



# 1 Einleitung

Basische Festkörperkatalysatoren sind derzeit Gegenstand weltweiter Forschung, da sie unter anderem die Umsetzung einer Reihe von nachwachsenden Rohstoffen in industrielle Wertprodukte katalysieren können und dadurch einen wichtigen Beitrag zur Erschließung neuer Rohstoffquellen sowie zur langfristigen Sicherung der chemischen Produktionsgrundlage leisten [1, 2]. Es sind bereits mehrere Publikationen [3–5] erschienen, in denen an organischen Beispielreaktionen (Gas- oder Flüssigphase) untersucht wurde, wie basische Festkörperkatalysatoren beschaffen sein müssen, um möglichst hohe Selektivitäten und Ausbeuten an Zielprodukt zu erreichen. Dabei wird deutlich, dass keineswegs immer der Katalysator mit den basischsten Zentren der effektivste ist, sondern dass vielmehr jede organische Reaktion eine individuelle Kombination aus Katalysatortextur und katalytisch aktiven Zentren bestimmter Stärke benötigt um optimal abzulaufen (siehe Abb. 1). Analoges kann auch für saure Festkörperkatalysatoren gesagt werden, bei denen eine zu hohe Säurestärke und ein zu beengtes oder anderweitig unpassendes Porensystem schnell zu unerwünschten Nebenreaktionen oder zur Deaktivierung der aktiven Zentren durch Verkokung führen können [5, 6].

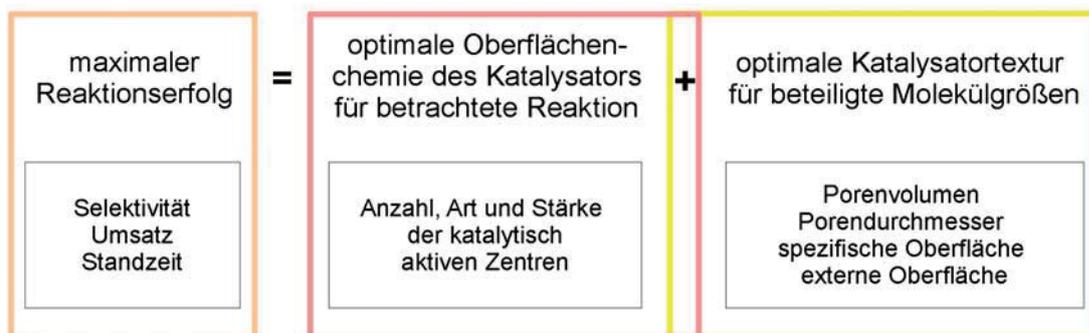


Abb. 1: Für die Performance von Festkörperkatalysatoren entscheidende Parameter

Eine aus Erdöl gewonnene Basischemikalie, bei der eine Herstellung aus nachwachsenden Rohstoffen möglich ist, ist p-Cymen [7]. Als alternatives Ausgangsmaterial für die p-Cymen-Synthese ist das im Öl von Zitruschalen, Nadelgehölzen (Terpentinöl) und einigen Gewürzpflanzen ent-

haltene Limonen geeignet. In einer Dehydroisomerisierungsreaktion wird Limonen zu p-Cymen umgesetzt. Für den Isomerisierungsschritt sind saure Katalysatorzentren notwendig, für den Dehydrierschritt können saure, basische oder edelmetallische Zentren genutzt werden, wobei es aus Kostengründen erstrebenswert ist, auf edelmetallhaltige Katalysatoren zu verzichten. Basische haben gegenüber sauren Katalysatoren den Vorteil einer geringeren Verkokung und unterdrückten Crackreaktivität. Daher sollten in der vorliegenden Arbeit basische Festkörperkatalysatoren, die auch säurekatalytisch wirksame Zentren aufweisen, zum Einsatz kommen. Schwerpunktmäßig sollten modifizierte Zeolithe und zu Mischoxiden kalzinierte Schichthydroxide (LDHs = layered double hydroxides) untersucht werden. Bei beiden Substanzgruppen handelt es sich um edelmetallfreie Materialien, die billig produziert werden können, ungiftig sind und aufgrund ihrer hohen thermischen Stabilität sehr gut für Gasphasenreaktionen (meist 350–500 °C Betriebstemperatur) geeignet sind. Zudem lassen sich ihre Textur- und Oberflächeneigenschaften durch die Synthesebedingungen und Nachbehandlungsschritte noch vielfältig modifizieren. Von beiden Katalysatorgruppen war bereits bekannt, dass sie in der Dehydroisomerisierung von Limonen sowie  $\alpha$ -Pinen zu p-Cymen einsetzbar sind [8–11]. Die höchsten Selektivitäten zu p-Cymen (bis zu 94 %) hatten sich bei Einsatz von Zn/Al-Mischoxiden und kaliumhaltigem Zeolith-X gezeigt [11], so dass das Hauptaugenmerk der vorliegenden Arbeit auf diesen beiden Katalysatormaterialien liegen sollte.

Systematische Untersuchungen zum Einfluss der Textureigenschaften (v. a. Anwesenheit zusätzlicher Transportporen) bei den Zeolithen sowie der Zusammensetzung der Mischoxidoberfläche auf die Stärke der basischen Zentren und die Katalysatoraktivität waren jedoch auch aufgrund des Mangels an entsprechenden Synthesemethoden nur in Ansätzen vorhanden. Dies war der Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit. Die durchzuführenden Untersuchungen zum Einfluss der Textur einerseits und der Oberflächenchemie andererseits auf die katalytische Performance erschienen als wichtiger Schritt zum besseren Verständnis heterogen katalysierter Reaktionen und waren angesichts der ökologischen Bedeutung der Umstellung homogener Flüssigphasenreaktionen auf heterogen katalysierbare Prozesse sowie für die Etablierung alternativer, nicht mehr erdölbasierter Chemikalienproduktionsrouten am Beispiel der Limonenumsetzung von grundlegendem Modellcharakter.



## 2 Literaturübersicht zu basischen Festkörperkatalysatoren

### 2.1 Genereller Überblick

Die Einteilung in saure oder basische Festkörperkatalysatoren erfolgt über die dominierenden Eigenschaften der aktiven Zentren des jeweiligen Materials gegenüber Reaktanden. Ein basischer Katalysator verhält sich in einer Reaktion wie eine Brønsted–Base (Protonenakzeptor) oder Lewis–Base (Elektronenpaardonator), ein saurer Katalysator fungiert als Brønsted–Säure (Protonendonator) oder Lewis–Säure (Elektronenpaarakzeptor), obwohl auf der Katalysatoroberfläche sowohl saure als auch basische Zentren zu finden sind [12].

Die Kenntnisse über saure Festkörperkatalysatoren sind deutlich fortgeschrittener als bei den basischen Festkörperkatalysatoren, was vor allem deren Einsatz in der petrochemischen Industrie zugeschrieben werden kann. So kamen basische Festkörperkatalysatoren bis zum Ende der 1990er Jahre in nur knapp 8 % aller industriellen, festkörperkatalysierten Reaktionen zum Einsatz [12].

Seit den 1990er Jahren sind die Forschungstätigkeiten nicht nur auf dem Feld der sauren sondern auch der basischen Festkörperkatalysatoren angestiegen, was unter anderem an der Zahl der wissenschaftlichen Veröffentlichungen zum Stichwort „solid base catalysts“ und „solid acid catalysts“ deutlich wird (siehe Abb. 2 (S. 7)). Dies liegt auch darin begründet, dass aufgrund des gestiegenen Energie- und Rohstoffbewusstseins der Bevölkerung das generelle Interesse an katalysierten Reaktionen gestiegen ist. Für basische Katalysatoren haben sich zudem neue Anwendungsfelder ergeben, was auch an der mittlerweile dringlichen Umstellung von erdölbasierten auf nachwachsende Rohstoffe liegt. Die meisten Publikationen zum Thema „solid base catalysts“ beschäftigen sich mit deren Nutzung zur Biodiesलगewinnung (Umesterung pflanzlicher Öle) und mit der basisch katalysierten Umsetzung von Dimethylcarbonat zu längerkettigen Kohlenwasserstoffen wie Alkenen, Ketonen, Aldehyden oder Carbonsäuren. Im Fall der festen Säure–Base–Katalysatoren kommt noch hinzu, dass in den vergangenen Jahren immer deutlicher geworden ist, dass feste Säuren oder Basen gegenüber den industriell überwiegend verwendeten flüssi-



gen Säuren oder Basen oft sowohl ökologische als auch ökonomische Vorteile bieten: Erstens ist die Abtrennung von Homogenkatalysatoren bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte relativ schwierig, oft nur extraktiv möglich und dadurch mit dem Anfall großer Mengen Waschwasser verbunden, das anschließend noch neutralisiert und entsorgt werden muss. Dadurch ist auch eine Wiederverwendung des Katalysators erheblich erschwert. Zweitens muss die Säure oder Base bei homogenen Flüssigphasenreaktionen zum Erreichen vertretbarer Reaktionsgeschwindigkeiten gewöhnlich in stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden, was neben einem zusätzlichen Kostenfaktor auch einen überhöhten Rohstoffverbrauch darstellt und zusätzliche Maßnahmen zur Abwasseraufbereitung und gegen Korrosion an den technischen Anlagen notwendig macht. Aktuelle Forschungsaktivitäten zielen daher auf Heterogenisierung solcher homogen katalysierten Flüssigphasenreaktionen [13–18].

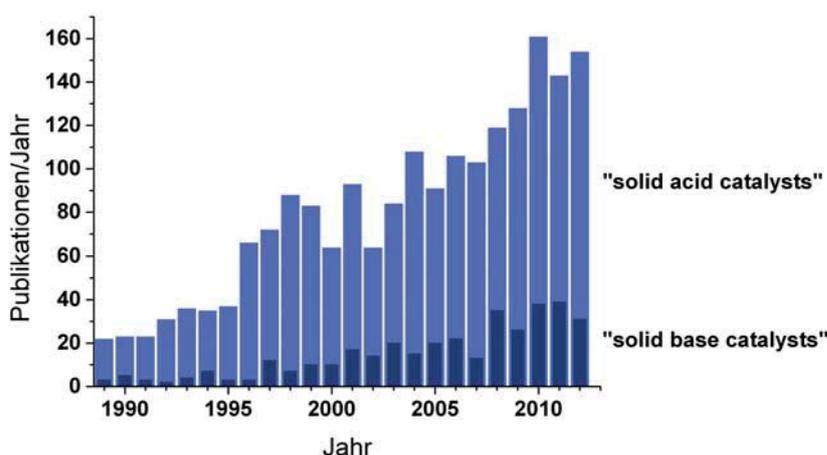


Abb. 2: Entwicklung basischer gegenüber sauren Festkörperkatalysatoren A: Anzahl wissenschaftlicher Veröffentlichungen zu den Suchbegriffen „solid base catalysts“ und „solid acid catalysts“ (Quelle: SciFinder, Januar 2013)

Als Festkörperkatalysatoren mit basischen Zentren sind verschiedenste Materialien bekannt. Die wichtigsten Gruppen sowie entsprechende Beispielmaterialien sind in Tab. 1 (S. 8) zusammengefasst [16, 17].

Als basische Zentren fungieren bei den Festkörperkatalysatoren meist Sauerstoff- oder Stickstoffatome (Lewis-Basen), während die benachbarten Metall- oder Wasserstoffatome die Träger der Azidität sind. Somit treten je nach Stärke der basischen Zentren in den Katalysatoren auch mehr oder weniger starke saure Zentren auf. Dieses gleichzeitige Vorhandensein von sauren und basischen Zentren ist typisch für feste Säure-Base-Katalysatoren [19]. Es ist von besonderem Vorteil, wenn der Reaktionsmechanismus die simultane Wechselwirkung des Reaktanden mit Säure- und Basezentrum erfordert, z. B. bei Hydrierungen [20] oder Dehydratisierungen. Wenn

die zu katalysierende Reaktion aus säure- und basekatalysierten Teilschritten besteht (z. B. Dehydroisomerisierungen [21], Aldolkondensationen [22]), kann sie bei Nutzung von festen Säure-Base-Katalysatoren als „Eintopfsynthese“ durchgeführt werden, während mit flüssigen Säuren und Basen gewöhnlich zwei Synthesestufen mit dazwischenliegender Abtrennung des ersten Katalysators nötig wären, um Neutralisationsreaktionen zu verhindern.

Tab. 1: Übersicht über die verschiedenen Klassen von basischen Festkörperkatalysatoren und entsprechende Beispiele

Katalysatorklasse	Beispiel	Literatur
Metalloxide	MgO, CaO	[5]
Mischoxide	kalzinierte LDHs, Spinelle SiO <sub>2</sub> -CaO, MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[23–25]
geträgerte Alkali-, Erdalkali- und Seltenerdmetalloxide	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> , MgO/SiO <sub>2</sub> , Cs-Oxide auf Zeolithen	[5, 26]
geträgerte Alkalimetallsalze	KF/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NaOH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , KNO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[27, 28]
Zeolithe	K/Rb/Cs-ausgetauschte Zeolithe X/Y/ETS-10	[26]
Metalloxynitride, Metallnitride	ALPON, nitridierte Zeolithe oder mesoporöse (Alumo)silikate	[29, 30]
geträgerte Amide und Imine	KNH <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; K, Y oder Eu aus ammoniakalischer Lösung auf Zeolithen	[31]
chemisch auf Trägern gebundene organische Basen	Aminopropyl- oder Alkylammoniumgruppen auf SiO <sub>2</sub> , MCM-41 oder SBA-15	[9, 32]
Anionentauscherharze	Amberlyst A26	[33]
Tonminerale	Sepiolith, Kalkstein, Hydrotalcite/LDHs	[34]
Phosphate	Hydroxyapatit, Metallphosphate	[35]
(geträgerte) Metallsulfide, -phosphide, -carbide, -fluoride	MoS	[36]

Zu den Reaktionstypen, die über basischen Festkörperkatalysatoren ablaufen, zählen [16]:

- Dehydrierungen
- Hydrierungen
- Wasserstoff-Transfer-Reaktionen zwischen Aldehyden/Ketonen und Alkoholen
- Umesterungen
- Kondensationen (z. B. Aldol-, Claisen-Schmidt- und Knoevenagel-Kondensation)



- Michael–Addition
- Additionen an Epoxide
- Tishchenko–Reaktion (Dimerisierung von Aldehyden zu Estern)
- Alkylierungen
- Oxyethylierungen, Cyanoethylierungen
- Isomerisierung von Alkenen und Alkinen

Busca [17] hat in einem Review von 2009 zusammengefasst, welche Reaktionen derzeit industriell unter Einsatz von basischen Katalysatoren durchgeführt werden. Zu diesen Reaktionen zählen Gasphasen–Aldolkondensationen [37], die beim Degussa–Prozess zur Herstellung von Acrolein durch Kondensation von Acetaldehyd und Formaldehyd [38, S. 285], bei der Erzeugung von 1,3–Butadien aus Ethanol [38, S. 106] sowie der 5–Tolyl–2–penten–Synthese aus ortho–Xylen und 1,3–Butadien [5, 12] ablaufen. Weiterhin existiert ein Prozess zur Herstellung von Biodiesel durch Umesterung von Triglyceriden mit Methanol über Zinkaluminat [39], der jedoch noch nicht industriell eingesetzt wurde [17]. Basische Festkörperkatalysatoren kommen auch im General–Electric–Prozess bei der Methylierung von Phenol mit Methanol über modifiziertem MgO zur Erzeugung von 2,6–Xylenol zum Einsatz [40]. Zudem wird MgO zur Anilinherstellung aus Phenol und Ammoniak genutzt [12]. Bei der Umsetzung von Synthesegas zu Methanol werden Cu–ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Katalysatoren eingesetzt [41].

Generell konnte Busca jedoch feststellen, dass die meisten industriellen Prozesse nach wie vor flüssige Basen (vor allem NaOH) nutzen. Er begründet diese Tatsache damit, dass sehr viele Prozesse der Erzeugung von Feinchemikalien dienen, bei denen der Einsatz von flüssigen Basen flexibler ist als der Einbau von Festbetten<sup>(1)</sup> und die Optimierung von Textur und Oberflächenchemie der Festkörperkatalysatoren für die häufig wechselnden Zielmoleküle. Auf diesem Gebiet ist also noch viel Entwicklungs- und Erneuerungspotential vorhanden.

## 2.2 Layered Double Hydroxides (LDHS)

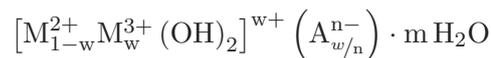
### 2.2.1 Struktur, Eigenschaften und Einsatzgebiete

Layered Double Hydroxides (LDHS) sind kristalline Schichtmaterialien, die wie das natürlich vorkommende Brucit (Mg(OH)<sub>2</sub>) aus Metallkationen enthaltenden Schichten aufgebaut sind, in denen die Metallkationen jeweils oktaedrisch von OH<sup>–</sup>–Ionen umgeben sind. Wie in Abb. 3 (Sei-

<sup>(1)</sup>Dies macht auch eine Umstellung der Betriebsweise von Batch in Durchfluss und eine Änderung des Katalysatorabtrennprozesses nötig.



te 11) dargestellt, sind die einzelnen Oktaeder über ihre Kanten miteinander verbunden, so dass jeweils 3 Oktaeder an einer „OH-Ecke“ zusammenlaufen. Dadurch wird letztlich jedem (zweiwertigen)  $Mg^{2+}$ -Oktaeder  $1/3$  der negativen Ladung jeder Hydroxidgruppe zuteil und die Brucit-Struktur nach außen hin neutral. Werden nun zweiwertige Kationen isomorph durch dreiwertige ersetzt, ergibt sich durch die  $M^{3+}(OH^-)_6$ -Oktaeder in den Kationenschichten eine positive Überschussladung. Diese zusätzliche Ladung wird durch Anionen ausgeglichen, die sich neben dem Kristallwasser in den Bereichen zwischen den Schichten einlagern. So besteht z. B. die kationische Schicht des ebenfalls natürlich vorkommenden Hydrotalcits aus  $Al^{3+}$ - und  $Mg^{2+}$ -Kationen, wobei Carbonat-Anionen die Ladungsneutralität herstellen ( $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ ). Aufgrund des ähnlichen Aufbaus werden LDHs auch als Hydrotalcit-ähnliche Materialien (Hydrotalcit-like compounds, HTlcs) bezeichnet, die kationischen Schichten auch als Brucit-ähnliche Schichten. LDHs setzen sich gemäß folgender Summenformel zusammen:



$M^{2+}$ bzw. $M^{3+}$	zwei- und dreiwertige Kationen
$A^{n-}$	ladungsausgleichendes Anion mit Ladung n
m	Menge an Wasser in den Schichtzwischenräumen
w	Molverhältnis zwischen dreiwertigen Kationen und Gesamtmenge an Kationen

Es sind vielfältige Kationenkombinationen möglich, wobei LDHs auch aus drei und mehr verschiedenen Kationenarten bestehen können [42], jedoch sollten die Radien der Kationen ähnlich sein und zwischen 0,65 und 0,8 nm liegen, um stabile Brucit-ähnliche Schichten ausbilden zu können [43]. Zudem hängt die Fähigkeit zur Ausbildung der LDH-Struktur auch vom Löslichkeitsprodukt der entsprechenden Kationen unter den Reaktionsbedingungen ab. Wenn das Löslichkeitsprodukt zu unterschiedlich ist, fällt nur eine der Kationenspezies in Form von Hydroxiden aus und es bildet sich entweder gar keine LDH-Struktur oder das vorgesehene  $M^{2+}/M^{3+}$ -Molverhältnis in der LDH-Struktur wird nicht erreicht. Der molare Anteil der dreiwertigen Kationen an der Gesamtzahl an Kationen (in der obigen Summenformel als „w“ bezeichnet) sollte im Bereich von 0,2 bis 0,33 liegen, was einem  $M^{2+}/M^{3+}$ -Molverhältnis von 2 bis 4 entspricht. Außerhalb dieser Grenzen kann es zur Bildung einer zusätzlichen Hydroxidphase des überschüssigen Metallsalzes kommen. Sehr umfangreiche Übersichten zu den verschiedenen LDH-Zusammensetzungen sowie zu Herstellung, Eigenschaften und Anwendungen sind in den Büchern von Cavani et al. [44] und Rives [43] zu finden. Mögliche Kationen und Anionen, die in der LDH-Struktur vorkommen können, sind auch in Abb. 3 aufgeführt.

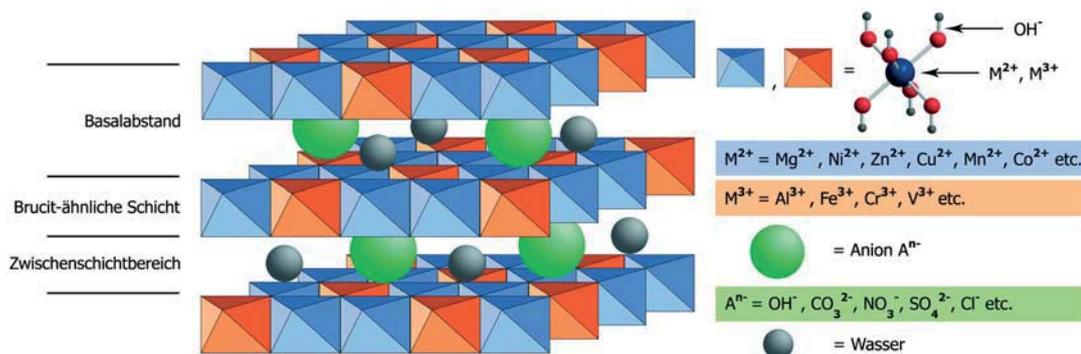
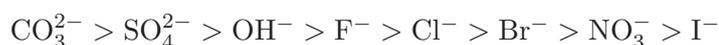


Abb. 3: Schematische Darstellung der LDH-Struktur (links) und der einzelnen Oktaedereinheiten (oben rechts) mit möglichen Metallkationen und Zwischenschicht-Anionen,  $M^{3+}$ -Oktaeder in orange [45], nach [46, 47]

In Abb. 4 (Seite 12) sind am Beispiel von Zn/Al-LDHs die für LDH-Proben aus verdünnten Syntheseansätzen typischen hexagonalen Plättchen dargestellt sowie deren schematischer Aufbau aus mehreren kationischen Schichten mit dazwischen liegenden Bereichen, in denen sich die ladungskompensierenden Anionen und Wasser befinden. Ein LDH-Plättchen ist etwa 75 nm dick und besteht somit aus etwa 100 kationischen Schichten [48]. Weiterhin ist anhand von transmissionselektronenmikroskopischen SAED-Bildern (electron mapping; Bilder (e) bis (g)) die extrem homogene Verteilung der Kationen und der Sauerstoffatome innerhalb der LDH-Schichten zu erkennen, welche ein Grund dafür ist, dass LDHs gern als Precursoren für die Herstellung von homogenen Mischoxiden („solid solutions“) genutzt werden, die wiederum in der heterogenen Katalyse zum Einsatz kommen.

Aufgrund ihrer positiven Schichtladung sind LDHs als Anionentauscher geeignet. Dies setzt allerdings voraus, dass Anionen im Zwischenschichtbereich vorhanden sind, die eine geringere Affinität zur LDH-Struktur haben als das einzutauschende Anion [49]. Nach Miyata [50] sinkt die Zwischenschichtaffinität der Anionen in folgender Reihenfolge:



Die obige Affinitätsreihenfolge wurde für Mg/Al-LDHs experimentell bestimmt, sollte jedoch auch auf LDHs übertragbar sein, die aus anderen Kationenkombinationen bestehen. Es ist zu erkennen, dass Carbonat-Anionen die höchste Affinität zum LDH-Zwischenschichtbereich besitzen. Dies ist auch ein Grund dafür, warum LDHs mit weniger affinen Zwischenschichtanionen (z. B. Chlorid oder Nitrat) gewöhnlich luftempfindlich sind, da sich in feuchter Umgebung das in der Luft enthaltene  $CO_2$  in Carbonat umwandeln und zum ungewollten Anionenaustausch führen kann. Zudem wurde am Beispiel von nitrathaltigen Mg/Al- und Ca/Al-LDHs festgestellt, dass