> in Masse%	X <sub>n-Butanal</sub> in Masse%
0	98,6	0,3	1,0	0,0	0,0	0,0	0,3	1,4
0,25	95,6	1,8	1,9	0,3	0,4	0,0	1,8	4,4
0,5	93,3	3,1	2,6	0,4	0,6	0,0	3,1	6,7
1	89,8	4,7	3,9	0,7	0,9	0,0	4,7	10,2
2	76,9	10,4	7,6	1,5	3,0	0,5	10,4	23,1
4	33,9	45,2	6,5	6,5	6,2	1,8	45,2	66,1
7	9,4	68,6	1,9	9,8	6,3	4,0	68,6	90,6

**Tabelle 8.52.** Aldolkondensation in Gegenwart der Mischoxid-Mischung CHT-CO3-2.85 bei 125 °C.

t in h	n-Butanal in Masse%	2-EH in Masse%	2-E3HH in Masse%	H2O in Masse%	Tish. in Masse%	weitere Nebenprodukte in Masse%	Y <sub>2-EH</sub> in Masse%	X <sub>n-Butanal</sub> in Masse%
0	98,3	0,7	0,9	0,1	0,0	0,0	0,7	1,7
0,25	94,5	2,3	2,4	0,3	0,5	0,0	2,3	5,5
0,5	85,8	5,8	5,6	0,8	1,9	0,0	5,8	14,2
1	73,7	13,6	6,4	1,9	3,9	0,5	13,6	26,3
2	29,6	51,8	2,7	7,4	5,8	2,7	51,8	70,4
4	10,2	68,0	1,0	9,7	6,6	4,5	68,0	89,8
7	5,7	72,2	0,1	10,3	6,3	5,4	72,2	94,3

**Tabelle 8.53.** Aldolkondensation in Gegenwart der Mischoxid-Mischung CHT-CO3-2.85 bei 150 °C.

t in h	n-Butanal in Masse%	2-EH in Masse%	2-E3HH in Masse%	H2O in Masse%	Tish. in Masse%	weitere Nebenprodukte in Masse%	Y <sub>2-EH</sub> in Masse%	X <sub>n-Butanal</sub> in Masse%
0	92,6	2,6	3,5	0,4	0,9	0,0	2,6	7,4
0,25	77,0	12,2	5,7	1,7	3,4	0,0	12,2	23,0
0,5	62,8	24,5	4,4	3,5	4,2	0,6	24,5	37,2
1	36,4	47,5	2,3	6,8	5,4	1,6	47,5	63,6
2	19,8	62,5	0,8	8,9	5,7	2,3	62,5	80,2
4	10,9	69,8	0,0	10,0	5,9	3,4	69,8	89,1
7	6,6	73,5	0,0	10,5	5,7	3,6	73,5	93,4

Messergebnisse zu Abbildung 4.70:

Messergebnisse in Gegenwart von CHT-CO3-2.85 siehe Tabelle 8.53.

**Tabelle 8.54.** Aldolkondensation in Gegenwart des rehydratisierten Hydrotalcits HTRH-CO3-2.85.

t in h	n-Butanal in Masse%	2-EH in Masse%	2-E3HH in Masse%	H2O in Masse%	Tish. in Masse%	weitere Nebenprodukte in Masse%	Y <sub>2-EH</sub> in Masse%	X <sub>n-Butanal</sub> in Masse%
0	91,8	5,2	2,3	0,7	0,0	0,0	5,2	8,2
0,25	66,6	23,2	3,8	3,3	2,1	0,9	23,2	33,4
0,5	51,7	34,3	3,4	4,9	2,7	3,0	34,3	48,3
1	40,9	45,5	2,1	6,5	3,2	1,9	45,5	59,1
2	33,1	52,0	1,0	7,4	3,0	3,5	52,0	66,9
4	17,3	65,5	0,5	9,4	3,8	3,5	65,5	82,7
7	12,5	69,4	0,3	9,9	4,0	3,9	69,4	87,5

**Tabelle 8.55.** Aldolkondensation in Gegenwart des Hydrotalcits HT-CO3-2.85.

t in h	n-Butanal in Masse%	2-EH in Masse%	2-E3HH in Masse%	H2O in Masse%	Tish. in Masse%	weitere Nebenprodukte in Masse%	Y <sub>2-EH</sub> in Masse%	X <sub>n-Butanal</sub> in Masse%
0	97,6	0,7	1,6	0,1	0,0	0,0	0,7	2,4
0,25	92,5	3,1	3,0	0,4	1,0	0,0	3,1	7,5
0,5	81,1	7,4	6,8	1,1	3,6	0,1	7,4	18,9
1	75,6	12,2	4,3	1,7	6,2	0,0	12,2	24,4
2	62,7	21,1	3,1	3,0	10,0	0,0	21,1	37,3
4	54,0	26,7	2,9	3,8	12,6	0,0	26,7	46,0
7	42,1	36,0	1,6	5,1	15,2	0,0	36,0	57,9

Messergebnisse zu Abbildung 4.71:

Die Messergebnisse ergeben sich durch Division der Werte in Tabelle 8.53 bis Tabelle 8.55 durch die Oberflächen und Porenvolumina in Tabelle 4.2.

Messergebnisse zu Abbildung 4.72:

**Tabelle 8. 56.** Produktselektivitäten bei der Aldolkondensation nach 2 h Reaktionszeit.

	S <sub>2-EH</sub> in Masse%	S <sub>2-E3HH</sub> in Masse%	S <sub>Tish.</sub> in Masse%	S <sub>Wasser</sub> in Masse%	S <sub>sonstige Nebenprodukte</sub> in Masse%
HT-CO3-3.0-2.85	56,7	8,2	27,0	8,1	0
CHT-CO3-2.85	78,0	1,0	7,1	11,1	2,8
HTRH-CO3-2.85	77,7	1,4	4,5	11,1	5,3

Messergebnisse zu Abbildung 4.73:

Die Ausbeuten der CHT ohne Übergangsmetalle zeigt Tabelle 8.44.

**Tabelle 8.57.** Einfluss des molaren  $Mg/M^{3+}$ -Verhältnisses auf die katalytische Aktivität der CHT-Fe nach 1 h Reaktionszeit.

$Mg/M^{3+}$	<i>n</i> -Butanal in Masse%	2-EH in Masse%	2-E3HH in Masse%	H <sub>2</sub> O in Masse%	Tish. in Masse%	weitere Nebenprodukte in Masse%	Y <sub>2-EH</sub> in Masse%	X <sub><i>n</i>-Butanal</sub> in Masse%
1,0	67,6	19,1	4,2	2,7	5,3	1,2	19,1	32,4
1,9	44,2	39,1	3,2	5,6	6,1	1,8	39,1	55,8
2,8	32,4	51,0	2,0	7,3	5,6	1,8	51,0	67,6
3,7	44,4	38,5	3,4	5,5	6,9	1,3	38,5	55,6

**Tabelle 8.58.** Einfluss des molaren  $Mg/M^{3+}$ -Verhältnisses auf die katalytische Aktivität der CHT-Cr nach 1 h Reaktionszeit.

$Mg/M^{3+}$	<i>n</i> -Butanal in Masse%	2-EH in Masse%	2-E3HH in Masse%	H <sub>2</sub> O in Masse%	Tish. in Masse%	weitere Nebenprodukte in Masse%	Y <sub>2-EH</sub> in Masse%	X <sub><i>n</i>-Butanal</sub> in Masse%
1,1	64,4	21,2	4,1	3,0	6,0	1,3	21,2	35,6
1,9	44,1	37,2	4,2	5,3	6,5	2,7	37,2	55,9
2,8	54,6	30,0	3,8	4,3	5,8	1,4	30,0	45,4
3,7	45,4	36,0	4,3	5,1	8,0	1,2	36,0	54,6

Messergebnisse zu Abbildung 4.74:

**Tabelle 8.59.** Aldolkondensation in Gegenwart des CHT-CO3-4.0.

t in h	<i>n</i> -Butanal in Masse%	2-EH in Masse%	2-E3HH in Masse%	H <sub>2</sub> O in Masse%	Tish. in Masse%	weitere Nebenprodukte in Masse%	Y <sub>2-EH</sub> in Masse%	X <sub><i>n</i>-Butanal</sub> in Masse%
0	84,5	4,5	7,9	0,6	2,4	0,0	4,5	15,5
0,25	55,6	28,9	5,4	4,1	3,9	2,1	28,9	44,4
0,5	27,9	52,7	3,1	7,5	5,1	3,8	52,7	72,1
1	16,0	63,4	1,4	9,1	5,4	4,8	63,4	84,0
2	7,6	71,4	0,2	10,2	5,2	5,4	71,4	92,4

**Tabelle 8.60.** Aldolkondensation in Gegenwart des CHT-CO3-4.0-10%La.

t in h	<i>n</i> -Butanal in Masse%	2-EH in Masse%	2-E3HH in Masse%	H <sub>2</sub> O in Masse%	Tish. in Masse%	weitere Nebenprodukte in Masse%	Y <sub>2-EH</sub> in Masse%	X <sub><i>n</i>-Butanal</sub> in Masse%
0	52,7	31,9	2,0	4,6	4,9	3,9	31,9	47,3
0,25	28,2	51,9	0,8	7,4	6,1	5,7	51,9	71,8
0,5	22,3	55,7	0,7	8,0	7,4	5,9	55,7	77,7
1	20,5	57,4	0,3	8,2	6,8	6,8	57,4	79,5
2	11,8	64,1	0,2	9,2	7,6	7,1	64,1	88,2

**Tabelle 8.61.** Aldolkondensation in Gegenwart des CHT-CO3-4.0-10%Er.

t in h	n-Butanal in Masse%	2-EH in Masse%	2-E3HH in Masse%	H2O in Masse%	Tish. in Masse%	weitere Nebenprodukte in Masse%	Y <sub>2-EH</sub> in Masse%	X <sub>n-Butanal</sub> in Masse%
0	78,4	14,8	0,1	2,1	3,4	1,2	14,8	21,6
0,25	33,4	48,1	0,0	6,9	6,2	5,5	48,1	66,6
0,5	22,1	56,4	0,0	8,1	7,4	6,0	56,4	77,9
1	15,9	61,8	0,0	8,8	7,3	6,2	61,8	84,1
2	11,3	65,2	0,0	9,3	7,5	6,8	65,2	88,7

**Tabelle 8.62.** Aldolkondensation in Gegenwart des CHT-CO3-4.0-10%Y.

t in h	n-Butanal in Masse%	2-EH in Masse%	2-E3HH in Masse%	H2O in Masse%	Tish. in Masse%	weitere Nebenprodukte in Masse%	Y <sub>2-EH</sub> in Masse%	X <sub>n-Butanal</sub> in Masse%
0	86,5	8,3	0,3	1,2	3,0	0,7	8,3	13,5
0,25	43,3	38,5	1,5	5,5	6,6	4,6	38,5	56,7
0,5	27,9	51,9	0,2	7,4	7,1	5,5	51,9	72,1
1	19,3	58,5	0,0	8,4	7,7	6,1	58,5	80,7
2	12,7	64,6	0,0	9,2	7,1	6,3	64,6	87,3

Messergebnisse zu Abbildung 4.75:

**Tabelle 8.63.** Aldolkondensation in Gegenwart des CHT-CO3-2.0.

t in h	n-Butanal in Masse%	2-EH in Masse%	2-E3HH in Masse%	H2O in Masse%	Tish. in Masse%	weitere Nebenprodukte in Masse%	Y <sub>2-EH</sub> in Masse%	X <sub>n-Butanal</sub> in Masse%
0,5	34,1	45,3	3,7	6,5	6,5	3,9	45,3	65,9
1	21,6	56,5	2,0	8,1	6,8	5,1	56,5	78,4
2	14,2	63,3	1,1	9,0	6,7	5,6	63,3	85,8

Die angegebenen Werte in Masse% entsprechen den Ausbeuten in Masse%.

Die Ergebnisse der Aldolkondensation in Gegenwart des CHT-CO3-3.0 und CHT-CO3-4.0 zeigt Tabelle 8.42, Tabelle 8.47 und Tabelle 8.59.

**Tabelle 8.64.** Aldolkondensation in Gegenwart des CHT-CO3-2.0-10%La.

t in h	n-Butanal in Masse%	2-EH in Masse%	2-E3HH in Masse%	H2O in Masse%	Tish. in Masse%	weitere Nebenprodukte in Masse%	Y <sub>2-EH</sub> in Masse%	X <sub>n-Butanal</sub> in Masse%
0,5	60,0	26,3	1,0	3,7	7,1	1,9	26,3	40,0
1	35,0	43,1	2,0	6,1	9,9	3,9	43,1	65,0
2	22,6	53,4	1,0	7,6	10,3	5,1	53,4	77,4

**Tabelle 8.65.** Aldolkondensation in Gegenwart des CHT-CO3-3.0-10%La-C2.

t in h	n-Butanal in Masse%	2-EH in Masse%	2-E3HH in Masse%	H2O in Masse%	Tish. in Masse%	weitere Nebenprodukte in Masse%	Y <sub>2-EH</sub> in Masse%	X <sub>n-Butanal</sub> in Masse%
0,5	44,0	39,4	2,8	5,6	6,0	2,2	39,4	56,0
1	20,9	58,0	1,0	8,3	7,5	4,3	58,0	79,1
2	12,7	65,4	0,4	9,3	7,4	4,9	65,4	87,3

Die Ergebnisse in Gegenwart des CHT-CO3-4.0-10%La zeigt Tabelle 8.60.

**Tabelle 8.66.** Aldolkondensation in Gegenwart des CHT-CO3-2.0-10%Y.

t in h	n-Butanal in Masse%	2-EH in Masse%	2-E3HH in Masse%	H2O in Masse%	Tish. in Masse%	weitere Nebenprodukte in Masse%	Y <sub>2-EH</sub> in Masse%	X <sub>n-Butanal</sub> in Masse%
0,5	30,5	44,7	1,8	6,4	11,2	5,4	44,7	69,5
1	22,4	50,8	1,4	7,2	11,6	6,6	50,8	77,6
2	11,8	58,8	0,3	8,4	13,8	6,9	58,8	88,2

**Tabelle 8.67.** Aldolkondensation in Gegenwart des CHT-CO3-3.0-10%Y.

t in h	n-Butanal in Masse%	2-EH in Masse%	2-E3HH in Masse%	H2O in Masse%	Tish. in Masse%	weitere Nebenprodukte in Masse%	Y <sub>2-EH</sub> in Masse%	X <sub>n-Butanal</sub> in Masse%
0,5	21,5	51,1	0,7	7,3	12,2	7,1	51,1	78,5
1	16,6	54,2	1,0	7,7	12,9	7,5	54,2	83,4
2	10,7	58,2	1,0	8,3	13,9	7,8	58,2	89,3

Die Ergebnisse in Gegenwart des CHT-CO3-4.0-10%Y zeigt Tabelle 8.62.

**Tabelle 8.68.** Aldolkondensation in Gegenwart des CHT-CO3-2.0-10%Er.

t in h	n-Butanal in Masse%	2-EH in Masse%	2-E3HH in Masse%	H2O in Masse%	Tish. in Masse%	weitere Nebenprodukte in Masse%	Y <sub>2-EH</sub> in Masse%	X <sub>n-Butanal</sub> in Masse%
0,5	21,8	48,1	1,1	6,9	13,3	8,9	48,1	78,2
1	18,2	50,9	0,8	7,3	13,4	9,4	50,9	81,8
2	14,2	56,4	0,0	8,1	11,2	10,1	56,4	85,8

**Tabelle 8.69.** Aldolkondensation in Gegenwart des CHT-CO3-3.0-10%Er.

t in h	n-Butanal in Masse%	2-EH in Masse%	2-E3HH in Masse%	H2O in Masse%	Tish. in Masse%	weitere Nebenprodukte in Masse%	Y <sub>2-EH</sub> in Masse%	X <sub>n-Butanal</sub> in Masse%
0,5	25,3	51,6	1,1	7,4	8,7	5,9	51,6	74,7
1	18,1	56,7	1,0	8,1	9,0	7,1	56,7	81,9
2	11,6	62,9	0,3	9,0	9,0	7,2	62,9	88,4

Die Ergebnisse in Gegenwart des CHT-CO3-4.0-10%Er zeigt Tabelle 8.61.

Messergebnisse zu Abbildung 4.76:

**Tabelle 8.70.** Aldolkondensation in Gegenwart des Hydrotalcits HT-CO3-3.0-20%Y.

t in h	<i>n</i> -Butanal in Masse%	2-EH in Masse%	2-E3HH in Masse%	H2O in Masse%	Tish. in Masse%	weitere Nebenprodukte in Masse%	Y <sub>2-EH</sub> in Masse%	X <sub><i>n</i>-Butanal</sub> in Masse%
0	93,1	1,9	3,6	0,3	1,1	0,0	1,9	6,9
0,25	80,8	8,3	4,8	1,2	4,8	0,1	8,3	19,2
0,5	66,2	14,7	6,0	2,1	10,4	0,6	14,7	33,8
1	48,3	24,6	3,9	3,5	17,6	2,0	24,6	51,7
2	38,5	33,8	2,0	4,8	18,3	2,6	33,8	61,5
4	21,9	44,5	0,2	6,4	22,4	4,6	44,5	78,1
7	15,8	54,0	0,0	7,7	18,2	4,3	54,0	84,2

Die Masse% des Tishchenko-Trimers entsprechen der Ausbeute an Tishchenko-Trimer in Masse%.

### Abschnitt 4.3.3: Aldolkondensation von *n*-Butanal in Gegenwart von basischen LSX-Zeolithen

Messergebnisse zu Abbildung 4.77:

**Tabelle 8.71.** Aldolkondensation in Gegenwart des K-LSX.

t in h	<i>n</i> -Butanal in Masse%	2-EH in Masse%	2-E3HH in Masse%	H2O in Masse%	Tish. in Masse%	weitere Nebenprodukte in Masse%	Y <sub>2-EH</sub> in Masse%	X <sub><i>n</i>-Butanal</sub> in Masse%
0,25	98,2	0,8	0,8	0,1	0,1	0,0	0,8	1,8
0,5	97,1	0,9	1,3	0,2	0,5	0,0	0,9	2,9
1	96,4	1,3	1,2	0,2	0,9	0,0	1,3	3,6
2	95,5	2,1	0,9	0,3	1,2	0,0	2,1	4,5

Die Ausbeuten der einzelnen Komponenten in Masse% entspricht den angegebenen Werten in Masse%.

**Tabelle 8.72.** Aldolkondensation ohne Katalysator.

t in h	<i>n</i> -Butanal in Masse%	2-EH in Masse%	2-E3HH in Masse%	H2O in Masse%	Tish. in Masse%	weitere Nebenprodukte in Masse%	Y <sub>2-EH</sub> in Masse%	X <sub><i>n</i>-Butanal</sub> in Masse%
0,25	97,1	0,4	1,3	0,1	0,0	1,1	0,4	2,9
0,5	96,5	0,4	1,6	0,1	0,3	1,1	0,4	3,5
1	94,4	1,0	2,1	0,2	1,3	1,0	1,0	5,6
2	87,8	2,4	3,3	0,4	5,0	1,1	2,4	12,2

## **ERKLÄRUNG**

Hiermit versichere ich, dass die von mir vorgelegte Dissertation selbständig verfasst, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit, einschließlich Tabellen und Abbildungen, die anderen Werken als Entlehnung entnommen worden sind, kenntlich gemacht wurden. Aus dieser Dissertation sind die auf den folgenden Seiten genannten Veröffentlichungen hervorgegangen. Die Dissertation hat weder zu Teilen noch als Ganzes einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen.

Oliver Meyer

Oldenburg, 02.05.2011

---

Aus der Dissertation sind folgende Publikationen und Beiträge hervorgegangen:

**Publikationen:**

- (1) O. Meyer, F. Roessner, R. A. Rakoczy, R. W. Fischer, „A new heterogeneous process catalyst for the biodiesel production“, *Proceedings of the DGMK conference – “Future Feedstocks for Fuels and Chemicals”* **2008**, 19-26.
- (2) O. Meyer, F. Roessner, R. A. Rakoczy, R. W. Fischer, „Impact of Organic Interlayer Anions in Hydrotalcite Precursor on the Catalytic Activity of Hydrotalcite-Derived Mixed Oxides“, *chemcatchem* **2010**, 2 (3), 314-321.
- (3) O. Meyer, P. Adryan, J. Riedel, F. Roessner, R. A. Rakoczy, R. W. Fischer, „Nachhaltiger Ansatz zur Biodieselproduktion unter Verwendung heterogener Katalysatoren“, *CIT* **2010**, 82, 1251-1255.

**Offenlegungsschriften des Deutschen Patent- und Markenamtes:**

F. Roessner, O. Meyer, R. A. Rakoczy, R. W. Fischer, „Verfahren zur Umesterung von Triglyceriden“, *Offenlegungsschrift DE 102008021665 A1* **2009**.

F. Roessner, O. Meyer, R. A. Rakoczy, R. W. Fischer, „Verfahren zur Umesterung von Triglyceriden“, *Österreichische Patentanmeldung AT 506769 A2* **2009**.

United States Patent Application Publication:

F. Roessner, O. Meyer, R. A. Rakoczy, R. W. Fischer, „Process for the transesterification of triglycerides“, *US 20090275773 A1* **2009**.

**Konferenzbeiträge:**

- (1) O. Meyer, F. Roessner, R. A. Rakoczy, R. W. Fischer, „A new heterogeneous process catalyst for the biodiesel production“, *DGMK-Konferenz – “Future Feedstocks for Fuels and Chemicals”*, Berlin **2008**.  
(Vortrag)
- (2) O. Meyer, F. Roessner, R. A. Rakoczy, R. W. Fischer, „Influence of interlayer-anions on the catalytic activity of hydrotalcite derived mixed oxides“, *42. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, Weimar **2009**.  
(Poster)
- (3) O. Meyer, F. Roessner, R. A. Rakoczy, R. W. Fischer, „A new heterogeneous zeolite based process catalyst for biodiesel production“, *GDCh-Wissenschaftsforum*, Frankfurt am Main **2009**.  
(Poster)
- (4) O. Meyer, P. Adryan, J. Riedel, F. Roessner, R. A. Rakoczy, R. W. Fischer, „An integrated approach for zero waste production of biodiesel applying heterogeneous catalysts; including conversion of the byproduct glycerol into a fuel constituent“, *Industrielle Nutzung nachwachsender Rohstoffe - Chemie, Biotechnologie, Verfahrenstechnik*, Frankfurt am Main **2010**.  
(Poster)

- 
- (5) O. Meyer, F. Roessner, R. A. Rakoczy, R. W. Fischer, „Basic zeolites as catalysts in the production of fatty acid alkyl esters (biodiesel)“, *22. Deutsche Zeolithtagung*, München **2010**.  
(Poster)
- (6) O. Meyer, M. Soorholtz, F. Roessner, R. A. Rakoczy, R. W. Fischer, „Focus Biodiesel: New tendencies in the development of heterogeneous process catalysts“, *43. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, Weimar **2010**.  
(Vortrag)
- (7) O. Meyer, M. Soorholtz, F. Roessner, R. A. Rakoczy, R. W. Fischer, „Heterogeneously catalyzed aldol condensation“, *43. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, Weimar **2010**.  
(Poster)
- (8) O. Meyer, F. Roessner, R. A. Rakoczy, R. W. Fischer, „Transesterification of triglycerides applying zeolitic heterogeneous catalysts“, *3<sup>rd</sup> Workshop on Fats and Oils as Renewable Feedstock for the Chemical Industry*, Emden **2010**.  
(Poster, Gewinner des Posterpreises)

## Curriculum Vitae

Oliver Meyer  
Diplom-Chemiker  
geboren am 09.05.1981 in 26122 Oldenburg

Buchtstr. 18  
D-26122 Oldenburg  
Telefon: +49 170 2055135  
E-Mail: oli.meyer@ewetel.net

### Familienstand:

ledig, keine Kinder

### Schulbildung

08/1988 - 06/1992	Hermann-Ehlers Grundschule, Oldenburg
08/1992 - 07/1994	Orientierungsstufe, Oldenburg
09/1994 - 06/2001	Altes Gymnasium Oldenburg
	Abitur mit einer Durchschnittsnote von 1,7

### Zivildienst

10/2001 - 07/2002	Zivildienst beim Deutschen Roten Kreuz im Kreisverband Oldenburg
-------------------	--

**Hochschulbildung**

- 10/2002 - 09/2004 Grundstudium der Diplom-Chemie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg mit der Vordiplomsnote „sehr gut“
- 10/2004 - 11/2007 Hauptstudium der Diplom-Chemie an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg mit Spezialisierung in Technischer Chemie (Katalysatorforschung, Reaktions- und Trenntechnik) und der Fächerkombination Anorganische, Organische, Physikalische und Technische Chemie
- 04/2007 - 10/2007 Diplomarbeit mit dem Titel „Einfluss von Syntheseparametern auf die katalytische Aktivität von basischen Katalysatoren“ in Kooperation mit der Süd-Chemie AG; davon 2 Monate in der Forschung und Entwicklung der Süd-Chemie AG in Heufeld
- Abschluss der Diplomarbeit mit der Note „sehr gut“
- 11/2007 Abschluss des Studiums mit dem Grad des Diplom-Chemikers und der Gesamtnote „sehr gut“

**Promotion**

- 11/2007 Promotion im Rahmen eines Kooperationsprojektes zwischen der Süd-Chemie AG und der Technischen Chemie 2 (Prof. Dr. F. Rößner, Katalysatorforschung) der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg zur Entwicklung heterogener basischer Katalysatoren für industrielle Anwendungen. Abschluss voraussichtlich 07/2011.
- 01/2009 - 12/2009 Stipendiat der Heinz Neumüller Stiftung zur Förderung von Doktoranden auf dem Gebiet der Wirtschafts- und Naturwissenschaften

**Berufserfahrung**

- 10/1998 - 04/2007 Samstagsvertretung im Bereich Verkauf bei der BMW Freese GmbH & Co. KG Oldenburg
- 08/2001 - 09/2001 Werkstudent in der Abteilung Controlling in der Hauptverwaltung der EWE AG in 26122 Oldenburg
- 08/2002 - 09/2002 Werkstudent in der Abteilung Controlling in der Hauptverwaltung der EWE AG in 26122 Oldenburg
- 02/2003 - 03/2003 Werkstudent in der Abteilung Controlling in der Hauptverwaltung der EWE AG in 26122 Oldenburg
- 08/2003 Werkstudent in der Abteilung Umwelttechnologie im Umweltlabor der EWE AG in 49661 Cloppenburg
- 05/2005 - 11/2005 Studentische Hilfskraft (Vorlesungsvorbereitung) im Bereich Physikalische Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
- 01/2006 - 06/2006 Studentische Hilfskraft (Patentrecherche) im Bereich der Technischen Chemie 2 der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
- 04/2007 - 06/2007 Praktikum im Rahmen der Diplomarbeit in der Forschung und Entwicklung der Süd-Chemie AG in 83052 Heufeld
- 11/2008 Teilnahme an dem 3-tägigen internationalen Workshop „Empower yourself - Refine your skills“ der Roland Berger Strategy Consultants
- seit 09/2010 Product Manager EMEA-Refinery bei der Süd-Chemie AG in München