

Leibniz-Institut für Katalyse e. V. an der Universität Rostock

# Heterogene Goldkatalyse

Aerobe Oxidation von Fettsäurederivaten und  
theoretische Betrachtungen zur Bestimmung der  
spezifischen Goldoberfläche

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der

Universität Rostock

vorgelegt von

**Dipl. Chem. Alexander Janz**

aus Berlin

Rostock, Januar 2011

Gutachter: Prof. Dr. habil Axel Schulz, Universität Rostock  
Prof. Dr. habil Klaus-Dieter Vorlop, Johann Heinrich von  
Thünen-Institut

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Mai 2011

Für Nancy

## VORWORT

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2006 bis Januar 2011 am Leibniz-Institut für Katalyse e. V. an der Universität Rostock im Forschungsbereich von Dr. habil. A. Martin und unter der akademischen Leitung von Prof. Dr. habil. A. Schulz durchgeführt.

Ohne die kompetente und herzliche Unterstützung eines ganzen Teams, vieler kluger Köpfe und meiner Familie, denen ich im Folgenden danken möchte, wäre diese Arbeit in dieser Art nicht möglich gewesen.

Allen voran danke ich meinem Doktorvater *Dr. habil. Andreas Martin* für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, für die ausgezeichneten Arbeits- und Lernbedingungen, für das Forschungsthema, das er mir zur selbstständigen Bearbeitung überlassen hat und das Interesse am Gelingen dieser Arbeit. Im gleichen Maße fühle ich mich meiner Themenleiterin *Dr. Angela Köckeritz* zu herzlichem Dank verpflichtet. Über die gute und enge Zusammenarbeit hinaus war sie mir in vielen Fällen ein starker Rückhalt und eine wertvolle Ratgeberin. *Prof. Dr. Axel Schulz* möchte ich für die akademische Betreuung danken. Dem Leibniz-Institut für Katalyse e. V. danke ich für die großzügige finanzielle Unterstützung.

Ein besonderer Dank gilt „Senior“ *Dr. Michael Kant*, *Dr. Ralph Krähnert*, *Dr. Udo Armbruster*, *Dr. Sebastian Wohlrab*, *Dr. Jens Deutsch*, *Dr. Jörg Radnik*, *Dr. Matthias Schneider* und *Dr. Ursula Bentrup* für die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen und für die Möglichkeit von ihnen zu lernen. *Gisela Klinger*, *Jutta Kubias*, *Sylvia Ziemann* und *Regina Bienert* möchte ich für die tatkräftige Unterstützung beim Experimentieren und für die außerordentlich familiäre Arbeitsatmosphäre danken. Für die Durchführung der TEM-Analysen möchte ich ebenso dem *Center for Electron Nanoscopy* der *Technical University of Denmark* in Person von *Dr. Andy Burrow* danken, sowie dem *Fritz-Haber-Institut* der *Max-Planck-Gesellschaft*, und hier stellvertretend *Dr. Lide Yao*. Besonderen Dank möchte ich *Dr. Marga-Martina Pohl* für die unendlich langen Stunden am Elektronenmikroskop aussprechen.

*Anja Simula* und *Christine Domke* halfen mir bei zahlreichen Analysen am ICP-OES.

*Dr. Wolfgang Baumann* nahm für mich NMR-Spektren auf.

*Dr. Guido Walther* stellte mir eine Ausgangsverbindung zur Verfügung.

...Ihnen allen sei an dieser Stelle herzlich gedankt.



Einen ganz persönlichen Dank möchte ich all jenen Weggefährten aussprechen, die mich so warm in Adlershof und später in Rostock aufgenommen und begleitet haben: Die *Berliner Runde*: *N. Dropka*, *T. Cukic*, *M. Ausmeier*, *T. Krahl*, *M. Sebek*, *C. Berger-Karin*, *S. Hübner*; die *Rostocker Runde* allen voran *C. Torborg*, *F. Gärtner*, *T. Schulz* und *A. Boddien*; nicht zuletzt jedoch Marek Pawel Checinski.

Für die aufwendigen Arbeiten, die einem solchen Manuskript in den letzten Zügen innewohnen, möchte ich mich herzlich bei *Dr. Philipp Wacker*, *Dr. Ralph Kräbnert* und meiner lieben Nancy bedanken.

Meiner Partnerin Nancy gebührt der größte Dank. In den vergangenen 14 Jahren sind wir zusammen an den immer neuen Herausforderungen gewachsen. Sie ist die stärkste Säule in meinem Leben. Abschließend möchte ich meinen Eltern, *Renate* und *Werner Janz*, und Geschwistern, insbesondere meinem Bruder *Hendrik* sowie meinen Freunden *Uwe*, *Jens*, *Andreas*, *Jörg*, *Adrian* und *Philipp* für die moralische Unterstützung während meiner Promotionszeit sehr herzlich danken!

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1 Motivation und Aufgabenstellung</b> .....	1
1.1 Rohstoffwandel und Katalyse.....	1
1.2 Charakterisierung der Oberflächen von Edelmetall-Trägerkatalysatoren.....	4
1.3 Zielsetzung.....	5
<b>2 Stand der Wissenschaft</b> .....	6
2.1 Prinzipien der heterogenen Katalyse.....	6
2.2 Katalytische Oxidation von Fettsäurederivaten.....	8
2.2.1 Zusammensetzung pflanzlicher Fette und Öle.....	8
2.2.2 Erzeugung von Di- und Monocarbonsäuren aus Fettsäurederivaten .....	10
2.3 Verwendung von Gold in der heterogenen Katalyse.....	14
2.3.1 Gold-Trägerkatalysatoren .....	14
2.3.2 Oxidationskatalyse an Gold-Trägerkatalysatoren.....	17
2.4 Bestimmung der Oberflächen von Gold-Trägerkatalysatoren.....	19
2.5 Stand der Wissenschaft - Fazit.....	24
<b>3 Material und Methoden</b> .....	27
3.1 Materialien.....	27
3.1.1 Kommerzielle Ausgangsverbindungen.....	27
3.1.2 Herstellung von Ausgangsverbindungen .....	28
3.2 Präparation der Gold-Trägerkatalysatoren.....	30
3.2.1 Imprägnierung.....	30
3.2.2 Auffällungsmethoden .....	30
3.2.3 Ionenaustauschmethoden .....	31
3.3 Katalysatorcharakterisierung.....	34
3.4 Flüssigphasenchemisorption zur Oberflächenbestimmung.....	35
3.5 Katalytische Oxidation an Gold-Trägerkatalysatoren.....	37
3.5.1 Reaktoren .....	37
3.5.2 Katalysator-Screening anhand der Oxidation von Ethylenglykol .....	38
3.5.3 Katalytische Oxidation von Fettsäurederivaten.....	40

<b>4 Ergebnisse und Diskussion</b> .....	43
4.1 Goldpartikelgröße und Beladung der Goldkatalysatoren.....	43
4.2 Bestimmung der spezifischen Goldoberfläche.....	46
4.2.1 Theoretische Betrachtungen.....	47
4.2.2 Experimentelle Ermittlung der spezifischen Oberfläche und des Partikeldurchmessers an Gold-Trägerkatalysatoren .....	57
4.3 Katalytische Testung.....	62
4.4 Oxidative Spaltung von Fettsäurederivaten an Goldkatalysatoren.....	71
4.4.1 Optimierung der Reaktionsparameter .....	72
4.4.2 Anwendung der oxidativen Spaltung auf weitere Fettsäurederivate.....	79
<b>5 Schlussfolgerungen und Ausblick</b> .....	82
5.1 Gold-Oberflächenbestimmung.....	82
5.2 Oxidative Spaltung von Fettsäurederivaten.....	83
5.3 Ausblick.....	83
<b>6 Zusammenfassung</b> .....	85
<b>7 Abkürzungen und Symbole</b> .....	89
<b>8 Literaturverzeichnis</b> .....	93
<b>9 Anhang</b> .....	101
A: Thioladsorptionsmethode.....	101
B: Ethylenglykol-Oxidation – HPLC (Kap. 3.4) .....	102
<b>10 Veröffentlichungen</b> .....	104
<b>11 Erklärung</b> .....	106

## 1 MOTIVATION UND AUFGABENSTELLUNG

### 1.1 Rohstoffwandel und Katalyse

Die Endlichkeit fossiler Rohstoffe sowie die begrenzte Toleranz der Biosphäre gegenüber dem einsetzenden Klimawandel aufgrund der gestiegenen CO<sub>2</sub>-Emissionen sind gegenwärtig die größten Herausforderungen der gesamten internationalen Gemeinschaft.<sup>1</sup> Die daraus erwachsenden Zukunftsaufgaben können mittel- und langfristig nur durch den Einsatz erneuerbarer Energien sowie durch eine auf nachwachsenden Rohstoffen basierende chemische Industrie bewältigt werden. Für Volkswirtschaften mit einer auf Nachhaltigkeit ausgerichteten Stoffwirtschaft ergeben sich folgende Vorteile:<sup>2</sup>

- Beitrag zum Klimaschutz (und reduzierte Folgekosten),
- Unterstützung der (heimischen) Landwirtschaft,
- Wertschöpfung im eigenen Land,
- Schaffung dezentraler Arbeitsplätze,
- Verringerung der Abhängigkeit von Erdöl,
- nachhaltiger Verbrauch von Ressourcen.

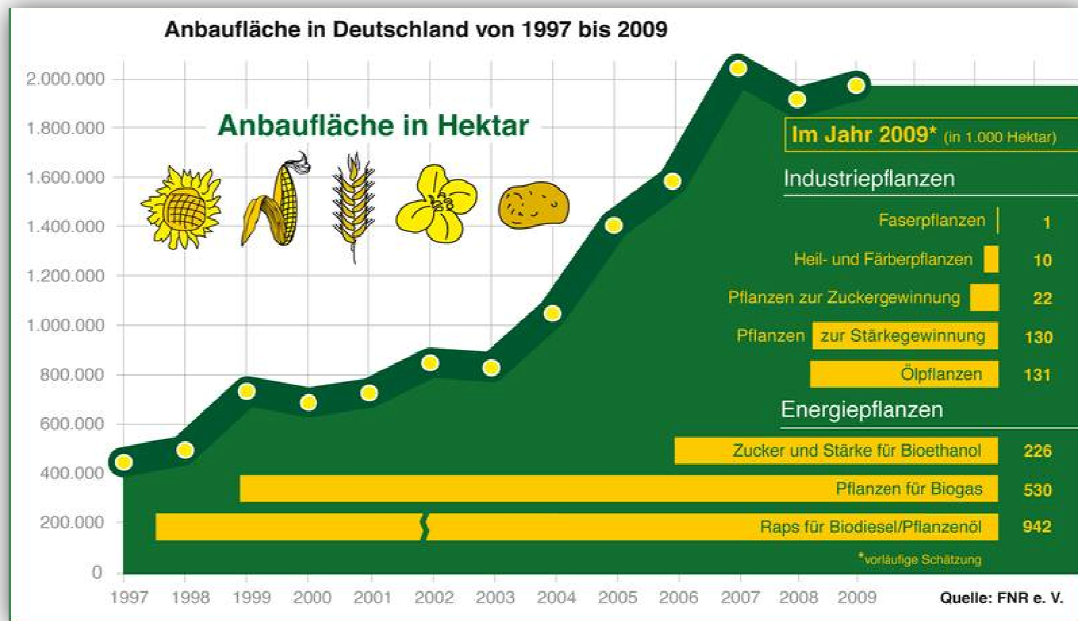
Unter anderem auch durch staatliche Förderprogramme wurde in diesem Sinne allein in Deutschland die Anbaufläche von nachwachsenden Rohstoffen innerhalb einer Dekade von ca. 400 000 ha auf etwa 2,0 Mio. ha verfünffacht. Somit wurden im Jahr 2009 auf etwa 17 % der Ackerfläche Rohstoffpflanzen angebaut.<sup>3</sup> Während für Energiepflanzen ca. 1,7 Mio. ha mit steigender Tendenz aufgewendet wurden – Raps für die Biodieselproduktion ist mit ca. 942 000 ha hervorzuheben – stagnierte die Anbaufläche für industrielle Nutzpflanzen bei ca. 300 000 ha. Mit ca. 131 000 ha tragen hier die Ölpflanzen den größten Anteil bei (Abb. 1).<sup>3</sup>

Im Jahr 2008 wurden in Deutschland insgesamt 456 Mio. t fossile Rohstoffe verbraucht, davon 4,1 % (18,5 Mio. t) für die stoffliche Nutzung in der chemischen Industrie.<sup>a</sup> Demgegenüber standen lediglich 2,7 Mio. t nachwachsende Rohstoffe, die somit 13 % des Rohstoffmixes für organische Chemieprodukte ausmachten.<sup>4</sup> Um deren stoffliche Nutzung verstärkt voranzutreiben, verabschiedete die Bundesregierung im April 2009 den Nationalen Biomasse-

---

<sup>a</sup> 13 % der fossilen Rohstoffe wurden für Kraftstoffe und 83 % für die energetische Nutzung verwendet.

aktionsplan für Deutschland, in dem Zielsetzungen, Strategien und Maßnahmen für eine nachhaltige Biomassenutzung definiert wurden.<sup>5</sup> Die größten Wachstumspotentiale werden entsprechend einer Marktanalyse für Deutschland in biobasierten Werkstoffen, wie z. B. kurzlebige Verpackungen, dauerhafte Konsumgüter und Biopolymere für die Automobilindustrie, gesehen. Auch für oleochemische Produkte, wie z. B. Bioschmierstoffe und Tenside, wird ein Marktwachstum erwartet.<sup>6</sup>



**Abb. 1:** Anbau nachwachsender Rohstoffe in Deutschland zwischen 1997 und 2009.<sup>3</sup>

Für die chemische Industrie waren 2008 biogene Öle und Fette mit 53 % die wichtigsten nachwachsenden Rohstoffe. Es folgten Cellulose (12 %), Stärke (10 %), Zucker (5 %), und Sonstige (21 %).<sup>4</sup> Während Raps-, Soja- und Sonnenblumenöl in Deutschland vornehmlich aus heimischer Landwirtschaft stammen (4,0 Mio. t), werden Ricinusöl, Palmöle, Sojaöl und Kokosöl importiert (2,8 Mio t). Somit wurden 2008 in Deutschland ca. 5,9 Mio. t pflanzlicher Öle verbraucht:<sup>7</sup> davon 55 % für biogene Kraftstoffe, 25 % für Ernährung und Futtermittel und 20 % im Bereich der Oleochemie.<sup>3</sup>

Die Wettbewerbsfähigkeit von oleochemischen Produkten wurde in den vergangenen Jahren nicht nur aufgrund ihrer Produkteigenschaften, -sicherheit und -wirtschaftlichkeit, sondern auch durch ihre Konsumenten- und Umweltverträglichkeit zunehmend unter Beweis gestellt.<sup>8</sup> Sie werden heute u. a. als Tenside, Bioschmierstoffe, Biokraftstoffe, Emulgatoren, Kunststoffe (Polyamide, Polyester und Polyurethane), Kunststoffadditive, Lösungsmittel, Kosmetika,

Dufstoffe, Pflanzenschutzmittel und Pharmazeutika eingesetzt. Als eine der Ursachen für diese Entwicklung soll die Verbesserung der Saatzuchten der Rohstoffquellen angeführt werden, z. B. die Entwicklung von Sonnenblumen, deren Ölanteil zu über 90 % aus Ölsäure besteht (*High Oleic*-Sonnenblumenöl).

Charakteristisch für pflanzliche Öle und Fette ist das Vorhandensein von ungesättigten Fettsäuren. Deren Doppelbindungen bieten weitere Möglichkeiten der Funktionalisierung, beispielsweise durch Epoxidierung, Hydroformylierung, Metathese *et cetera*. 90 % der Derivatisierungen an Fettsäuren finden an der Carboxylgruppe statt, wohingegen nur 10 % die Alkylkette oder eine der Doppelbindungen betreffen (in Kap. 2.2.1, Abb. 3 dargestellt).<sup>8</sup> Eine der wichtigsten Reaktionen an der C=C-Doppelbindung ist die oxidative Spaltung. Industriell wird diese mittels Ozon durchgeführt – die einzige industrielle Anwendung der Ozonolyse auf dem Gebiet von Ölen und Fetten.<sup>9, 10</sup> Diese Reaktion verläuft hochselektiv, benötigt jedoch einen hohen Energieeinsatz zur Herstellung des Ozons. Darüber hinaus stellt das Gefahrenpotential bezüglich Toxizität und Explosionsgefahr beim Einsatz großer Mengen Ozon einen wesentlichen Nachteil dar.

Durch die Ozonolyse von ungesättigten Fettsäuren werden u. a. Dicarbonsäuren gewonnen. Wichtige Vertreter dieser Stoffklasse, auch über weitere Synthesewege zugänglich, sind: Adipinsäure (Hexandisäure; aus Cyclohexan), Korksäure (Oktandisäure; aus Rizinolsäure), Azelainsäure (Nonandisäure; aus Ölsäure durch Ozonolyse), Sebacinsäure (Decandisäure; wird durch alkalische Spaltung aus Rizinolsäure hergestellt) und 1,12-Dodecandicarbonsäure (aus Cyclodecan). Sie werden hauptsächlich für die Herstellung von Polyamiden, Polyurethanen, Polyestern, Schmiermitteln, Weichmachern, Klebstoffen, Pharmaprodukten und chemischen Zwischenprodukten verwendet.<sup>11</sup> Als weitere Reaktionsprodukte findet man Monocarbonsäuren mit Kettenlängen von sechs und mehr Kohlenstoffatomen. So wird Pelargonsäure (Nonansäure) beispielsweise in der Herstellung von Schmierölen, Peroxiden, Parfüms und Alkydharzen verwendet.<sup>12</sup>

Alternative Methoden zur oxidativen Spaltung der C=C-Doppelbindung benötigen NaOCl, KIO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Hydroperoxide oder Persäuren als Oxidationsmittel sowie homogene oder heterogene Katalysatoren mit Ru, Re, Os, Mo oder W als aktivem Zentrum. Ein umfassender Übersichtsartikel zu diesem Thema wurde 2008 von Köckritz und Martin veröffentlicht.<sup>13</sup> Die berichteten katalytischen Systeme konnten bisher jedoch nicht die energieaufwendige Ozonolyse verdrängen – aus chemischen, ökonomischen und/oder ökologischen Gründen.

Die Entwicklung eines neuen katalytischen Systems zur selektiven, oxidativen Spaltung von ungesättigten Fettsäuren bzw. ihren Derivaten unter Verwendung von sicheren, atom-ökonomischen und umweltfreundlichen Oxidationsmitteln (z. B.  $O_2$ ) und heterogenen Katalysatoren ist somit von wissenschaftlichem und industriellem Interesse. In dieser Arbeit soll untersucht werden, ob Gold-Trägerkatalysatoren dazu geeignet sind, die aerobe Spaltung von Fettsäurederivaten zu katalysieren.

## 1.2 Charakterisierung der Oberflächen von Edelmetall-Trägerkatalysatoren

Zur Beurteilung der Aktivität von Katalysatoren dienen nicht nur Umsatz, Ausbeute und Selektivität einer Reaktion sondern auch die Kinetik der Katalyse. Für Edelmetall-Trägerkatalysatoren, bei denen die Katalyse an der Edelmetalloberfläche abläuft, werden die Aktivitäten bzw. die Reaktionsraten im Allgemeinen auf das Edelmetallgewicht bzw. dessen Stoffmenge normiert (spezifische Reaktionsrate in  $\text{mol/s}\cdot\text{g}_{\text{EM}}$  oder  $\text{mol/s}\cdot\text{mol}_{\text{EM}}$ , EM – Edelmetall). Diese Information für sich genommen ist jedoch nicht aussagekräftig, da für die meisten Edelmetall-Trägerkatalysatoren die Dispersität bzw. die Partikelgröße und somit auch das Ausmaß der Edelmetalloberfläche von größter Wichtigkeit sind: Je feiner verteilt das Edelmetall vorliegt, desto größer die Kontaktfläche, desto schneller der Reaktionsverlauf. Diese Parameter finden jedoch in der spezifischen Reaktionsrate keine Berücksichtigung. Überdies kommt es in der wissenschaftlichen Literatur häufig zur Uminterpretation der spezifischen Reaktionsrate in die *turn-over frequency* (TOF). Zur Ermittlung der tatsächlichen TOF wäre jedoch die schwer zugängliche quantitative Kenntnis der katalytischen Oberflächenspezies erforderlich. Diese Information ist gegenwärtig für viele katalytische Systeme nicht verfügbar.

Die Normierung der Aktivität eines Edelmetall-Trägerkatalysators auf dessen Edelmetalloberfläche stellt eine gute Alternative zwischen spezifischer Reaktionsrate und TOF dar. Die hierfür benötigte Information über die Edelmetalloberfläche kann für einige Systeme mit Chemisorptionsmessungen ermittelt werden (Kap. 2.4). Allerdings besteht für viele heterogenkatalytische Systeme hier noch Forschungsbedarf. Daher wird eine kritische Betrachtung der Berechnungsgrundlagen von spezifischen Oberflächen in dieser Arbeit durchgeführt mit dem Ziel, die Bewertung der katalytischen Aktivitäten der eingesetzten Katalysatoren fundiert durchführen zu können. Diese Informationen sollen dazu dienen, bessere Rückschlüsse auf die für die oxidative Spaltung von Fettsäurederivaten geeigneten Gold-Trägerkatalysatoren ziehen zu können.

### 1.3 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist es, ein katalytisches System zu entwickeln, das die oxidative Spaltung von Fettsäurederivaten ermöglicht. Dieses katalytische System soll aus dem umweltfreundlichen Oxidationsmittel Sauerstoff und einem heterogenen, also leicht wiederverwendbaren, Gold-Trägerkatalysator bestehen.

Zur Entwicklung eines für die oxidative Spaltung von Fettsäurederivaten geeigneten katalytischen Systems ist es notwendig, Gold-Trägerkatalysatoren herzustellen und Struktur-Wirkungsbeziehungen zu untersuchen. Am Beispiel einer etablierten Testreaktion – hier die selektive Oxidation von Ethylenglykol zu Glykolsäure in der Flüssigphase – sollen in einer der aeroben Spaltung von Fettsäurederivaten vorgelagerten Untersuchung Rückschlüsse auf optimale Strukturparameter für derartige Oxidationsreaktionen gezogen werden.

Die in diesem Zusammenhang zu untersuchende Katalysatoraktivität soll anstatt auf das Edelmetallgewicht auf die Oberfläche der katalytisch aktiven Partikel normiert werden. Um die dazu benötigte Größe der Edelmetalloberfläche zu ermitteln, soll eine geeignete Chemisorptionsmethode gefunden bzw. weiterentwickelt werden. Eine detaillierte Analyse der theoretischen Grundlagen der Chemisorptionsauswertung soll durchgeführt werden.

**Systematik der Arbeit.** Im ersten Schritt werden verschiedene nanoskalige Gold-Trägerkatalysatoren durch unterschiedliche Herstellungsmethoden und auf verschiedenen Trägermaterialien hergestellt. Diese Katalysatoren werden zuerst bezüglich ihrer Goldbeladung und Goldpartikelgröße charakterisiert (Kap. 4.1). Dann soll die Edelmetalloberfläche ermittelt werden. Zu diesem Zweck wird eine geeignete Chemisorptionsmethode im Hinblick auf ihre Berechnungsgrundlagen ausführlich analysiert und diskutiert (Kap. 4.2). Im dritten Schritt werden die katalytischen Aktivitäten der Gold-Trägerkatalysatoren an der Vergleichsreaktion der Ethylenglykoloxidation bestimmt und auf die zuvor ermittelten Edelmetalloberflächen normiert. Aus diesen Erkenntnissen sollen Struktur-Wirkungsbeziehungen abgeleitet werden (Kap. 4.3). Im letzten Schritt werden die auf diese Weise ermittelten aktivsten Gold-Trägerkatalysatoren für die oxidative Spaltung von Fettsäurederivaten eingesetzt. In einem sequenziellen Versuchsdesign werden die geeigneten Reaktionsparameter herausgearbeitet (Kap. 4.4).



## 2 STAND DER WISSENSCHAFT

Das Phänomen der heterogenen Katalyse soll im Kap. 2.1 als Grundlage für das Verständnis der darauffolgenden Kapitel erläutert werden. Zur Nutzung nachwachsender Rohstoffe, und speziell von pflanzlichen Fetten und Ölen, wurden bereits im Kap. 1.1 erste einleitende Informationen gegeben. Daran anknüpfend wird im Kap. 2.2 die Zusammensetzung pflanzlicher Fette und Öle erläutert. Es werden in diesem Zusammenhang die Möglichkeiten der Oxidation der C=C-Doppelbindung von ungesättigten Fettsäuren diskutiert. Das Kap. 2.3 wird sich den katalytischen Eigenschaften von Gold-Trägerkatalysatoren widmen. Zuletzt wird deren Charakterisierung, und speziell die Oberflächenbestimmung durch Chemisorptionsmethoden, thematisiert (Kap. 2.4).

### 2.1 Prinzipien der heterogenen Katalyse

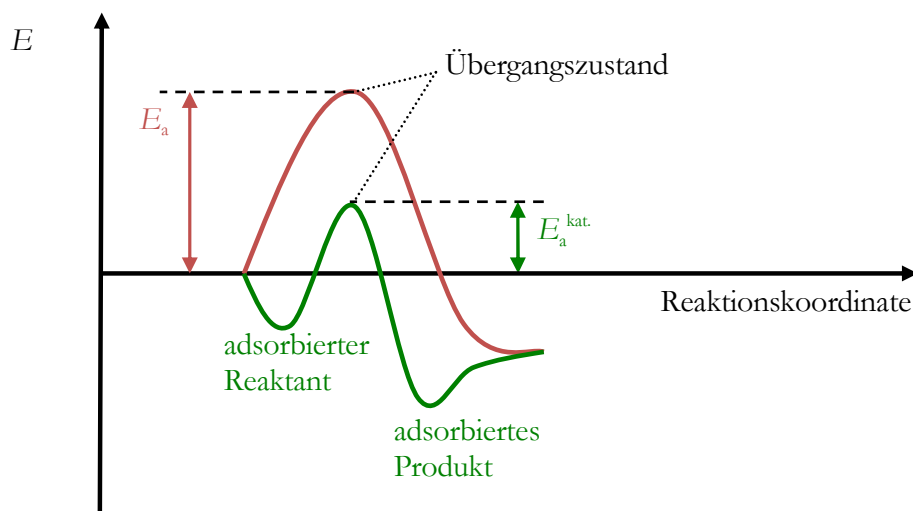
Friedrich Wilhelm Ostwald (Chemie-Nobelpreis 1909) definierte um 1900 die Katalyse wie folgt:<sup>14</sup> „Ein Katalysator ist ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne selbst dabei verbraucht zu werden und ohne die endgültige Lage des thermodynamischen Gleichgewichts dieser Reaktion zu verändern.“

**Heterogene Katalyse.**<sup>15</sup> Im Gegensatz zur homogenen Katalyse laufen heterogen katalysierte Reaktionen in unterschiedlichen Phasen ab und werden deshalb entsprechend klassifiziert: Im Fall der heterogenen Katalyse reagieren oft gasförmige, flüssige, oder in einem Lösungsmittel gelöste Edukte an der Oberfläche eines festen Katalysators. Dazu diffundieren die Reaktanden zur Katalysatoroberfläche oder ggf. in die poröse Struktur des Katalysators zum katalytisch aktiven Zentrum. Dort adsorbieren die Reaktanden an der Katalysatoroberfläche, reagieren und die Produkte desorbieren. Es folgt ggf. die Porendiffusion und die Diffusion in die fluide Phase. Während die Diffusions- und Sorptionsprozesse, also Stoff- und auch Wärmetransportphänomene der Makrokinetik zugeordnet werden können, wird die Geschwindigkeit der katalytischen Umsetzung als Mikrokinetik bezeichnet. Diese insgesamt sieben Teilschritte der heterogenen Katalyse können – jeder für sich – geschwindigkeitsbestimmende Schritte sein.

**Reaktionsmechanismen.** Die chemische Reaktion an der Katalysatoroberfläche kann für bimolekulare Reaktionen mit zwei grundlegenden mechanistischen Modellvorstellungen beschrieben werden: Entweder adsorbieren (A) beide Reaktanden auf der Katalysatoroberfläche,

reagieren dort und die Produkte desorbieren (Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus) oder (B) nur einer der beiden Reaktionspartner wird an der Katalysatoroberfläche adsorbiert und reagiert mit einem Reaktionspartner aus der Gas- bzw. Flüssigphase (Eley-Rideal-Mechanismus). Für den Spezialfall von Redoxreaktionen kann eine weitere Möglichkeit angeführt werden: Das Edukt adsorbiert an der Katalysatoroberfläche und wird durch die Übertragung einer Gittersauerstoffspezies aus der Katalysatormatrix oxidiert. In der Folge wird die Katalysatoroberfläche durch die Adsorption mit Sauerstoff aus der Gas- bzw. Flüssigphase reoxidiert um den Ausgangszustand wiederherzustellen (Mars-van Krevelen-Mechanismus).<sup>16</sup>

**Energetische Grundlagen der Katalyse.** Katalysatoren erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit von chemischen Reaktionen. Als Voraussetzung muss die Reaktion jedoch thermodynamisch grundsätzlich möglich sein. Die Geschwindigkeiten, mit der chemische Reaktionen ablaufen, werden wesentlich durch die Aktivierungsenergien bestimmt. Durch die Wechselwirkungen der Reaktanden mit dem Katalysator wird die Aktivierungsenergie herabgesenkt, indem er einen neuen Reaktionsweg eröffnet (Abb. 2). Bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen werden somit in gleicher Zeit sehr viel mehr Kontakte der Reaktanden zur Reaktion führen.



**Abb. 2:** Schematisches Energieprofil für unkatalysierte Reaktionen (rot) und heterogenkatalysierte Reaktionen (grün).

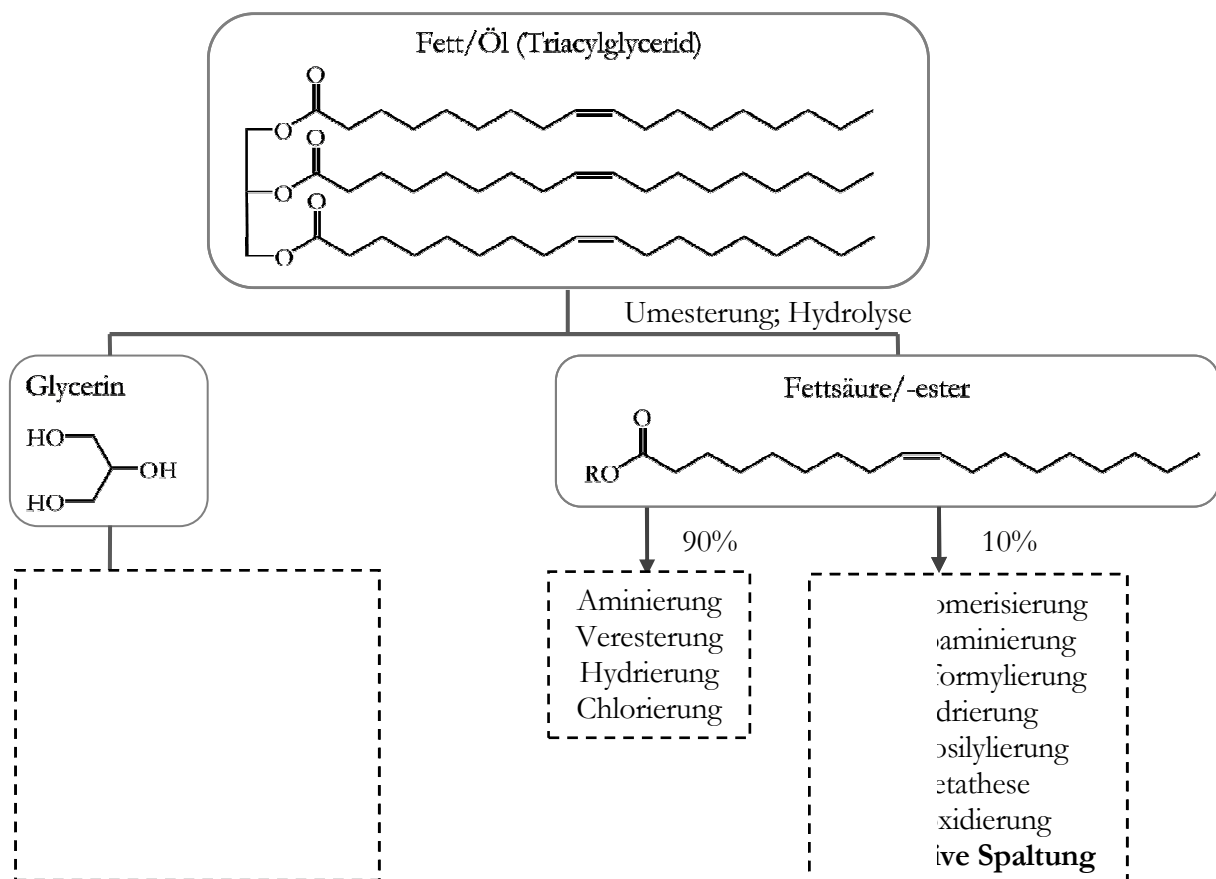
**Katalysatoren.** Wichtige Feststoffe, die als Katalysatoren in heterogenkatalytischen Prozessen Verwendung finden, kommen z. B. aus den Gruppen der Metalle, Oxide, Sulfide und festen Säuren/Basen. Dabei unterscheidet man Vollkatalysatoren und Trägerkatalysatoren. Letztere sind insbesondere für den Einsatz von Edelmetallen von Vorteil. Um bei möglichst geringem Materialeinsatz eine möglichst große Kontaktfläche für Reaktanden zu realisieren, werden sehr kleine Metallpartikel hergestellt. Partikel im Nanometerbereich (Kolloide) sind jedoch oft nicht

koagulationsstabil und müssen deshalb stabilisiert werden. Die Stabilisierung kann zum einen elektrostatisch, sterisch oder elektrosterisch (sowohl elektrostatisch als auch sterisch) durch organische Moleküle erfolgen, oder aber durch die Abscheidung der Partikel auf der Oberfläche von Trägermaterialien, i. d. R. Aktivkohle oder Metalloxide. Diese Sorte von Katalysatoren – im speziellen Gold-Trägerkatalysatoren – steht im Fokus dieser Arbeit.

## 2.2 Katalytische Oxidation von Fettsäurederivaten

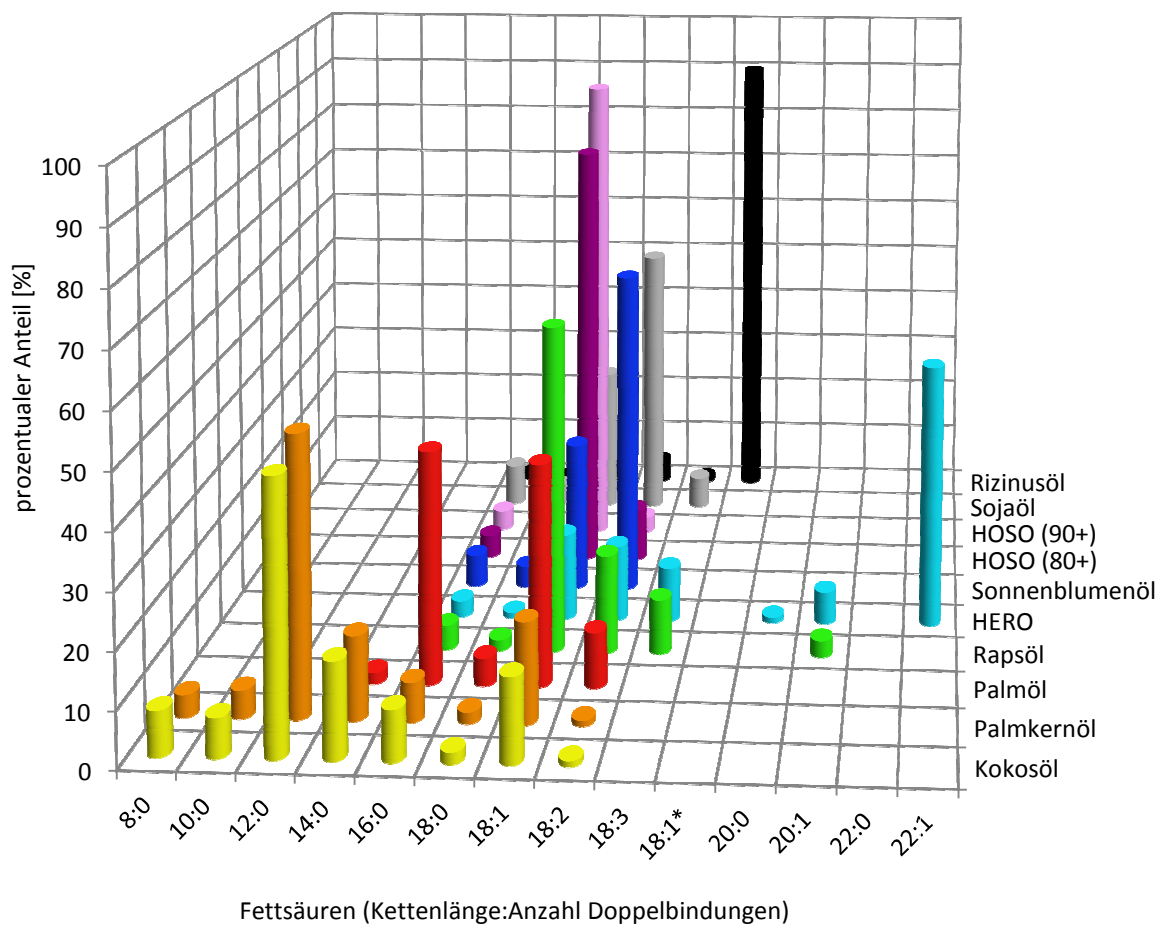
### 2.2.1 Zusammensetzung pflanzlicher Fette und Öle

Pflanzliche Fette und Öle sind die Triacylglyceride von Fettsäuren (Abb. 3). Durch Umesterung (bzw. Hydrolyse) werden die entsprechenden Fettsäureester (bzw. Fettsäuren) und Glycerin gewonnen. Beispielsweise wird so aus Rapsöl oder Sonnenblumenöl basenkatalysiert und unter Zugabe von Methanol Biodiesel (Fettsäuremethylester) hergestellt. Diese Reaktion stellt im Bereich der nachwachsenden Rohstoffe die wichtigste katalytische Anwendung dar.



**Abb. 3:** Überblick über mögliche Reaktionen in der Oleochemie nach Behr.<sup>17</sup> Exemplarisch ist ein Triglycerid mit drei Ölsäureeinheiten dargestellt.

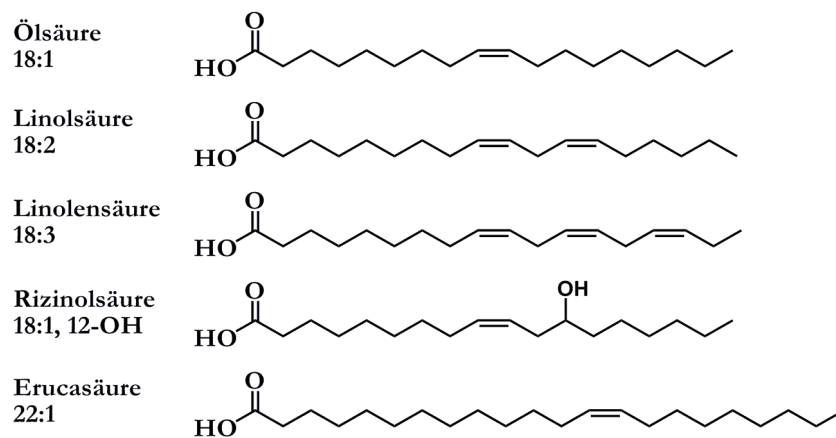
In Abhängigkeit von der Rohstoffquelle variiert die Zusammensetzung der Fettsäuren (Abb. 4). Fettsäuren sind fast immer unverzweigte Monocarbonsäuren, die sich im Wesentlichen durch die Anzahl der C-Atome (Kettenlänge) und Anzahl der C=C-Doppelbindungen unterscheiden. Beide Informationen werden oft dem Namen der Fettsäure in Klammern nachgestellt (z. B. Ölsäure (18:1)). Durch Züchtungen und gentechnische Eingriffe kann der Gehalt von bevorzugten Fettsäuren gesteigert werden, wie z. B. bei Sonnenblumenöl. So sind heute Sonnenblumenöle mit einem Ölsäuregehalt von > 90 % zugänglich (*High Oleic*-Sonnenblumenöl, HOSO 90+).



**Abb. 4:** Typische prozentuale Zusammensetzung der wichtigsten Pflanzenöle.<sup>13, 17, 18</sup> Die Fettsäuren sind entsprechend der Kettenlänge und Anzahl an Doppelbindungen auf der  $x$ -Achse aufgetragen. \*: 18:1, 12-OH.

Die wichtigsten ungesättigten Fettsäuren, auch unter dem Aspekt einer stofflichen Nutzung, sind Ölsäure (18:1), Linolsäure (18:2), Linolensäure (18:3) und Rizinolsäure (18:1, 12-OH) sowie Erucasäure (22:1) (Abb. 5). Für die einfach ungesättigten Fettsäuren werden als Rohstoffquellen bevorzugt *High Oleic*-Sonnenblumenöl, Rizinusöl und *High Erucic*-Rapsöl (HERO) herangezogen.

Ebenso werden auch die entsprechenden Destillationsfraktionen anderer pflanzlicher Fette verwendet.



**Abb. 5:** Wichtigste in pflanzlichen Fetten vorkommende ungesättigte Fettsäuren.<sup>13</sup>

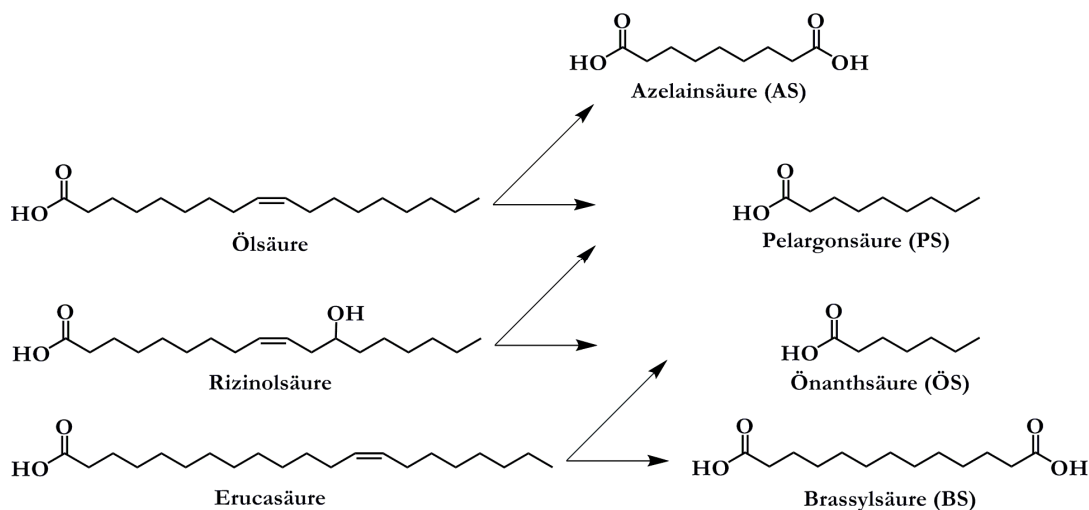
### 2.2.2 Erzeugung von Di- und Monocarbonsäuren aus Fettsäurederivaten

Wie bereits in Kap. 1.1 angemerkt, ist die oxidative Spaltung eine der wichtigsten Reaktionen an der C=C-Doppelbindung einfach ungesättigter Fettsäuren. Im technischen Maßstab wird diese Reaktion mittels Ozonolyse an Ölsäure durchgeführt, um daraus Pelargonsäure und Azelainsäure (Abb. 6) zu gewinnen (Firma Emery Oleochemicals).<sup>13</sup> Aus der Motivation heraus, einen alternativen Weg für diese energieaufwendige Reaktion<sup>19</sup> zu entwickeln, soll im Folgenden beschrieben werden, welche Strategien und Methoden bisher erforscht wurden. Unter dem Gesichtspunkt der Nachhaltigkeit werden nur Reaktionen betrachtet, die „grüne“ Oxidationsmittel wie z. B. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub> verwenden, da diese bei besonders hoher Atomökonomie keine bedenklichen Nebenprodukte verursachen (Tab. 1). Die Spaltung der C=C-Doppelbindung entsprechender Fettsäuren kann direkt oder über mehrere Reaktionsschritte vollzogen werden. Neben der Ozonolyse kommen dafür vor allem die Epoxidierung, Dihydroxylierung und die oxidative Spaltung vicinaler Diole in Betracht (Abb. 7). Letztere Reaktion soll aufgrund ihrer Bedeutung für diese Arbeit tiefergehend beleuchtet werden. Alternativ können im dreistufigen Verfahren durch Metathese mit Ethen aus ungesättigten Fettsäuren terminale Alkene generiert werden, die über zwei weitere Oxidationsschritte zu mittelkettigen Mono- und Dicarbonsäuren führen.<sup>20</sup>

**Tab. 1:** Ausgewählte Oxidationsmittel und daraus resultierende Nebenprodukte, sowie der entsprechende Gewichtsanteil an Sauerstoff, der zur Oxidation zur Verfügung steht. In Anlehnung an Sheldon.<sup>21</sup>

Oxidationsmittel	Gew.-% aktiver Sauerstoff	Nebenprodukte
O <sub>2</sub>	50,0	H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	47,0	H <sub>2</sub> O
O <sub>3</sub>	33,3	O <sub>2</sub>
CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H	21,1	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H
<i>tert</i> -BuO <sub>2</sub> H	17,8	<i>tert</i> -BuOH
NaIO <sub>4</sub>	7,5	NaIO <sub>3</sub>
KMnO <sub>4</sub>	–	MnO <sub>2</sub> , K <sup>+</sup>

**Produkte der oxidativen Fettsäurespaltung.** Durch die Spaltung einfach ungesättigter Fettsäuren können Mono- und Dicarbonsäuren gewonnen werden (Abb. 6), die unterschiedlichen Verwendungen zugeführt werden. Azelainsäure (AS) geht aus der ozonolytischen Spaltung von Ölsäure oder der Spaltung von Rizinolsäure mit KMnO<sub>4</sub> hervor. In der Pharmazie wird Azelainsäure gegen Akne und Rosazea eingesetzt.<sup>12</sup> Sie dient allerdings auch als Monomer für die Herstellung des Polyamids PA 6.9. In gleicher Weise kann die aus Erucasäure zugängliche Brassylsäure (BS) für die Herstellung des Polyamids PA 6.13 eingesetzt werden.<sup>22</sup> Pelargonsäure (PS) als zweites Produkt der Ozonolyse von Ölsäure oder der Spaltung von Erucasäure wird in der Herstellung von Schmierölen, Peroxiden, Parfüms und Alkydharzen verwendet.<sup>12</sup> Önanthsäure hingegen wird als Ester in der Parfümindustrie sowie als Schmier- und Hydraulikflüssigkeit verwendet.<sup>12</sup>



**Abb. 6:** Mögliche Produkte der oxidativen Spaltung einfach ungesättigter Fettsäuren.

Im Folgenden werden verschiedene Strategien zur Herstellung von Mono- und Dicarbonsäuren aus ungesättigten Fettsäuren beschrieben. Ausgehend von Ölsäure (ÖS) als Beispielsubstanz kann, wie in Abb. 7 dargestellt, die direkte Alkenspaltung zu AS und PS vollzogen werden. In der zweistufigen Strategie erfolgt zunächst die Dihydroxylierung zu 9,10-Dihydroxystearinsäure (DS), gefolgt von der oxidativen Spaltung des vicinalen Diols. Wird die Ölsäure zuerst zu 9,10-Epoxystearinsäure (ES) epoxidiert, das Epoxid dann hydratisiert, um zuletzt die oxidative *vic*-Diol-Spaltung durchzuführen, so wird eine dreistufige Strategie verfolgt.

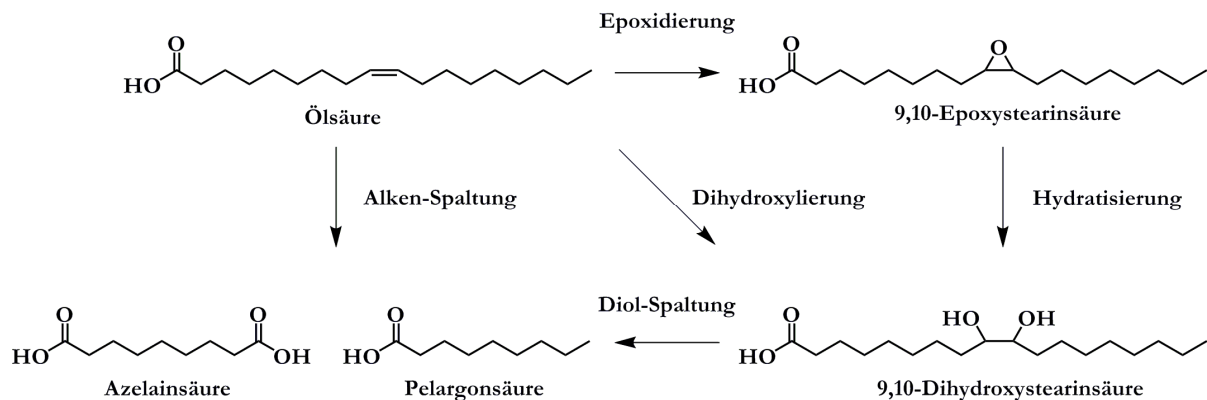


Abb. 7: Reaktionsnetzwerk der Ölsäureoxidation.<sup>17</sup>

**Direkte Alkenspaltung.** Der direkte Weg der Alkenspaltung wurde unter Verwendung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit verschiedenen Katalysatorsystemen beschrieben: z. B. ohne organisches Lösungsmittel mit *in situ* hergestelltem  $[(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{NCH}_3]_3\{\text{PO}_4[\text{W}(\text{O})(\text{O}_2)_2]_4\}$  (86 % Ausbeute an AS)<sup>23, 24</sup> oder mit  $\text{MoO}(\text{O}_2)[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CO}_2)_2](\text{H}_2\text{O})$  (82 % AS)<sup>25</sup>. Weitere Autoren verwendeten  $\text{Re}_2\text{O}_7$  (78 % AS) und  $\text{H}_2\text{WO}_4$  (48 % AS) oder auch Wolframoxid (64 % AS) in Kombination mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ .<sup>20, 26</sup>

**Epoxidierung.** Zur Epoxidierung von ungesättigten Fettsäuren mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  können Peroxopolyoxowolframate ( $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ ) eingesetzt werden (84 % Ausbeute an Epoxy-stearat).<sup>27, 28</sup> Auch Rheniumverbindungen, wie z. B. Methyltrioxorhenium (MTO), sind grundsätzlich für die Epoxidierung von Alkenen geeignet, führten allerdings bei der Umsetzung von Methyloleat mit Ausbeuten von 92 % zur Dihydroxyspezies.<sup>29</sup> Du und Mitarbeiter beobachteten mit MTO und einem Überschuss an Pyridin die quantitative Umsetzung zum epoxidierten Methylolinoleat innerhalb von vier Stunden.<sup>30</sup>

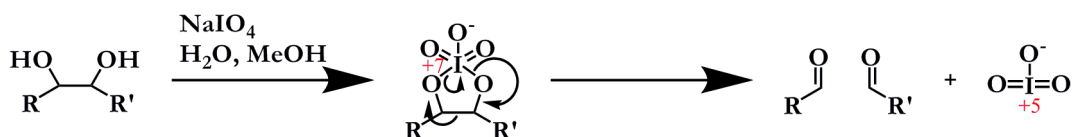
Der alternative Einsatz von molekularem Sauerstoff als Sauerstoffdonor für die Epoxidierung erfordert die Anwesenheit einer „Opfersubstanz“, in diesem Fall eines Aldehydes.<sup>31</sup> Die katalysatorfreie Epoxidierung von Methyloleat mit  $\text{O}_2$ /Aldehyd in Wasser und unter

Verwendung eines Radikalinitiators wurde bei Epoxid-Ausbeuten von 78 % (in Toluol 99 % Ausbeute) von Köckritz und Mitarbeitern beobachtet.<sup>32</sup> Darüber hinaus wurde über Katalysatorsysteme unter Verwendung von Molybdän (84 % Ausbeute),<sup>33</sup> Vanadium (78 % Ausbeute),<sup>34,35</sup> und Ruthenium (67 % Ausbeute)<sup>36</sup> berichtet.

**Vicinale Dihydroxylierung.** Vicinale Dirole können aus Olefinen Osmium-katalysiert und mit den Oxidationsmitteln TBHP oder NMO hergestellt werden.<sup>37</sup> Diese Methode dient als Basis für Sharpless' asymmetrische Dihydroxylierung von Olefinen.<sup>38</sup> Obwohl aus Toxizitäts-, Kosten- bzw. Reaktivitätsgründen alternativ das stöchiometrische Oxidationsmittel  $\text{KMnO}_4$  Verwendung findet,<sup>39</sup> sollte aus Gründen der Atomeffizienz bzw. zur Vermeidung von Abfällen (vgl. Tab. 1; und weiterhin die 12 Prinzipien der „Grünen Chemie“)<sup>40</sup> auch auf Permanganat verzichtet werden. Die konsekutive Reaktionsführung von Epoxidierung und Hydrolyse (Abb. 6), also unter Verzicht der Isolation des Epoxides, führt ebenfalls zum vicinalen Diol. Eine detaillierte Diskussion zur Stereochemie ist an anderer Stelle nachzulesen.<sup>13,39</sup>

Die Verwendung von molekularem Sauerstoff als Oxidationsmittel für die *vic*-Dihydroxylierung gelang Osmium-katalysiert.<sup>41</sup> Ein makrozyklischer Eisenkomplex konnte sowohl mit  $\text{O}_2$  als auch mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  Pflanzenfette dihydroxylieren.<sup>42</sup> Metallfrei konnten Usui und Mitarbeiter in Gegenwart von 30 %-igem  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit Harz-geträgerter Sulfonsäure Ölsäure dihydroxylieren (80 % Diol-Ausbeute).<sup>43</sup>

**Spaltung vicinaler Dirole.** Die oxidative Spaltung vicinaler Dirole kann mit den stöchiometrischen Oxidationsmitteln  $\text{NaIO}_4$  oder  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  erfolgen.<sup>39</sup> Für beide Reaktionen ist die Bildung eines zyklischen Diesters entscheidend, der im Anschluss einstufig zerfällt. Dieser zweite Schritt bewirkt die Reduktion des Iod(VII) zu Iod(V) (Abb. 8) bzw. des Pb(IV) zu Pb(II). Während die Bleiacetat-katalysierte Spaltung wasserfrei erfolgt, muss dieselbe Spaltung mit Periodat aufgrund der Löslichkeit der Reagenzien in einem wasserhaltigen Lösungsmittel erfolgen.



**Abb. 8:** Mechanismus der Diolsplaltung mit  $\text{NaIO}_4$ . Zuerst bildet sich ein zyklischer Diester der Iod(VII)säure aus, der im Anschluss einstufig zerfällt. In einem perizyklischen Schritt werden gleichzeitig drei Valenzelektronenpaare verschoben.<sup>39</sup>



Wird die Spaltung von Olefinen in einer Eintopfreaktion durchgeführt, bei der die Dihydroxylierung und die oxidative Diolsplaltung kombiniert werden, dann spricht man von Lemieux-Johnson-Oxidation ( $\text{OsO}_4$  katalytisch und  $\text{NaIO}_4$  stöchiometrisch eingesetzt) oder Lemieux-von Rudloff-Oxidation ( $\text{KMnO}_4$  katalytisch und  $\text{NaIO}_4$  stöchiometrisch eingesetzt).<sup>44</sup> Mit der erstgenannten Variante werden Aldehyde, mit der zweiten Carbonsäuren hergestellt.<sup>39</sup>

In einer konsekutiven Reaktionsführung können  $\text{H}_2\text{WO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  im ersten Schritt zur Dihydroxylierung von Ölsäure eingesetzt werden.<sup>45-48</sup> Wird die Reaktionslösung ohne Aufarbeitung in einen Autoklavenaufbau überführt und  $\text{Co}(\text{Ac})_2$  zugesetzt, so kann bei einem Luftdruck von 4,5–5,0 MPa das intermediäre Diol katalytisch gespalten werden.<sup>45, 49, 50</sup> Da bei der Zugabe des zweiten Katalysators überschüssiges  $\text{H}_2\text{O}_2$  zersetzt wird, ist das Oxidationsmittel des zweiten Reaktionsschrittes molekularer Sauerstoff. Mit dieser Methode konnte nach 270 Minuten eine Azelainsäure-Ausbeute von 52 % erreicht werden.<sup>45</sup>

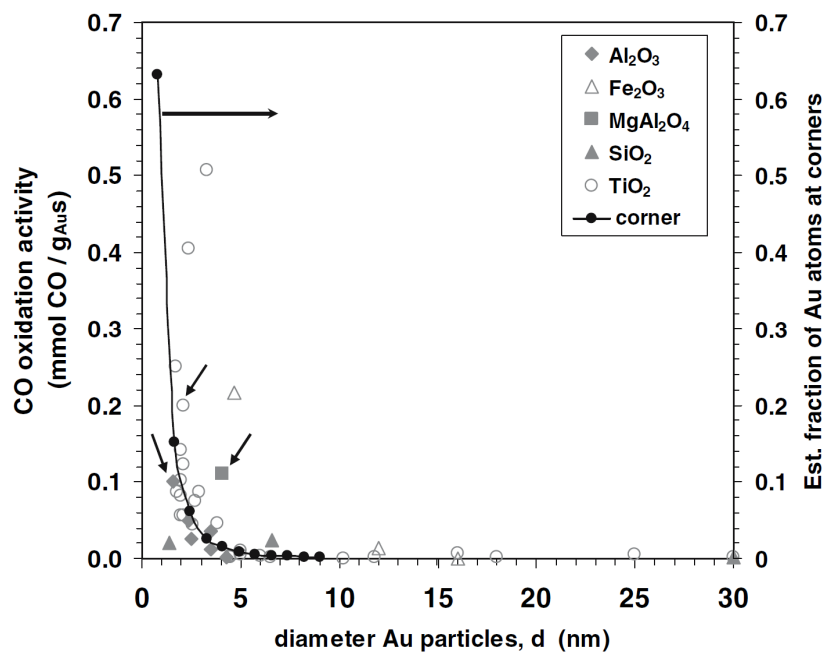
## 2.3 Verwendung von Gold in der heterogenen Katalyse

**Historie.** Die katalytische Aktivität von Edelmetallen ist seit ca. 200 Jahren bekannt – Döbereiners Platin-Feuerzeug von 1823 mag als prominentes Beispiel dienen. Im selben Jahr erforschten Dulong und Thenard die Zersetzung von Ammoniak an der Oberfläche von Gold.<sup>51</sup> Faraday beobachtete einige Jahre später (1834) die Gold-katalysierte Knallgasreaktion,<sup>52</sup> die 1906 erneut von Bone und Wheller an einem Goldnetz untersucht wurde<sup>53</sup>. Trotz dieser und weiterer Hinweise auf das katalytische Verhalten von Gold erlebten andere Edelmetalle wie Platin und Palladium eine vitale Erforschung, wohingegen Gold als weitgehend katalytisch inaktiv unbeachtet blieb.<sup>54</sup>

### 2.3.1 Gold-Trägerkatalysatoren

**Struktur-Wirkungsbeziehung.** Nachdem Arbeiten von Parravano (1970)<sup>55, 56</sup> und Bond (1972/73)<sup>57, 58</sup> das Interesse an Gold als Katalysator wiederbelebten, gelang Haruta 1987 in Gegenwart von Gold-Trägerkatalysatoren die Oxidation von Kohlenmonoxid mit ausserordentlich hohen katalytischen Aktivitäten bereits bei 200 K<sup>59</sup>. Im Unterschied zu den zuvor verwendeten Goldkatalysatoren, die entweder in makroskopischer Dimension oder im oberen Nanometerbereich dimensioniert waren, verwendete Haruta Goldcluster im Bereich  $< 5$  nm. Um die Struktur-Wirkungsbeziehung von Gold-Trägerkatalysatoren für die CO-Oxidation zu diskutieren, stellten Janssens und Mitarbeiter entsprechende Resultate

verschiedener Literaturquellen zusammen (Abb. 9).<sup>60</sup> So konnten Harutas Erkenntnisse bezüglich der Au-Partikelgröße bestätigt und darüber hinaus auch gezeigt werden, dass redoxaktive Trägermaterialien die Aktivität der Goldnanopartikel erhöhen. Die Autoren interpretierten den mit abnehmendem Partikeldurchmesser bei 5 nm ansetzenden steilen Anstieg der Katalysatoraktivitäten als Korrelation mit dem steigenden Anteil an Eckatomen in Nanopartikeln. Dieser Punkt wird in Kap. 4.3 noch einmal aufgegriffen und anhand eigener Resultate diskutiert.



**Abb. 9:** Berichtete katalytische Aktivitäten von Gold-Trägerkatalysatoren bei der CO-Oxidation ( $T = 273 \text{ K}$ ; linke Achse). Der Einfluss der Au-Partikelgröße und der Trägermaterialien ist dargestellt. Redoxaktive Träger sind mit transparenten, redoxpassive Träger mit gefüllten Symbolen markiert. Die dargestellte Kurve zeigt den berechneten Anteil von Eckatomen an Nanopartikeln, basierend auf der Morphologie eines halben Kuboktaeders (rechte Achse).<sup>60</sup>

**Herstellungsmethoden für Gold-Trägerkatalysatoren.** Für die katalytischen Aktivitäten von Gold-Trägerkatalysatoren sind die Methoden zu deren Herstellung sowie deren Trägermaterial von zentraler Bedeutung. Diese lassen sich in erster Instanz in zwei Kategorien unterteilen: (i) das Trägermaterial und die Goldcluster werden zur gleichen Zeit aus Präkursoren gebildet und (ii) das Gold, oder dessen Präkursor wird einem bestehenden Trägermaterial zugesetzt. Während (i) im Wesentlichen durch die Co-Fällung (engl. *co-precipitation*, CoP)<sup>61</sup> repräsentiert wird, finden sich für (ii) eine Reihe interessanter Methoden, von denen die wichtigsten im Folgenden erläutert werden sollen. Dabei soll vom Präkursor  $\text{HAuCl}_4$  ausgegangen werden, der in Wasser

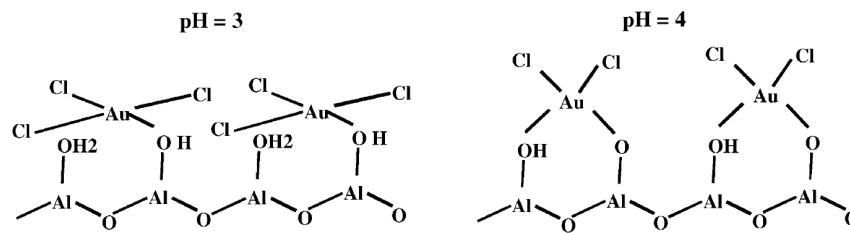
aufgelöst zunächst zu  $[\text{AuCl}_4]^-$  und  $\text{H}^+$  dissoziiert. Im Anschluss an die eigentliche Abscheidung von Gold wird oft der resultierende Präkatalysator im finalen Schritt kalziniert, wobei durch Temperatureinwirkung die entstandenen  $\text{Au}_2\text{O}_3$ -Partikel zu  $\text{Au}(0)$  reduziert werden.<sup>14</sup>

**Imprägnierung.** Die einfachste Methode ist die Imprägnierung (IMP), bei der das Trägermaterial mit der Präkursorlösung getränkt und der Präkatalysator im Anschluss getrocknet und aktiviert wird.<sup>62</sup> Gibt man nur das dem Träger entsprechende Porenvolumen an Präkursorlösung hinzu, so spricht man von der *incipient-wetness*-Methode (IW).<sup>63, 64</sup> Da die Präkursorlösung einen  $\text{pH} < 1$  aufweist, kommt es zu einer elektrostatischen Wechselwirkung zwischen der Goldspezies  $[\text{AuCl}_4]^-$  und der protonierten Metalloxydoberfläche, z. B.  $\text{TiOH}_2^+$ . Im Kalzinierungsprozess führt die Gegenwart des Chlorids jedoch zu einer erhöhten Mobilität der entstehenden Cluster und somit zu einem verstärkten Partikelwachstum. Delannoy und Mitarbeiter modifizierten diese Methode durch das Waschen des imprägnierten Trägers mit Ammoniaklösung.<sup>31</sup> Dadurch wurde es möglich, Chloridliganden zu entfernen und somit, aufgrund der verminderten Mobilität der Cluster, Goldpartikel mit Durchmessern von 3–4 nm herzustellen.

**Auffällung.** Die Auffällungsmethode (engl. *deposition-precipitation*, DP) basiert auf der Abscheidung von intermediär geformten Goldspezies auf dem Trägermaterial in einer Suspension.<sup>65</sup> Diese Spezies können in Abhängigkeit von pH-Wert und Temperatur durch Hydrolyse entstandene komplexe Anionen der Struktur  $[\text{Au}(\text{OH})_n\text{Cl}_{4-n}]^-$  mit  $n = 0-4$  sein. Durch die Zugabe einer Präkursorlösung und einer Base wird der pH-Wert so gesteuert, dass es zu einer elektrostatischen Anziehung zwischen Goldspezies – z. B.  $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$  bei  $\text{pH} = 6$  – und der Trägermaterialoberflächenspezies  $\text{TiOH}$  kommt. Der isoelektrische Punkt (IEP) von Titanoxid ist ebenfalls bei  $\text{pH} \approx 6$ . Folglich bilden sich Oberflächenkomplexe wie z. B.  $\text{Ti}-[\text{O}-\text{Au}(\text{OH})_3]^-$ , die dann als Kristallisationskeim für weitere Goldabscheidung dienen können.<sup>66</sup> Die DP-Methode kann in zwei Varianten unterschieden werden:<sup>67</sup> (i) die Zugabe der Base, in dem Fall  $\text{NaOH}$ , erfolgt kontinuierlich (Auffällung mit  $\text{NaOH}$ , engl. *deposition-precipitation with NaOH*, DPN) oder (ii) die Base wird *in situ* durch Zersetzung aus Harnstoff gebildet (Auffällung mit Harnstoff, engl. *deposition-precipitation with urea*, DPU).

**Anionenaustauschmethode.** Die Anionenaustauschmethode (engl. *direct anionic exchange*, DAE) folgt dem Adsorptionsprinzip der Imprägnierung im ersten Schritt.<sup>68</sup> Im zweiten Schritt wird der Suspension direkt Ammoniaklösung zugesetzt. Durch die damit einhergehende Erhöhung des

pH-Wertes und der Bindung der Chloridionen durch Ammonium erfolgt der Austausch des Anions am Gold durch die Ausbildung einer zweiten Al–O–Au-Bindung (Abb. 10).<sup>69</sup>



**Abb. 10:** Wechselwirkung von Oberflächen-Gold-Komplexen mit einer Aluminiumoxidoberfläche bei unterschiedlichen pH-Werten.<sup>69</sup>

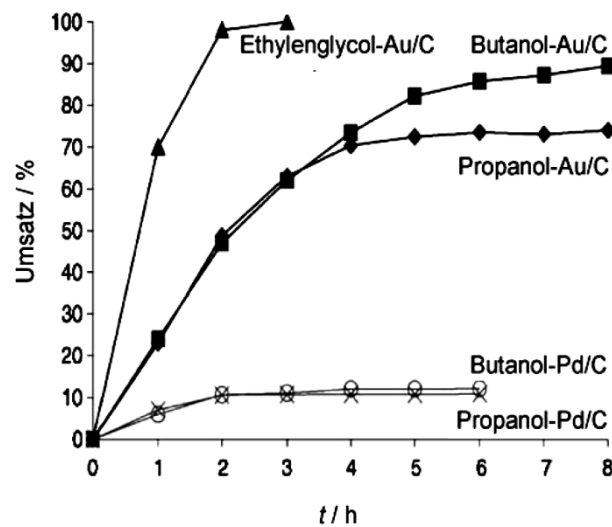
**Weitere Methoden.** Darüber hinaus existieren einige Methoden, bei denen vorgeformte Goldkolloide mit dem Träger in Verbindung gebracht werden, wie z. B. die Gold-Sol-Methode bzw. Sol-Immobilisierung und die chemische Gasphasenabscheidung (engl. *chemical vapor deposition*, CVD).<sup>70</sup>

### 2.3.2 Oxidationskatalyse an Gold-Trägerkatalysatoren

**Gold-Trägerkatalysatoren in der Flüssigphasenoxidation.** 1997 gelang der Forschungsgruppe um L. Prati und M. Rossi an den Beispielen von Ethylenglykol und 1,2-Propandiol der Beweis, dass auch Gold-Trägerkatalysatoren (Au/Aktivkohle) geeignete Katalysatoren zur Oxidation von Alkoholen und Polyolen sind.<sup>64, 71</sup> Unter milden Bedingungen ( $T = 70^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{O}_2) = 300 \text{ kPa}$ ) wurden bei der Umsetzung zu den  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren Glykolsäure bzw. Milchsäure mit Selektivitäten von 90–100 % bei Umsätzen von 80–94 % erreicht (Abb. 11).<sup>72</sup> Als Grundvoraussetzung für die Katalyse an Gold wurde das Vorhandensein einer Base herausgestellt, die den Alkohol deprotoniert.

Einer der wichtigsten Fortschritte auf dem Gebiet der Alkohol-Oxidation der letzten Jahre ist Corma und Mitarbeitern gelungen.<sup>74</sup> Sie zeigten, dass Au/CeO<sub>2</sub>-Katalysatoren die selektive Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden und Ketonen mit O<sub>2</sub> unter milden Bedingungen katalysieren – und zwar lösungsmittelfrei und pH-neutral bei 80°C oder im basisch wässrigen Medium bei 50°C, jeweils bei Atmosphärendruck. Die lösungsmittelfreien Versuche lieferten Ketone, die im wässrigen Medium Carbonsäuren – jeweils mit Umsätzen und Selektivitäten von bis zu 99 % . Weiterführende Studien von Enache und Mitarbeitern führten zu einer Verbesserung der Aktivität durch die Verwendung eines bimetalischen Au-Pd/TiO<sub>2</sub>-

Katalysators.<sup>75</sup> Die Aktivität der lösungsmittelfreien, aeroben Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd wurde somit von  $24 \text{ mol/h} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}}$  auf  $165 \text{ mol/h} \cdot \text{kg}_{\text{Kat}}$  gesteigert.



**Abb. 11:** Oxidation von Alkoholen an Edelmetall-Aktivkohlekatalysatoren.

Reaktionsbedingungen:  $c(\text{Alkohol}) = 0,35 \text{ mol/l}$ ; Alkohol/Katalysator = 1000:1 (mol/mol); NaOH = 1 Äquiv.;  $p(\text{O}_2) = 300 \text{ kPa}$ ;  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>73</sup>

**Anwendungen für Gold-Trägerkatalysatoren.** Für Gold-Trägerkatalysatoren wurden sowohl für Oxidations- als auch Reduktionsreaktionen in der Gas- und Flüssigphase vielfältige Anwendungen erforscht (Tab. 2). Darunter ist die selektive Oxidation von Polyolen aus nachwachsenden Rohstoffen zu hochwertigen Chemikalen von großem industriellen Interesse.<sup>67, 76-79</sup> Ein am Johann Heinrich von Thünen-Institut/Braunschweig entwickeltes Verfahren zur selektiven Oxidation von Glucose zu Gluconsäure an Gold-Aluminiumoxid-katalysatoren wurde mit der Firma Südzucker patentiert und in einer Pilotanlage getestet.<sup>80-82</sup>

**Tab. 2:** Beispiele für die Anwendung von Gold-Trägerkatalysatoren in der Katalyse

Reaktion		Literatur
Oxidation von ...	CO	83
	CO in Gegenwart von H <sub>2</sub> (PROX)	84
	Kohlenwasserstoffen	56
	Kohlenhydraten	67
	Polyolen	71
	Propen zu Propenoxid	85
	Ethylen zu Vinylacetat	86
	H <sub>2</sub> zu H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	87
Dehydrierung von ...	Methanol	88
	Ameisensäure	89
Hydrierung von ...	Olefinen	58
	Aromaten	90
	CO <sub>2</sub>	91
weitere...	Wassergas-Shift-Reaktion	92
	Hydrochlorierung: Acetylen zu Vinylchlorid	93
	Autoabgasbehandlung (NO <sub>x</sub> )	94
	Luftreinigung	95, 96

## 2.4 Bestimmung der Oberflächen von Gold-Trägerkatalysatoren

**Reaktionsraten.** Die Bestimmung der katalytischen Aktivität von Edelmetall-Trägerkatalysatoren erfolgt in der Regel als spezifische Reaktionsrate  $r_s$  in mol/s·g<sub>EM</sub> bzw. mol/s·mol<sub>EM</sub>. Diese kann unter nicht-diffusionslimitierten Reaktionsbedingungen aus der initialen Reaktionsrate  $r$  und der tatsächlichen Edelmetallbeladung errechnet werden. Die Normierung der Reaktionsrate auf das Edelmetallgewicht ist zwar aus praktischen Erwägungen nachvollziehbar. So ist z. B. die analytische Information der Edelmetallbeladung mittels optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. *inductively coupled plasma optical electron spectrometry*, ICP-OES)<sup>97</sup> und auch die Ermittlung des Kostenfaktors des Edelmetalles leicht zugänglich. Ein Nachteil dieser Normierung ist jedoch die Tatsache, dass es sich bei Edelmetall-Trägerkatalysatoren i. d. R. um fein verteilte Edelmetallpartikel handelt,

deren innere Atome als reaktive Zentren ausgeschlossen sind und dennoch in die Normierung mit einfließen – schließlich ist das ermittelte Edelmetallgewicht die Summe der inneren und der Oberflächenatome. Da weiterhin die Edelmetallpartikelgröße bzw. die Dispersität einen signifikanten Einfluss auf die Aktivität hat (Kap. 2.3.1, Abb. 9), ist diese zusätzliche Information zur Bewertung der spezifischen Reaktionsrate unerlässlich.

Aus wissenschaftlicher Sicht sollte deshalb die katalytische Aktivität bevorzugt als TOF angegeben werden, da bei dieser Größe die Reaktionsrate auf die Anzahl der reaktiven Zentren eines Katalysators bezogen wird. Da die exakte, d. h. qualitative und quantitative, Kenntnis der katalytisch aktiven Spezies eines geträgerten Edelmetallkatalysators für viele katalytischen Systeme oft schwer zugänglich ist, stellt die flächennormierte Reaktionsrate  $r_a$  ( $\text{mol/s}\cdot\text{m}^2_{\text{EM}}$ ) einen guten Kompromiss zwischen spezifischer Reaktionsrate und TOF dar. Diese Größe ist insofern von Vorteil, als dass bei der Normierung nur die Oberflächenatome (Oberfläche) berücksichtigt werden und nicht, wie bei der spezifischen Reaktionsrate, auch jene Atome, die sich im Inneren des Partikels befinden und an der Reaktion direkt nicht beteiligt sind. Darüber hinaus eröffnet die flächennormierte Reaktionsrate unter qualitativer Kenntnis der aktiven Oberflächenspezies auch die Ermittlung der TOF.

**Spezifische Oberfläche.** Zur Transformation der spezifischen in eine flächennormierte Reaktionsrate benötigt man die spezifische Edelmetalloberfläche  $a_s$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ). Die Physisorption von gasförmigen Sondenmolekülen dient der Bestimmung von spezifischen Oberflächen und zählt zu den Standard-Methoden der Festkörperanalytik (BET-Methode).<sup>98</sup> Die BET-Methode indes liefert aufgrund der unspezifischen Physisorption die integrale Oberflächeninformation und erlaubt keine Differenzierung zwischen Edelmetall und Trägermaterial. Chemisorptionsmethoden ermöglichen hingegen selektiv die Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Edelmetallen für Edelmetall-Trägerkatalysatoren.

**Chemisorptionsmethoden.** Aus der quantitativen Bestimmung der Stoffmenge eines Sondenmoleküls, das selektiv auf der Edelmetalloberfläche idealerweise als Monolage chemisorbiert, kann die Metalloberfläche ermittelt werden. Die dazu grundlegend benötigten Informationen sind i) die Anzahl an Oberflächenatomen pro Flächeneinheit und ii) das Verhältnis von Sondenmolekülen zu Oberflächenatomen.<sup>99</sup> Die detaillierte Erörterung der mathematischen Zusammenhänge erfolgt in Kap. 4.2.

**Gasphasenchemisorption.** Chemisorptionsmethoden, die Sondenmoleküle wie z.B.  $\text{CO}$ <sup>100</sup>,  $\text{H}_2$  oder  $\text{O}_2$ <sup>101</sup> verwenden, sind aufgrund der selektiven Adsorption der Gase an Edelmetallen

geeignet, die Edelmetalloberfläche und auch die Dispersität von Edelmetall-Trägerkatalysatoren zu bestimmen.<sup>102</sup> Beschränkungen existieren durch Eigenschaften der Trägermaterialien oder des Edelmetalls: (i) Mittels H<sub>2</sub>- oder O<sub>2</sub>-Chemisorption lassen sich Goldkatalysatoren, wie z. B. Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> untersuchen, deren Träger redoxpassiv sind. Jedoch sind diese Methoden für redoxaktive Träger wie z. B. TiO<sub>2</sub> oder CeO<sub>2</sub>, ungeeignet, da diese in O<sub>2</sub>- oder H<sub>2</sub>-Atmosphäre oxidiert oder reduziert werden und somit das Messergebnis verfälschen.<sup>101</sup> (ii) Die CO-Chemisorption weist bezüglich der Bestimmung der Oberflächenbeladung (Anzahl der Adsorbatmoleküle pro Oberflächenatom) Ungenauigkeiten auf, da CO dissoziativ oder assoziativ linear, überbrückend oder endständig absorbieren kann. Ein weiteres Problem, der sogenannte *spill-over-effect*, bei dem das Adsorbat nach Adsorption am Edelmetall zum Trägermaterial migriert, konnte kürzlich am System CO an Au/TiO<sub>2</sub> umgangen werden, indem der Träger bei 157 K selektiv hydriert wurde.<sup>103</sup>

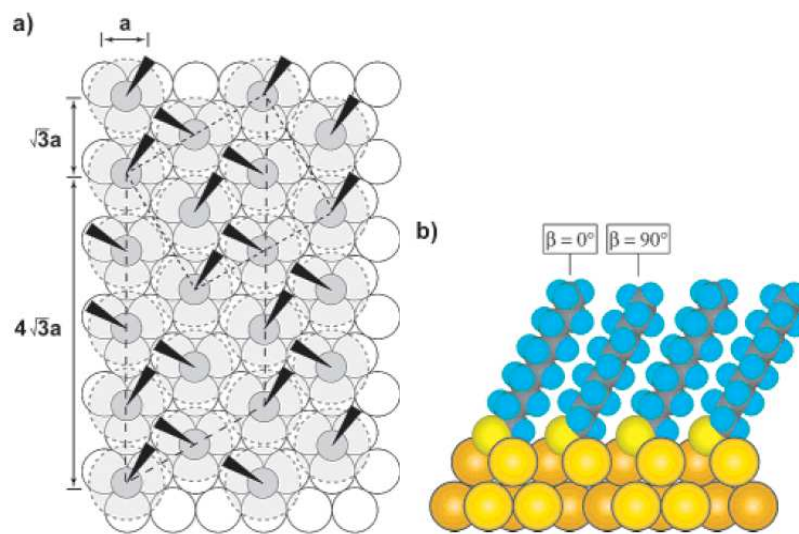
**Flüssigphasenchemisorption.** Die Chemisorption von Molekülen wie z. B. Alkanthiolen aus der Flüssigphase stellt eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche dar.<sup>104-106</sup> Alkanthiole zeigen eine große Affinität zu Gold<sup>107</sup> und bilden auf Goldoberflächen selbstorganisierende Monoschichten (engl. *self-assembled monolayers*; SAMs).<sup>108-111</sup> Diese Monoschichten können sich in kristalline, auch epitaxiale Strukturen mit gleicher Ausrichtung organisieren, aus deren Anordnung Rückschlüsse auf die Oberfläche des Substrates gezogen werden können. Durch die geometrische Anordnung der Alkanthiolmoleküle auf einer Goldoberfläche kann das Verhältnis von Sondenmolekülen zu Oberflächenatomen ermittelt werden.

**SAMs.** Selbstorganisierende Monolagen bilden sich durch die Adsorption von Molekülen mit Tensidstruktur auf der Oberfläche eines Substrates aus einer homogenen Lösung. Die Organisation der Monolage erfolgt durch die Affinität der Kopfgruppe zum Substrat und durch die attraktiven Wechselwirkungen der Alkylgruppen untereinander.<sup>112</sup> Diesbezüglich kommt der Bildungsenthalpie der Au-S-Bindung (40–50 kcal/mol)<sup>113</sup> die größte Bedeutung zu. Darüber hinaus leistet die van-der-Waals-Wechselwirkung der Ketten einen weiteren Stabilisierungsbeitrag, der in Abhängigkeit von der Kettenlänge pro Methylengruppe ca. 1,0 kcal/mol beträgt.<sup>114</sup>

Ausgehend von der hexagonalen Struktur der (111)-Goldoberfläche adsorbieren die *n*-Alkanthiole in einer gleichfalls hexagonalen Anordnung (Abb. 12a). Sie besetzen dabei jede sechste *hollow-side*, d. h. die dreischenkige Lücke, die sich aus drei (111)-Oberflächenatomen ergibt.<sup>115</sup> In dieser als  $(n\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  ( $n = 1-6$ ; R = Rotation, bezeichnet die vom Substrat



abweichende Orientierung der Überstruktur) bezeichneten Überstruktur besteht eine Diskrepanz zwischen dem Platzbedarf der Alkylketten und den durch die von der Goldoberfläche vorgegebenen Kristallstrukturen. Folglich kippen die Alkylketten in einen Neigungswinkel  $\alpha$  (Abb. 12b) und drehen sich mit dem Drehwinkel  $\beta$  um die Längsachse. Unter Berücksichtigung einer (100)-Goldoberfläche ergibt sich eine  $c$  ( $2 \times 2$ )-Überstruktur mit einem Neigungswinkel von  $14^\circ$ .<sup>114</sup> Die Überstrukturen bilden in ihren Ausrichtungen Domänen aus.



**Abb. 12:** Schematische Darstellung einer Decanthiol-SAM auf einer Au(111)-Oberfläche bei maximaler Bedeckung. (a) Darstellung der Draufsicht auf eine Thiol-bedeckte Goldoberfläche. Dunkelgraue Kreise markieren Schwefelatome, die in den Lücken von je drei Goldatomen (weiße Kreise) adsorbieren. Hellgraue Kreise mit gestrichelten Linien indizieren die Projektionsfläche der Alkanketten. Die schwarzen Keile indizieren die alternierende Orientierung der terminalen Methylgruppen in der Überstruktur (engl. *superlattice*). (b) Seitliche Ansicht einer Alkanthiol-SAM mit einem Neigungswinkel  $\alpha$  von ca.  $30^\circ$ . Zu beachten ist die alternierende Rotation der terminalen Methylgruppe, die durch den Drehwinkel  $\beta$  charakterisiert wird. Darstellung nach Love.<sup>108</sup>

Die Ausbildung der Monolage folgt prinzipiell dem Langmuir-Gesetz: Die Adsorptionsrate  $d\theta/dt$  ist proportional der Anzahl an freien Adsorptionsplätzen und somit abhängig vom bereits erreichten Bedeckungsgrad  $\theta$  (Formel 1). Innerhalb weniger Minuten wird so eine Monolage mit 80–90 % Bedeckungsgrad gebildet. Die Reorganisation und Ordnung der Monolage führt dann über 12–18 Stunden zur näherungsweise kompletten Bedeckung der Oberfläche.<sup>115</sup> Die Selbstorganisation ist des Weiteren abhängig vom Lösungsmittel: Weniger polare Lösungsmittel führen zu einer schnelleren, jedoch weniger organisierten Selbstanordnung. Außerdem führen

erhöhte Temperaturen zu einer schnelleren Selbstorganisation, die mit einer Reduktion möglicher Fehlstellen einhergeht.<sup>108</sup>

$$\frac{d\theta}{dt} = R(1 - \theta)$$

Formel 1

Als Standardmethode zur Präparierung von SAMs wird die Immersion (lat. Eintauchen, Einbetten) angewandt, bei der das Adsorptionsmittel bekannter Masse in eine Adsorbatlösung bekannter Konzentration „getaucht“ bzw. darin dispergiert wird. Das Gefäß wird verschlossen und bei konstanter Temperatur geschüttelt. Nachdem sich ein Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hat, wird eine Probe der überstehenden Lösung entnommen und quantitativ analysiert. Unter Verwendung eines UV-aktiven Sondenmoleküls besteht die elegantere Variante darin, die Lösung über ein Katalysatorbett und durch eine UV-Messzelle zirkulieren zu lassen, um die Adsorptionsisotherme bestimmen zu können.<sup>104</sup>

**SAMs an Nanopartikeln.** Alkanthiol-SAMs an 2-dimensionalen (2D) Gold-Modelloberflächen unterscheiden sich jedoch wesentlich von solchen auf Nanopartikeln. Zum einen bestehen die Oberflächen kleiner Nanopartikel in hohem Grade aus niedervalenten Gold-Oberflächenatomen: An einem 1–2 nm großen Goldpartikel befinden sich ~ 45 % aller Atome an Ecken oder Kanten.<sup>116</sup> Zum anderen verursacht die starke Krümmung der Cluster höhere Freiheitsgrade für die Alkanketten.<sup>108</sup> Thermogravimetrische Analysen (TGA) offenbarten, dass kleine Nanopartikel, die als kuboktaedrische Partikel behandelt wurden, eine höhere Dichte an Alkanthiolen pro Oberflächenatome (Oberflächenbeladung > 60 %) im Vergleich zu idealen 2D Au(111)-Oberflächen (33 %) aufweisen.<sup>116</sup>

Zur Bestimmung der Au-Oberfläche von Gold-Trägerkatalysatoren wurden Alkanthiole eingesetzt.<sup>117</sup> Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte anhand der Annahmen, dass die Morphologie der Partikel sphärischer Natur ist und die Adsorptionseigenschaften in Analogie zu flachen Goldoberflächen steht. Die zuvor beschriebene, semi-empirische Erkenntnis zur Oberflächenbeladung fand in diesem Berechnungsmodell der spezifischen Oberflächen keine Berücksichtigung.

**Selektivität der Sondenmoleküle.** Ein weiterer Aspekt für die Entwicklung einer Chemisorptionsmethode für Edelmetall-Trägerkatalysatoren ist die Selektivität der Adsorption. Untersuchungen zur Wechselwirkung von Alkanthiolen und Metalloxiden zeigten, dass bis auf CuO und AgO keine weiteren Metalloxide Alkanthiole adsorbierten.<sup>118,119</sup> Daraus lässt sich

schließen, dass für gängige Gold-Metalloxidkatalysatoren die selektive Adsorption von Alkanthiolen an Gold erfolgte. Es wurde von der gleichen Forschungsgruppe um G. M. Whitesides und R. G. Nuzzo gezeigt, dass im Gegensatz zu Alkanthiolen Hydroxamsäuren bestens geeignet sind, um SAMs an Metalloxiden zu bilden.<sup>120</sup>

## 2.5 Stand der Wissenschaft - Fazit

**Oxidative Spaltung von Fettsäurederivaten.** Zur Gewinnung von Mono- und Dicarbonsäuren aus einfach ungesättigten Fettsäuren, wie z. B. Ölsäure, Rizinolsäure und Erucasäure, existieren verschiedene Methoden der Oxidation: z. B. direkte oxidative Olefinspaltung, Ozonolyse, Epoxidierung, Dihydroxylierung und oxidative *vic*-Diolspaltung. Die Kombinationen der einzelnen Methoden als Eintopfreaktion oder in konsekutiven Reaktionsführungen können ebenfalls zu den gewünschten Produkten führen. Als Oxidationsmittel werden u. a. stöchiometrische Oxidanzien verwendet, wie z. B.  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaIO}_4$ ,  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ , deren Nachteil darin besteht, stöchiometrische Mengen von Abfall zu generieren. Oder es wird Ozon verwendet, das jedoch in seiner Herstellung energieaufwendig ist. Darüber hinaus existieren Methoden zur oxidativen Olefinspaltung, welche die umweltfreundlichen Oxidationsmittel  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder  $\text{O}_2$  verwenden.

Betrachtet man nur das umweltfreundlichste und günstigste Oxidationsmittel Sauerstoff, so muss festgestellt werden, dass für die direkte Spaltung von ungesättigten Fettsäuren keine Methode bekannt ist. Die Epoxidierung mit  $\text{O}_2$  gelingt zwar mit Epoxid-Ausbeuten von 99 %, verlangt jedoch nach einer „Opferverbindung“ und einem Radikalketteninitiator. Die aerobe Spaltung vicinaler Dirole gelingt zwar mit Ausbeuten von ca. 50 %. Allerdings ist dafür der Einsatz eines Co(II)katalysators notwendig, der zum einen krebserregend ist und zum anderen ein homogener Katalysator – also für die Rezyklierung oder auch für die kontinuierliche Reaktionsführung ungeeignet.

Bisher existiert keine Methode, mit der direkt oder indirekt ungesättigte Fettsäuren aerob zu Mono- und Dicarbonsäuren gespalten werden können und die sich eines umweltunbedenklichen und wiederverwendbaren, heterogenen Katalysators bedient. Daher wird in dieser Dissertation an einer Methode geforscht, die diesen Anforderungen gerecht wird. Im Speziellen wird die aerobe Spaltung vicinaler Dirole in den Mittelpunkt der Forschung gerückt, da dieser zweite Schritt, ausgehend vom Olefin, im Reaktionsverlauf die finale Spaltung der C–C-Bindung beinhaltet. Aufgrund dessen werden oxidierte Fettsäurederivate als Ausgangsstoffe eingesetzt,

wie z.B. dihydroxylierte/r Ölsäure/-methylester, dihydroxylierte Rizinolsäure und Erucasäure sowie epoxidierte Ölsäure und epoxidiertes *High Oleic*-Sonnenblumenöl.

**Gold als heterogener Oxidationskatalysator.** Gold-Trägerkatalysatoren zeigen in diversen Anwendungen und speziell in der aeroben Oxidationskatalyse herausragende katalytische Eigenschaften. Als wesentliche Voraussetzung dafür wurde die Au-Partikelgröße identifiziert: In vielen Beispielen zeigten Goldkatalysatoren  $< 5$  nm die höchsten Aktivitäten. Zur Herstellung dieser nanoskaligen Gold-Trägerkatalysatoren sind die Imprägnierung (IMP) und die Auffällung mit NaOH oder Harnstoff (DPN bzw. DPU) etabliert. Wichtige Anwendungsgebiete von Gold-Trägerkatalysatoren sind die Oxidationen von Alkoholen und Polyolen. Lösungsmittelfrei sind so Aldehyde/Ketone, in basisch-wässrigen Medien Carbonsäuren/ $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren zugänglich.

Bisher existiert keine Methode, bei der Edelmetall-Trägerkatalysatoren, und speziell Gold-Trägerkatalysatoren, in der oxidativen Spaltung vicinaler Diole verwendet werden. Die Oxidation von Ethylenglykol, dem einfachsten vicinalen Diol, an Gold-Trägerkatalysatoren führt mit hoher Selektivität zur Glykolsäure und nicht zum Spaltprodukt  $\text{CO}_2$ .

**Spezifische Goldoberfläche.** Die Bestimmung der Katalysatoraktivität anhand der flächennormierten Reaktionsrate ist im Vergleich zur spezifischen Reaktionsrate von höherer Präzision, da nur Oberflächenatome eines Nanopartikels und nicht auch seine inneren Atome berücksichtigt werden. Dadurch wird der für die Katalysatoraktivität wesentliche Parameter der Edelmetallpartikelgröße berücksichtigt. Zur Ermittlung der flächennormierten Reaktionsrate wird die Größe der spezifischen Oberfläche der Edelmetallkomponente, hier der Goldoberfläche, benötigt. Diese kann durch Chemisorptionsmethoden bestimmt werden. Flüssigphasenchemisorptionsmethoden bedienen sich der Ausbildung von selbstorganisierenden Monolagen der Sondenmoleküle. Unter Kenntnis von Bedeckungsdichte der Monolage und der Anzahl von Oberflächenatomen pro Flächeneinheit des Substrates ist es möglich, die spezifische Oberfläche zu berechnen.

Untersuchungen an einer zweidimensionalen (111)-Goldoberfläche zeigten, dass die Bedeckungsdichte von *n*-Alkanthiolen 33 % beträgt. Für Gold-Nanopartikel mit ca. 1 nm Durchmesser wurde hingegen eine Bedeckungsdichte von  $> 60$  % ermittelt. Diese und weitere Erkenntnisse wurde bisher bei der Berechnung von spezifischen Oberflächen aus Chemisorptionsexperimenten nicht berücksichtigt.

---

Es bedarf deshalb einer eingehenden Analyse des Berechnungsmodells, das bisher auf den Annahmen beruht, dass die Partikelgeometrie sphärisch ist und die Oberflächen- und Adsorptions-eigenschaften von geträgerten Gold-Trägerkatalysatoren in Analogie zu zweidimensionalen Goldmodelloberflächen stehen.

### 3 MATERIAL UND METHODEN

Nanoskalige Gold-Trägerkatalysatoren werden in dieser Arbeit nach den folgenden literaturbekannten Methoden hergestellt: Imprägnierung (IMP),<sup>62</sup> Auffällung (DPN und DPU)<sup>67</sup> und Ionenaustauschmethode (DAE)<sup>68</sup> (Kap. 3.2). Diese Methoden werden exemplarisch erläutert. Eine Übersicht über die Syntheseparameter für die einzelnen Katalysatoren wird in Tab. 3 gegeben. Als Trägermaterialien wurden sowohl die redoxpassiven Metalloxide  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , als auch die redoxaktiven Träger  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ausgewählt. Die Charakterisierung der hergestellten Katalysatoren mittels ICP-OES (Goldgehalt) und TEM (Goldpartikelgröße als mittlerer Durchmesser) ist in Kap. 3.3 beschrieben. Im Anschluss wird eine modifizierte Methode zur Bestimmung der spezifischen Goldoberfläche mittels Flüssigphasenchemisorption vorgestellt, sowie die optionale Oberflächenmodifikation der Trägermaterialien dargestellt (Kap. 3.4). Im Kap. 3.5 werden abschließend die Experimente zur katalytischen Oxidation – sowohl die Ethylenglykoxidation, als auch die oxidative Spaltung vicinaler Dirole – behandelt, wobei auf zwei unterschiedliche Aufbauten für die Druckreaktionen eingegangen wird.

#### 3.1 Materialien

##### 3.1.1 Kommerzielle Ausgangsverbindungen

**Herstellung von Gold-Trägerkatalysatoren.** Zur Herstellung des Gold-Präkursors Tetrachloridogoldsäure  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  wurden Gold (99,9995 %), 37 %-ige Salzsäure sowie konzentrierte Salpetersäure (Fa. Sigma-Aldrich) verwendet. Die Goldfällung wurde mit  $\text{NaOH}$  ( $\geq 98$  %, Fa. Sigma-Aldrich),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Fa. Sigma-Aldrich) Harnstoff ( $\geq 98$  %, Fa. Sigma-Aldrich), Magnesiumcitrat ( $\text{Mg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , ( $\geq 98$  %, Fa. Sigma-Aldrich) und Ammoniaklösung ( $\geq 25$  Gew.-%, Fa. Fluka) durchgeführt. Aluminium(III)-oxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Puralox HP 14/150, Fa. Sasol), Magnesium(II)-hydroxid ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , Fa. Sigma-Aldrich), Titan(IV)-oxid ( $\text{TiO}_2$ , P25, Fa. Evonik), Zirkon(IV)-oxid ( $\text{ZrO}_2$ , Fa. Riedel-de-Häen), Cer(IV)-oxid ( $\text{CeO}_2$ , Fa. Acros) und Eisen(III)-oxid ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) wurden als Trägermaterialien verwendet. Zur Herstellung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  diente  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 98$  %, Fa. Sigma-Aldrich) als Ausgangsmaterial.

**Flüssigphasenchemisorption.** Zur Bestimmung der spezifischen Goldoberfläche wurde Dodecanthiol ( $\geq 98\%$ , Fa. Sigma-Aldrich) eingesetzt. Als interner Standard für die Quantifizierung diente Undecanol (99 %, Fa. Sigma-Aldrich). Bei der Oberflächenmodifizierung von Trägermaterialien kam Acetohydroxamsäure ( $\geq 98\%$ , Fa. Acros) zum Einsatz.

**Katalytische Testung.** Ethylenglykol der Fa. Riedel-de-Häen ( $> 99,8\%$ ) sowie Sauerstoff (5.0, Fa. Air Liquide) dienten als Edukte für die Vergleichsreaktion der Ethylenglykoloxidation. Die qualitative Analytik wurde mittels der Referenzsubstanzen Oxalsäure ( $\geq 99\%$ , Fa. Sigma-Aldrich), Glyoxylsäure-Monohydrat ( $\geq 97\%$ , Fa. Sigma-Aldrich) und Glycolsäure ( $> 97\%$ , Fa. Sigma-Aldrich) durchgeführt. Zur Quantifizierung wurde der interne Standard Propionsäure ( $\geq 99,5\%$ , Fa. Sigma-Aldrich) eingesetzt.

**Oxidative Spaltung vicinaler Dirole.** Als Ausgangsverbindungen für die Dihydroxylierung dienten *High Oleic*-Sonnenblumenöl (Fa. T + T Oleochemie, 92,5 % Ölsäure), Ölsäure (90 %, Fa. ABCR), Erucasäure (90 %, Fa. Sigma-Aldrich) und Rizinolsäure (80 %, Fa. Sigma-Aldrich). Zur Dihydroxylierung wurden Methyltrioxorhenium (MTO, 98 %, Fa. ABCR), *tert*-Butanol ( $\geq 99\%$ , Fa. Sigma-Aldrich), Wasserstoffperoxidlösung (30 %, Fa. Fluka) und Magnesiumsulfat (wasserfrei,  $\geq 98\%$ , Fa. Merck) verwendet. Des Weiteren wurden Epoxi-*High-Oleic*-Sonnenblumenfettsäuremethylester (ESME, Iodzahl = 4,1) und Epoxi-*High-Oleic*-Sonnenblumenöl (EHOSO, Iodzahl = 2,3) der Fa. HOBUM als Ausgangsverbindung für die oxidative *vic*-Diolsplaltung verwendet. Bei der quantitativen Analyse kamen die Referenzsubstanzen Octansäure (99 %, Fa. Acros), Octandisäure (99 %, Fa. Acros), Nonansäure (97 %, Fa. Acros), Nonandisäure (98 %, Fa. Acros), Dodecandisäure (99 %, Fa. Acros) und Tridecandisäure (94 %, Fa. Acros), sowie als interner Standard *n*-Decan ( $> 99\%$ , Fa. Acros) zum Einsatz.

### 3.1.2 Herstellung von Ausgangsverbindungen

**Tetrachloridogoldsäure.**  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  wurde nach bekannter Methode synthetisiert.<sup>121</sup> Dazu wurden 18,18 g Gold in 110 ml Königswasser aufgelöst und die Salpetersäure abgeraucht. Dreimalig wurde die Lösung mit konzentrierter Salzsäure verdünnt und eingengt. Bei 60 °C wurde die resultierende Lösung zur Trockne eingengt und lieferte soquantitativ das gelb-orange-kristalline Produkt.

**Eisen(III)-oxid.** Das Trägermaterial  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wurde präpariert indem zu 300 ml  $\text{H}_2\text{O}$  bei 60 °C über 30 min eine 1 M Lösung von  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  und eine 1 M Lösung von NaOH hinzugegeben wurden. Dabei wurde die Zutropfgeschwindigkeit so angepasst, dass die Fällung

konstant bei pH = 8 erfolgte. Im Anschluss wurde weitere 30 min gerührt, auf 20 °C abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wurde dreimalig mit H<sub>2</sub>O gewaschen, bei 80 °C getrocknet und in einer Kugelmühle zermahlen. Von dem resultierenden Pulver wurde die Siebfraktion 120–250 µm verwendet.

**Dihydroxystearinsäuremethylester (DSME).** Die Umesterung von HOSO zum Methyloleat erfolgte nach einer Standardmethode, wie in Referenz 122 beschrieben. Durch Ausfrieren und anschließender Filtration – unter Berücksichtigung der physikalischen Eigenschaften von Glycerin und Methyloleat – wurde das Nebenprodukt Glycerin abgetrennt. Die Qualität (90 %) des Ölsäuremethylesters (ÖSME) wurde durch eine <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Analyse bestimmt (Bruker AV 300, 300 MHz; Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>).

ÖSME:<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 5.35 (m, 2H, -HC=CH-), 3.66 (s, 3H, -CO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.29 (dd, 2H, α-CH<sub>2</sub>), 1.8-2.2 (m, 4H, -H<sub>2</sub>C-C=C-CH<sub>2</sub>), 1.6 (dd, 2H, β-CH<sub>2</sub>), 1.1-1.5 (m, 20H, -CH<sub>2</sub>-), 0.9 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>)

Zur Dihydroxylierung der Fettsäure nach Herrmann und Mitarbeitern<sup>29</sup> wurde zunächst *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) hergestellt indem eine Lösung aus 120 ml *tert*-Butanol und 50 ml 30 %-iger Wasserstoffperoxidlösung mit 33,3 g wasserfreiem Magnesiumsulfat versetzt und mittels Wasserbad/Eis auf 30 °C temperiert wurde. Die Suspension wurde vier Stunden gerührt und im Anschluss filtriert. 100 ml des TBHPs (1 mol) wurden mit 333 mg Methyltrioxorheniums (MTO, 13,3 mmol) versetzt. Zu dieser Lösung wurden 150 mmol des Fettsäurederivates gegeben und 24 Stunden bei 30–50 °C (in Abhängigkeit vom Löslichkeitsverhalten) gerührt. Der exothermen Reaktion während der ersten 30 min wurde mittels Wasser/Eis-Bad entgegengewirkt. Nach beendeter Reaktion wurde durch Zugabe von Natriumbisulfit das Peroxid zerstört. Die Lösung wurde eingeeengt, in Hexan aufgenommen und zur Fällung des Produktes 15 Stunden bei 4 °C kühl gestellt. Der so entstandene Niederschlag wurde filtriert, mit Hexan gewaschen und aus MTBE/Hexan umkristallisiert. Nach der Trocknung des Produktes erfolgte dessen Analyse durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und GC-MS (unter Zugabe von 250 µl Trimethylsulfonylhydroxid, TMSH zu 1 ml Probenvolumen in MeCN).

DSME: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ 3.75 (s, 3H, -CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.5 (breite s, 2H, -OH), 2.35 (dt, 2H, -CH-OH), 1.2-1.7 (m, 28H, -CH<sub>2</sub>-), 0.95 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>)



**Dihydroxystearinsäure (DS).** 47 g (~ 150 mmol) technische Ölsäure (90 %) wurden der zuvor beschriebenen Prozedur unterzogen. Aufgrund des Löslichkeitsverhaltens Reaktionslösung wurde die Reaktion bei 50 °C durchgeführt.

DS:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  12.1 (s, H,  $-\text{CO}_2\text{H}$ ), 3.5 (breite s, 2H,  $-\text{OH}$ ), 2.25 (dt, 2H,  $-\text{CH-OH}$ ), 1.2-1.7 (m, 28H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.9 (t, 3H,  $-\text{CH}_3$ )

**Trihydroxystearinsäure (TS).** 56 g (~ 150 mmol) technische Rizinolsäure (80 %) wurden der zuvor beschriebenen Prozedur unterzogen. Aufgrund des Löslichkeitsverhaltens der Reaktionslösung wurde die Reaktion bei 40 °C durchgeführt.

GC-MS: m/z: 383 [ $\text{M}^+$ ], 257 [ $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{CO}_2\text{CH}_3\text{I}^+$ ], 157 [ $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{CO}_2\text{HI}^+$ ]

**Dihydroxybehensäure (DB).** 56 g (~ 150 mmol) technische Erucasäure (90 %) wurden der zuvor beschriebenen Prozedur unterzogen. Aufgrund des Löslichkeitsverhaltens der Reaktionslösung wurde die Reaktion bei 60 °C durchgeführt.

GC-MS: m/z: 331 [ $\text{M}^+$ ], 215 [ $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{I}^+$ ], 131 [ $\text{C}_8\text{H}_{19}\text{OI}^+$ ]

### 3.2 Präparation der Gold-Trägerkatalysatoren

#### 3.2.1 Imprägnierung

Zur Herstellung der Katalysatoren Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -IMP und Au/ $\text{CeO}_2$ -IMP wurde die Imprägnierung entsprechend der *incipient wetness*-Variante angewandt.<sup>62</sup> Dazu wurde zunächst das Porenvolumen der Trägermaterialien ermittelt. 600 mg  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (50 Gew.-% Au) wurden in jenem Volumen Wasser gelöst, welches dem Porenvolumen von 30 g Trägermaterial entspricht. Die Präkursorlösung wurde zu 30 g Trägermaterial gegeben, aufgeschlämmt und eine Stunde altern gelassen. Im Anschluss wurde die Aufschlämmung zunächst zweimal mit 200 ml 1 M ammoniakalischer Lösung und dann zweimal mit Wasser suspendiert, zentrifugiert und dekantiert. Der Rückstand wurde 16 Stunden unter Vakuum bei 50 °C getrocknet und im Anschluss vier Stunden mit Luft bei 250–300 °C kalziniert (Heizrate 1 K/min).

#### 3.2.2 Auffällungsmethoden

**Deposition-Precipitation mit NaOH (DPN).**<sup>67</sup> Mittels Auffällung mit NaOH wurden die Katalysatoren Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -DPN1 bis 3 (nominelle Goldbeladung: 1, 3 und 5 Gew.-%), und

Au/TiO<sub>2</sub>-DPN hergestellt. Zur Katalysatorpräparation nach der DPN-Methode wurden 30 g Trägermaterial in 600 ml Wasser dispergiert. Bei 70 °C wurden der Suspension unter Rühren 450 ml der 3,4 mM HAuCl<sub>4</sub>-Lösung (≈ 300 mg Au, 1 Gew.-% nominelle Goldbeladung) mit 4 ml/min zugetropft. Zur Fällung wurde der pH-Wert der Suspension durch die Zugabe von 0,1 M NaOH konstant bei 7,0 gehalten. Dabei war es von Vorteil, die Zudosierung mit einem Titrierautomaten (Titrando 842, Fa. Metrohm) vorzunehmen. Nach beendeter Zugabe wurde die Suspension eine Stunde weitergerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Eine mit einer 0,1 M NaOH-Lösung neutralisierte Magnesiumcitratlösung ( $n = 9,1$  mmol,  $c = 50$  mmol/l) wurde zur Reduktion und Stabilisierung der Goldpartikel zugesetzt und eine weitere Stunde gerührt. Der Feststoff wurde dann durch Zentrifugation und Dekantieren abgetrennt, dreimal mit Wasser gewaschen, 16 Stunden unter Vakuum bei 50 °C getrocknet und drei Stunden bei 250 °C an der Luft kalziniert (Heizrate 1 K/min).

In einer Variation der DPN-Methode<sup>123</sup> wurden die Katalysatoren Au/ZrO<sub>2</sub>-DPN und Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN hergestellt. Abweichend von der zuvor beschriebenen Methode wurde die Fällung mittels 0,2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung durchgeführt und kein Magnesiumcitrat hinzugegeben.

***Deposition-Precipitation mit Urea (DPU).***<sup>67</sup> Mittels DPU-Methode wurden die Katalysatoren Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPU, Au/TiO<sub>2</sub>-DPU, Au/CeO<sub>2</sub>-DPU und Au/Mg(OH)<sub>2</sub>-DPU hergestellt. Zu einer auf 80 °C erhitzten Suspension aus 30 g Trägermaterial in 1 l Wasser wurden 450 ml der 3,4 mM HAuCl<sub>4</sub>-Lösung (≈ 300 mg Au) und 20 ml einer 7,6 M Harnstofflösung (100 Äquivalente) gegeben und unter Rückfluss vier Stunden intensiv gerührt. Nachdem die Suspension im Anschluss auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurden 100 ml einer mit einer 0,1 M NaOH-Lösung neutralisierten 91 mM Magnesiumcitratlösung (6 Äquivalente) zur Reduktion und Stabilisierung der Goldpartikel in einem Guss hinzugegeben und eine weitere Stunde gerührt. Der Feststoff wurde dann, analog der DPN-Methode, durch Zentrifugation und Dekantieren abgetrennt, dreimal mit Wasser gewaschen, 16 Stunden unter Vakuum getrocknet und vier Stunden bei 200 °C an der Luft kalziniert (Heizrate 1 K/min).

### 3.2.3 Ionenaustauschmethoden

Die DAE-Methode<sup>68</sup> wurde verwendet, um den Katalysator Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DAE herzustellen. Dazu wurden 10,5 l einer 0,144 mM HAuCl<sub>4</sub>-Lösung (≈ 300 mg [Au]) auf 70 °C erhitzt. Die Lösung wurde nach Zugabe von 30 g Trägermaterial 20 Minuten gerührt. (Sicherheitshinweis: Um sicherzustellen, dass im Folgenden kein Knallgold entstanden war, wurden 2 ml entnommen, filtriert, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Hydrazinhydrat versetzt. Eine Farbreaktion sollte

ausbleiben, um die Vollständigkeit der Gold-Fällung anzuzeigen.) Im Anschluss wurden 50 ml konzentrierte Ammoniak-Lösung hinzugegeben, 20 Minuten gerührt und durch wiederholte Zentrifugation, Dekantieren und Aufschlämmen in 200 ml 50 °C warmen Wassers gewaschen. Der Rückstand wurde 16 Stunden bei 50 °C im Vakuum getrocknet und vier Stunden an der Luft bei 300 °C kalziniert (Heizrate 1 K/min).

**Tab. 3:** Übersicht über die Syntheseparameter zur Herstellung der Gold-Trägerkatalysatoren. A: Der Feststoff wurde durch Zentrifugation/Dekantieren und Aufschlüssen mit 200 ml 1M Ammoniak-Lösung (2 Wiederholungen) und Wasser (2 Wiederholungen) gewaschen. Waschmethode B: Der Feststoff wurde durch Zentrifugation/Dekantieren und Aufschlüssen mit 200 ml warmen Wassers (3 Wiederholungen)

Katalysator	Träger		Gold-Präkursor		Fällung		Additiv		Wasch-		Kalzinierung		
	$m_{\text{Träger}}$ [g]	$s_{\text{Träger}}$ [m <sup>2</sup> /g]	nominale Beladung [Gew.-%]	$\epsilon$ [mmol/l]	$V$ [ml]	pH	$T$ [°C]	Substanz	$n$ [mmol]	methode	Heizräte [K/min]	$T_{\text{calc}}$ [°C]	$t_{\text{calc}}$ [h]
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -IMP	30,0	151	1,0	27,7	55	---	20	---	---	A	1	300	4
Au/CeO <sub>2</sub> -IMP	30,0	13	1,0	152,3	10	---	20	---	---	A	1	250	4
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DPN1	10,0	151	1,0	5,1	100	7,0	70	Mg-Citrat	2,0	B	1	200	3
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DPN2	10,0	151	3,0	5,1	300	7,0	70	Mg-Citrat	6,0	B	1	200	3
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DPN3	10,0	151	5,0	5,1	500	7,0	70	Mg-Citrat	10,2	B	1	200	3
Au/TiO <sub>2</sub> -DPN	30,0	50	1,0	3,8	400	6,5	70	Mg-Citrat	9,1	B	1	250	3
Au/ZrO <sub>2</sub> -DPN*	30,0	5	1,0	3,4	450	8,0	70	---	---	B	1	200	2
Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DPN*	30,0	40	1,0	3,4	450	8,0	60	---	---	B	1	400	2
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DPU	30,0	151	1,0	5,1	300	---	70	Harnstoff Mg-Citrat	70,7 9,1	B	1	250	3
Au/TiO <sub>2</sub> -DPU	30,0	50	1,0	5,1	300	---	80	Harnstoff Mg-Citrat	151,5 9,1	B	1	250	4
Au/CeO <sub>2</sub> -DPU	30,0	103	1,0	3,4	450	---	80	Harnstoff Mg-Citrat	151,5 9,1	B	1	250	4
Au/MgO-DPU	30,0	30	1,0	7,6	200	---	80	Harnstoff Mg-Citrat	151,5 9,1	B	1	300	4
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DAE	30,0	151	1,0	0,15	10500	---	70	---	---	B	1	300	4

### 3.3 Katalysatorcharakterisierung

**ICP-OES.** Die Goldbeladung der hergestellten Katalysatoren wurde mittels optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES, Perkin Elmer Optima 3000-XL) bestimmt. Zu diesem Zweck wurden Proben der Gold-Trägerkatalysatoren (10 mg) einem Aufschluss mit HF/HNO<sub>3</sub>/HCl bei 200 °C und 8 MPa Druck in dem mikrowellenunterstützten Proben-Vorbereitungssystem Multiwave der Fa. Anton Paar/Perkin-Elmer unterzogen. Die aufgeschlossenen Proben wurden mit H<sub>2</sub>O auf 100 ml aufgefüllt und anschließend mittels ICP-OES vermessen. Zur spektroskopischen Analyse wurde die Emissionslinie bei 242,8 nm herangezogen. Die Untergrundkorrektur erfolgte durch Messungen unmittelbar neben den Signalen des Analyten. Die Messdaten wurden mit der Optima 3000-XL Software *ICP Win Lab*, ausgewertet und lieferten quantitative Informationen des Gold-Massenanteils (Gew.-%). In Tab. 6–9 sind die Ergebnisse der ICP-OES-Analysen als Mittelwert aus drei Bestimmungen angegeben.

**TEM.** Elektronenmikroskopische Aufnahmen wurden an verschiedenen Mikroskopen erstellt: (A) Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN1, Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN2 und Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN3 wurden an einem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop (engl. *high resolution transmission electron microscopy*, HRTEM) Titan 80-300 (Fa. FEI) mit einem Korrektor der Objektivlinse für sphärische Aberrationen bei 300 kV analysiert (Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin). Dazu wurde die Probe in Ethanol (absolut) mittels Ultraschall dispergiert. Ein Tropfen der Probe wurde auf ein rundes mit einer dünnen Kohlenstofflochfolie bedecktes Kupferdrahtgitter gegeben und mit einer Auflösung von 0,8 Å analysiert. (B) Au/CeO<sub>2</sub>-IMP wurde an einem wie zuvor beschriebenen Elektronenmikroskop analysiert (Center for Electron Nanoscopy, Denmark Technical University, Kgs. Lyngby, Dänemark). Dazu wurde die gemörserte Probe mit einem entsprechenden Kupferdrahtgitter (s. o.) in Kontakt gebracht. (C) Alle anderen Goldkatalysatoren wurden, wie in (B) beschrieben, vorbereitet und an einem CM 20 Ultra Twin TEM der Firma Philips mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV vermessen.

Die Bestimmung der durchschnittlichen Goldpartikelgröße erfolgte anhand von TEM-Bildern. Dazu wurden für jeden Katalysator ca. 100 Partikel vermessen, wobei die größte Ausdehnung der Partikel berücksichtigt wurde. Aus den somit erhobenen Daten wurden durch arithmetische Mittelung die durchschnittlichen Partikelgrößen bestimmt. Als Indikator für die Breite der

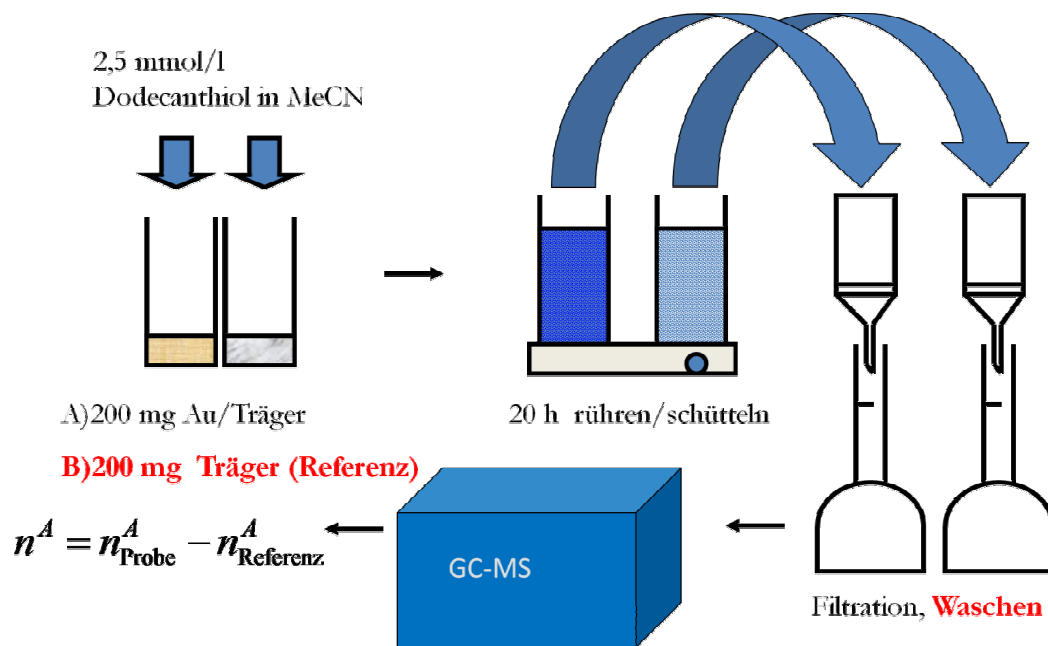
Partikelgrößenverteilungen sollen deren Standardabweichungen (z. B.  $d_a = 2,0 \pm 1,5$  nm) dienen. Die Ergebnisse der TEM-Analysen sind in den Tab. 6–9 angeführt.

**BET.** Die Katalysatoren wurden darüber hinaus mittels  $N_2$ -Physisorptionsmessungen an einem Autosorb 3B der Firma Quantachrome charakterisiert. Dazu wurden die Katalysatoren gemörsert, in eine Bürette überführt und bei 150 °C unter Vakuum vorbehandelt. Nachdem die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde mit flüssigem Stickstoff auf 77 K gekühlt und die Messung gestartet. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche  $s$  erfolgte entsprechend der Auswertungsmethode von Brunauer, Emmett und Teller (BET).<sup>98</sup> In Tab. 3 sind die Resultate der Bestimmung dargestellt.

### 3.4 Flüssigphasenchemisorption zur Oberflächenbestimmung

Eine Methode zur Bestimmung der spezifischen Goldoberfläche wurde von Clement und Mitarbeitern beschrieben.<sup>117</sup> Demzufolge wurde eine 0,08 mM Lösung von 1-Octanthiol in Methanol präpariert. 50,0 mg des Au/Träger-Materials wurde in 10,0 ml der Alkanthiollösung für vier Stunden zur Ausbildung der SAMs dispergiert. Eine Probe der Suspension wurde durch eine PTFE Spritzenfilter filtriert und mittels Gaschromatographie, gekoppelt mit einem Massenspektrometer (GC-MS) analysiert.

Eine Weiterentwicklung dieser Methode (Abb. 13) wird im Folgenden beschrieben: Je 200 mg des Trägermaterials und des entsprechenden Goldkatalysators wurden in jeweils 2 ml einer 2,5 mM Lösung von 1-Dodecanthiol in Acetonitril (MeCN) dispergiert. Die Suspensionen wurden zur Ausbildung der SAMs 20 Stunden gerührt bzw. geschüttelt. Im Anschluss wurde die Suspension in einer Glasfilterfritte über Kieselguhr filtriert und mit 6–7 ml MeCN gewaschen, um an den SAMs-Domänen physisorbiertes Thiol in das Filtrat zu überführen. Dem Filtrat wurden als interner Standard 0,5 ml einer 10 mM 1-Undecanollösung in MeCN zugesetzt. Die resultierende Lösung wurde in einem Maßkolben mit MeCN auf 10 ml verdünnt und mittels GC-MS (Shimadzu GC-MS 2010) mit Flammenionisationsdetektor (FID) analysiert. Die Quantifizierung wurde anhand einer vorab erfolgten Kalibrierung durchgeführt (Anhang A). Aus den Peakflächen  $y$  der Gaschromatogramme wurde die Konzentration von 1-Dodecanthiol im Filtrat nach Formel 2 berechnet. Aus der Differenz der resultierenden Stoffmengenkonzentrationen  $c$  an 1-Dodecanthiol (DDT) für Träger und Au/Träger, durch die Normierung auf das Gewicht des Goldes  $m_{Au}$  der Au/Träger-Probe und unter Berücksichtigung des Lösungsmittelvolumens  $V$  wurde die spezifische Adsorptionsstoffmenge  $n_s^A$  ermittelt (Formel 3).



**Abb. 13:** Schematischer Ablaufplan zur Bestimmung der spezifischen Goldoberfläche von Gold-Trägerkatalysatoren mittels Flüssigphasenchemisorption eines Alkanthiols als Weiterentwicklung der Methode nach Clement.<sup>117</sup> Die rote Schrift markiert die wichtigsten Modifikationen: (i) Die Eliminierung möglicher Trägereinflüsse durch Differenzanalyse und (ii) das Waschens des Filtrates zur Verringerung möglicher Physisorptionseffekte des Thiols an SAMs-Domänen.

$$c_{\text{DDT}} = \frac{y_{\text{DDT}}}{y_{\text{ISTD}}} \cdot \frac{c_{\text{ISTD}}}{\text{KF}} \quad [\mu\text{mol/l}]$$

Formel 2

$c_{\text{DDT/ISTD}}$  – Konzentration von 1-Dodecanthiol (DDT) bzw. 1-Undecanol (ISTD)

$y_{\text{DDT/ISTD}}$  – Peakflächen von 1-Dodecanthiol (DDT) bzw. 1-Undecanol (ISTD)

KF – Kalibrierfaktor

$$n_s^A = \frac{(c_{\text{DDT}}^{\text{Träger}} - c_{\text{DDT}}^{\text{Au/Träger}}) \cdot V}{m_{\text{Au}}} \quad [\mu\text{mol/g}_{\text{Au}}]$$

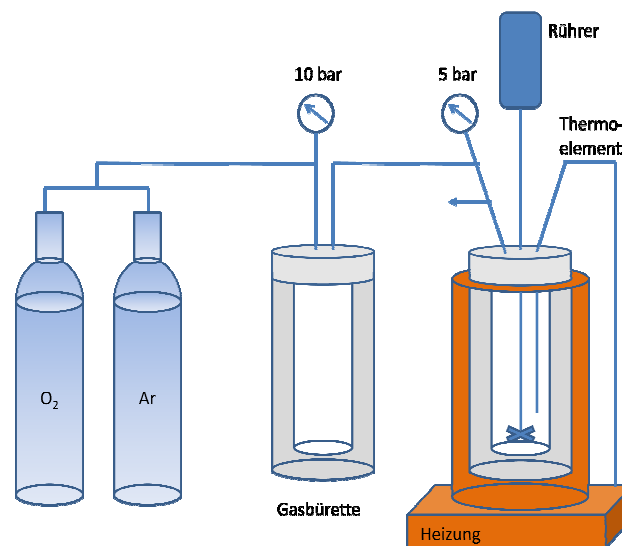
Formel 3

Aufgrund von nichtselektiven Adsorptionen an Gold-Titanoxid- und Gold-Eisenoxid-katalysatoren wurde eine Vorbehandlungsmethode entwickelt. Dazu wurden je 300 mg des Katalysators und des Trägers in 2 ml einer 2,5 M Acetohydroxamsäurelösung einer 4:1-Mischung aus MeCN und Ethanol dispergiert. Die Suspension wurde 20 Stunden gerührt, im Anschluss zentrifugiert, der Überstand dekantiert, und der Feststoff dreimal mit Ethanol gewaschen und getrocknet. Anschließend wurden die so vorbehandelten Katalysatoren und Träger, wie zuvor beschrieben, mittels der Thioladsorptionsmethode analysiert. Weitere Details der Analysen sind im Anhang A aufgeführt.

### 3.5 Katalytische Oxidation an Gold-Trägerkatalysatoren

#### 3.5.1 Reaktoren

**Anlage 1** (Edelstahlreaktoren). Die Apparatur bestand aus sechs parallel aufgebauten 100 ml Batch-Reaktoren aus Edelstahl mit zylindrischen Glaseinsätzen (Fa. Parr, Abb. 14). Die Reaktorköpfe waren mit Manometer, Thermoelementen und Rührerzuführungen (Rührer: vierflügliger Propeller), sowie je einem Abgasventil ausgestattet. Der Gaszuführung war je eine Gasbürette zwischengeschaltet, die ebenfalls über ein Manometer verfügte. Die Reaktionsparameter Büretten- und Reaktorendruck, Reaktortemperatur und Rührerdrehzahl wurden computergestützt aufgezeichnet. Der pH-Wert konnte in diesem Aufbau jedoch weder beobachtet noch manipuliert werden, weshalb der Reaktionslösung vor Reaktionsstart eine definierte Menge an Base zugesetzt werden musste.



**Abb. 14:** Schematische Darstellung eines für die katalytische Testung verwendeten Edelstahlreaktors der Anlage 1.

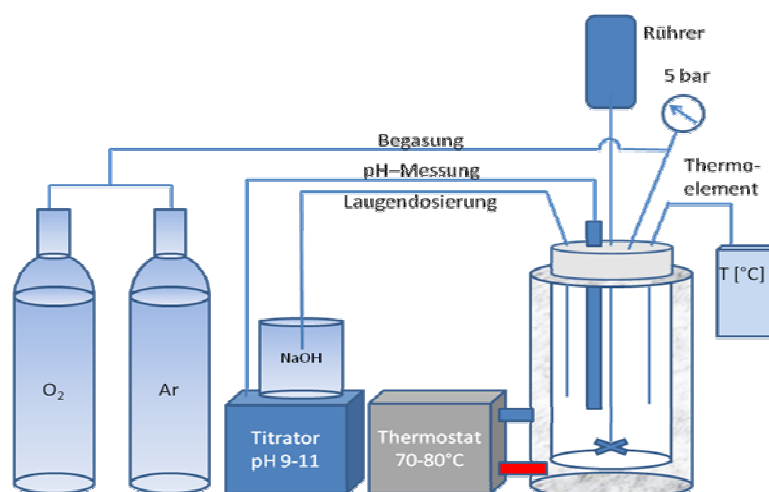
Aus Druck  $p$ , Temperatur  $T$  und Volumen  $V$  von Reaktor (Index R) und Bürette (Index B) wurde unter Berücksichtigung des idealen Gasgesetzes (Formel 4,  $R$  – universelle Gaskonstante,  $n_{\text{O}_2}$  – Stoffmenge Sauerstoff) der Sauerstoffverbrauch im Reaktionsverlauf  $\Delta n_{\text{O}_2}(t)$  berechnet (Formel 5). In Abb. 26 ist ein so ermittelter Reaktionsverlauf exemplarisch dargestellt. Der Anstieg der Funktion im näherungsweise linearen Segment entspricht der anfänglichen Reaktionsrate  $r$  (mmol/min). Aus  $r$  wurde die spezifische Reaktionsrate  $r_s$  ( $r$  normiert auf die Masse Gold des eingesetzten Katalysators) und die flächennormierte Reaktionsrate  $r_a$  ( $r_s$  bezogen auf die spezifische Goldoberfläche des Katalysators) abgeleitet (z.B. Abb. 27 und 28).



$$n_{O_2} = \frac{pV}{RT} \quad \text{Formel 4}$$

$$\Delta n_{O_2}(t) = (n_{O_2}^R + n_{O_2}^B) \Big|_{t=0} - (n_{O_2}^R + n_{O_2}^B) \Big|_{t=x} \quad \text{Formel 5}$$

**Anlage 2** (Glasreaktor). Der 500 ml Doppelwandglasreaktor mit unterseitigem Ablassventil war mit einem Thermostat (Heizmittel Ethylenglykol) ausgestattet. Der Edelstahlreaktorkopf, versehen mit einer druckstabilen pH-Elektrode und einer damit gekoppelten Dosiereinheit, ermöglichte die Reaktionsführung bei konstantem pH-Wert. Darüber hinaus hatten ein Manometer, ein Rührwerk und ein Thermoelement über den Reaktorkopf Zugang zur Reaktionslösung (Abb. 15). Die Ausstattung von Anlage 2 gestattete die Reaktionsführung bei einem konstanten pH-Wert. Der Reaktionsverlauf konnte jedoch nicht anhand des Sauerstoffverbrauchs verfolgt werden.



**Abb. 15:** Schematische Darstellung des für die oxidative Spaltung vicinaler Dirole eingesetzten Glasreaktors (Anlage 2).

### 3.5.2 Katalysator-Screening anhand der Oxidation von Ethylenglykol

Die katalytische Oxidation von Ethylenglykol wurde zur Bestimmung der katalytischen Aktivität (Reaktionsrate) aller hergestellten Goldkatalysatoren durchgeführt. In einem typischen Versuch wurden ein Reaktor der Anlage 1 mit 621 mg Ethylenglykol (10 mmol), 20 ml 0,5 M Natronlauge und 307 mg Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN1 (0,1 mol-% Au) befüllt und verschlossen. Die Reaktionslösung wurde dann mit einem Inertgas (Argon) dreimalig sekuriert und unter moderatem Rühren (200 min<sup>-1</sup>) innerhalb von 30 min auf die Reaktionstemperatur von 70 °C

aufgeheizt. Nach Erreichen der Temperaturkonstanz wurde das Argon in der Gasbürette und dem Reaktor durch Sauerstoff ersetzt und der Druck auf 1000 kPa bzw. 500 kPa (Bürette/Reaktor) eingestellt. Die unmittelbare Erhöhung der Rührgeschwindigkeit auf  $1500 \text{ min}^{-1}$  markierte den Reaktionsstart. Nach 60 min wurde der Reaktor dreimalig mit Argon sekuriert und bei einer Rührgeschwindigkeit von  $200 \text{ min}^{-1}$  auf Raumtemperatur abgekühlt. 1,2 ml der Reaktionslösung wurden mittels Nylon-Spritzenfilter filtriert und wie im Folgenden beschrieben *via* Hochleistungsflüssigchromatographie (engl. *high performance liquid chromatography*, HPLC) analysiert.

Um die Validität der experimentellen Resultate zu belegen, wurden folgende Vorversuche durchgeführt: (A) Es wurde nachgewiesen, dass bei einer Rührgeschwindigkeit von  $200 \text{ min}^{-1}$  aufgrund von externer oder interner Diffusionslimitierungen der Umsatz unterhalb der Nachweisgrenze blieb und bei einer Rührgeschwindigkeit von  $1500 \text{ min}^{-1}$  Diffusionsprozesse keine Limitierung darstellten. (B) In Abwesenheit eines Katalysators oder (C) in Abwesenheit von Sauerstoff bei ansonsten unveränderten Reaktionsbedingungen erfolgte keine detektierbare Umsetzung.

Die HPLC-Analysen zur Bestimmung der Stoffmengen von Ethylenglykol (Edukt), Glycolsäure (Hauptprodukt), Glyoxylsäure und Oxalsäure (Nebenprodukte) in der Reaktionslösung wurden an dem Chromatographen Dionex Summit durchgeführt, der mit einer Kationenaustauschsäule (Aminex HPX-87H,  $300 \times 7,8 \text{ mm}$ ) der Firma BioRad und einem Shorex RI-71 Brechungsindex-Detektor (engl. *refraction index detector*, RID) ausgestattet ist. 5 mM Schwefelsäure diente als Eluent. 1,000 ml der zur Abtrennung des Katalysators filtrierten Reaktionslösung (5 % des Gesamtvolumens) wurden in einem 10 ml-Maßkolben mit 9 ml 0,0556 M Standardlösung (Propionsäure in 5 mM Schwefelsäure) aufgefüllt. Aus dieser Lösung wurden  $20 \mu\text{l}$  injiziert und anschließend über 35 min ein Chromatogramm aufgenommen. Zur Bestimmung der Retentionszeiten der Reaktionsprodukte wurden zuvor die entsprechenden Referenzmaterialien analysiert. Ebenfalls im Voraus wurden die Kalibrierungsfaktoren der einzelnen Verbindungen aus den Peakflächen der Chromatogramme der Verdünnungsreihen bestimmt (Anhang B). Die quantitative Information der Reaktionsprodukte  $i$  wurde mit Formel 6 ermittelt. Die Resultate dieser Bestimmungen sind als Umsätze von Ethylenglykol und Selektivitäten bezüglich Glycolsäure in Abb. 27 dargestellt.

$$n_i = \frac{y_i}{y_{\text{ISTD}}} \cdot \frac{n_{\text{ISTD}}}{\text{KF}} \quad [\text{mmol}] \quad \text{Formel 6}$$

$n_{i/\text{ISTD}}$  – Stoffmenge der Verbindung  $i$  bzw. des internen Standards Propionsäure

$y_{i/\text{ISTD}}$  – Peakfläche der Verbindung  $i$  bzw. des internen Standards Propionsäure

KF – Kalibrierungsfaktor

### 3.5.3 Katalytische Oxidation von Fettsäurederivaten

Experimente zur oxidativen Spaltung vicinaler Diolen wurden in Versuchsanlage 1 und 2 durchgeführt. Zur Optimierung der Reaktionsbedingungen anhand der oxidativen Spaltung von DSME bzw. DS wurde Anlage 1 verwendet. Es muss jedoch angemerkt werden, dass zur Regulierung des pH-Wertes in Anlage 1 nur die zuvor zugegebene Basenmenge verwendet wurde, wodurch im Reaktionsverlauf durch den Verbrauch von Hydroxid der pH-Wert gesunken ist. Um Versuche auch bei konstanten pH-Werten durchführen zu können, wurde Anlage 2 eingesetzt, die über eine pH-Elektrode gekoppelt mit einer Basen-Dosiereinheit verfügte. Des Weiteren wurden Versuche in Anlage 2 durchgeführt, um die katalysierte oxidative Spaltung der Fettsäurederivate TS, DB, ESME und EHOSO zu zeigen.

**Optimierung der Reaktionsbedingungen.** In einem typischen Versuch in Anlage 1 wurden 661 mg DSME (90 %; 1,8 mmol) mit 20 ml 0,4 M Natronlauge versetzt. Nach der Zugabe von 123 mg Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DNP1 (0,2 mol-% Au) wurde der Reaktor verschlossen und analog der in Kap. 3.5.2 beschriebenen Methode betrieben. Nach dem Ende der Reaktionszeit wurde die dann auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionssuspension filtriert, mit 5 %-iger HCl angesäuert und mit MTBE extrahiert. Die erhaltene Lösung wurde auf 100 ml verdünnt. 2 ml dieser Lösung wurden mit 2 ml Standardlösung (20 mM *n*-Decan in MeCN) versetzt, mit MeCN auf 5 ml verdünnt und mittels Gaschromatographie, wie im Folgenden beschrieben, analysiert.

Die Reaktionen in Anlage 2 wurden typischerweise durchgeführt, indem 3305 mg DSME (90 %, 9 mmol), 200 ml Wasser sowie 61,7 mg Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN1 (0,2 mol-% Au) in den Reaktor gegeben wurden und dieser unter Schutzgasatmosphäre (Argon, 500 kPa) und bei moderater Rührgeschwindigkeit (200 min<sup>-1</sup>) auf 80 °C erhitzt wurde. Durch die Zudosierung von 4 M NaOH wurde pH = 9 eingestellt. Nachdem sich sowohl Temperatur als auch pH-Wert stabilisiert hatten, wurde das Schutzgas im Reaktor durch 500 kPa Sauerstoff ersetzt. Die Erhöhung der Rührtemperatur auf 1000 min<sup>-1</sup> markierte den Reaktionsstart. Aufgrund einer im Vergleich zur Anlage 1 veränderten Reaktor- und Rührerform – Reaktor u. a. mit Stromstörer

und achtflügligem Propellerrührer – wurde bei Vorversuchen trotz geringerer Rührgeschwindigkeit keine Diffusionslimitierung beobachtet. Nach vier Stunden Reaktionszeit wurde die Rührgeschwindigkeit auf  $200 \text{ min}^{-1}$  gedrosselt, der Reaktor mit Argon sekuriert und die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Analog zur oben beschriebenen Methode wurde die Reaktionssuspension filtriert, angesäuert und mit MTBE extrahiert. Die resultierende Lösung wurde mit MTBE auf 100 ml aufgefüllt und um den Faktor 10 verdünnt. 2 ml der somit erhaltenen Lösung wurden mit 2 ml Standardlösung (20 mM *n*-Decan in MeCN) versetzt, auf 5 ml verdünnt und mittels Gaschromatographie, wie im Folgenden beschrieben, analysiert.

Die gaschromatographischen Untersuchungen zur quantitativen Bestimmung von Azelainsäure, Pelargonsäure, Korksäure und Caprylsäure in der Reaktionslösung wurden an einem Shimadzu GC-MS 2010, ausgestattet mit einer HP-5MS Säule der Firma J&W Scientific (l: 30 m, I.-d.: 0,25 mm, Film: 0,25  $\mu\text{m}$ ) und einem Flammenionisationsdetektor (FID) durchgeführt. Zur Bestimmung der Retentionszeiten der Reaktionsprodukte wurden zuvor die entsprechenden Referenzmaterialien analysiert. Im Voraus wurden auch die Kalibrierungsfaktoren der einzelnen Verbindungen aus den Peakflächen der Chromatogramme der Verdünnungsreihen bestimmt (Anhang A). Die Umsätze und die Ausbeuten an Reaktionsprodukten *i* wurden mit Formel 7 ermittelt.

$$n_i = \frac{y_i}{y_{\text{ISTD}}} \cdot \frac{n_{\text{ISTD}}}{\text{KF}} \quad [\text{mmol}] \quad \text{Formel 7}$$

$n_{i/\text{ISTD}}$  – Stoffmenge der Verbindung *i* bzw. des internen Standards Propionsäure  
 $y_{i/\text{ISTD}}$  – Peakfläche der Verbindung *i* bzw. des internen Standards Propionsäure  
KF – Kalibrierungsfaktor

**Systematik der Parametervariation.** Ausgehend von Reaktionsbedingungen, die für die Oxidation von Ethylenglykol an Gold-Trägerkatalysatoren bekannt sind, wurde in Versuchsanlage 1 versucht zu zeigen, dass die oxidative Spaltung langkettiger vicinaler Dirole anhand von DSME möglich ist. Mittels eines sequenziellen Versuchsplans wurden zunächst die Gold-Trägerkatalysatoren variiert. Dann wurde untersucht, ob die Reaktion auch in organischen Lösungsmitteln mit einer organischen Base katalysiert wird. Als nächstes wurde der Einfluss des Base-Substrat-Verhältnisses betrachtet, gefolgt von der Reaktionstemperatur. In Anlage 2 wurde die Reaktion bei drei verschiedenen pH-Werten durchgeführt, die jeweils über die Reaktionsdauer konstant gehalten wurden. Nachfolgend wurde der Einfluss des Gold-Substrat-Verhältnisses untersucht. In einer letzten Versuchsreihe wurde die Wiederverwendbarkeit eines

Gold-Trägerkatalysators und die Verwendung von synthetischer Luft untersucht. In Tab. 4 sind die untersuchten Reaktionsparameter zusammenfassend dargestellt. Die Ergebnisse der Parameteroptimierung sind in Abb. 32–37 gegeben.

**Tab. 4:** Parameterraum der Optimierungsversuche.

Anlage	Parameter	Untersuchungsbereich
1	Katalysator	Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DPN1, Au/Mg(OH) <sub>2</sub> -DPU, Au/TiO <sub>2</sub> -DPN, Au/ZrO <sub>2</sub> -DPN, Au/CeO <sub>2</sub> -IMP, Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DPN
1	Lösungsmittel	H <sub>2</sub> O, MeCN, DCE
1	Base	NaOH, DBU
1	Verhältnis Au:Substrat	1:100 ... 1:500
1	Reaktionszeit [min]	240 ... 540
1	Verhältnis NaOH:Substrat	0 ... 20:1
2	pH-Wert	9 ... 11
1	Temperatur [°C]	60 ... 100
2		70, 80

**Substratbreite.** In Versuchsanlage 2 wurde in Anlehnung an die in diesem Kapitel beschriebenen Methode zur Spaltung von DSME/DS die Gold-katalysierte oxidative Spaltung von TS, DB, ESME und EHOSO durchgeführt.

## 4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Eine Vielzahl an Goldkatalysatoren wurde mittels unterschiedlicher Synthesemethoden (IMP, DPN, DPU und DAE) präpariert und analysiert. Aus einer Matrix aus Trägermaterial und Präparationsmethoden musste zur Limitierung des experimentellen Aufwandes eine Auswahl getroffen werden, die nach dem Zufallsprinzip mit einer Gewichtung auf DPN und DPU erfolgte. Es wurden Unterschiede in der Au-Beladung und den gemittelten Au-Partikeldurchmessern festgestellt, die in Kap. 4.1 dargestellt und diskutiert werden. Im Kap. 4.2 werden Aspekte zur Bestimmung der spezifischen Edelmetalloberfläche von Edelmetall-Trägerkatalysatoren am Beispiel von Gold beleuchtet. Diesbezüglich erfolgt eine ausführliche Erörterung und Modifizierung der Berechnungsmethode. Anschließend werden mit Hilfe der neuen Formeln die experimentellen Resultate einer ebenfalls modifizierten Flüssigphasenchemisorptionsmethode in spezifische Goldoberflächen und mittlere Goldpartikelgrößen überführt. Die Ergebnisse aus der Chemisorption werden anhand der durchschnittlichen Partikelgrößen im Kontext von TEM-Resultaten diskutiert. Kap. 4.3 befasst sich mit der katalytischen Testung aller hergestellter Katalysatoren in der aeroben Oxidation von Ethylenglykol. Neben den spezifischen Reaktionsraten werden mit Hilfe der zuvor ermittelten spezifischen Goldoberflächen auch flächennormierte Reaktionsraten bestimmt. Die Diskussion der Resultate soll zu neuen Erkenntnissen im Hinblick auf Struktur-Wirkungsbeziehungen führen. Die Ergebnisse der oxidativen Spaltung von oxidierten Fettsäurederivaten werden in Kap. 4.4 dargestellt und erörtert. Dabei wird anhand der aeroben, Gold-katalysierten oxidativen Spaltung von 9,10-Dihydroxystearinsäure(-methylester) eine Optimierung der Reaktionsparameter vollzogen. Abschließend werden erste Ergebnisse der oxidativen Spaltung weiterer auf Sonnenblumen-, Rizinus- und Rapsöl basierender Fettsäurederivate vorgestellt.

### 4.1 Goldpartikelgröße und Beladung der Goldkatalysatoren

**Katalysatoren mittels IMP-Methode.** Die mittels *incipient wetness*-Imprägnierung hergestellten Katalysatoren sind in Tab. 5 dargestellt. Im Hinblick auf die Goldbeladungen ist festzustellen, dass bei den Trägermaterialien  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CeO}_2$  mehr als die Hälfte der angebotenen Goldmenge durch die Waschprozedur entfernt wurde (0,41 bzw. 0,36 Gew.-%). Die durchschnittlichen Goldpartikeldurchmesser variieren zwischen  $4,1 \pm 2,6$  nm für Au/ $\text{CeO}_2$ -IMP und  $1,6 \pm 1,1$  nm für Au/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -IMP und sind somit für katalytische Anwendungen geeignet.

**Tab. 5:** Tatsächliche Goldbeladung und -partikelgröße von Gold-Trägerkatalysatoren, hergestellt nach der Imprägnierungsmethode von Zanella und Delannoy.<sup>63, 66</sup> Nominelle Beladung: 1,0 Gew.-%. Partikelgröße  $d_a$  als arithmetisches Mittel  $\pm$  Standardabweichung der Partikelgrößenverteilung.

Katalysator	Au-Beladung	$d_a$
	[Gew.-%]	[nm]
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -IMP	0,41	1,6 $\pm$ 1,1
Au/CeO <sub>2</sub> -IMP	0,36	4,1 $\pm$ 2,6

**Katalysatoren mittels DPN-Methode.** Wurden die Goldkatalysatoren nach der DPN-Methode hergestellt,<sup>67</sup> so variierte die Goldbeladung zwischen 0,29 und 1,00 Gew.-% (Au/ZrO<sub>2</sub>-DPN bzw. Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN; Tab. 6). Auf Aluminiumoxid und Eisen(III)-oxid wurden im Durchschnitt relativ kleine Goldpartikel generiert – mit mittleren Durchmessern von 1,9 $\pm$ 1,0 nm bzw. 2,5 $\pm$ 1,3 nm. Au/ZrO<sub>2</sub>-DPN wies zwar ebenfalls überwiegend kleine Goldpartikel zwischen 0,5 und 2,7 nm auf. Es wurden jedoch auch vereinzelt Goldpartikel von ca. 10 nm Durchmesser gefunden. Au/TiO<sub>2</sub> wiederum wies eine relativ breite Partikelgrößenverteilung auf mit 4,0 $\pm$ 3,7 nm, was ebenfalls auf vereinzelte Goldpartikel mit Durchmessern von bis zu 20 nm zurückzuführen ist. Tendenzielle Unterschiede bezüglich Au-Beladung und Au-Partikelgrößen zwischen den zur Fällung eingesetzten Basen NaOH oder Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> wurden nicht beobachtet.

**Tab. 6:** Tatsächliche Goldbeladung und -partikelgröße von Gold-Trägerkatalysatoren nach der DPN-Methode von Berndt<sup>67</sup> hergestellt. Nominelle Beladung: 1,0 Gew.-%. \*Variation der DPN-Methode durch Fällung mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.<sup>123</sup>

Katalysator	Au-Beladung	$d_a$
	[Gew.-%]	[nm]
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DPN1	0,64	1,9 $\pm$ 1,0
Au/TiO <sub>2</sub> -DPN	0,85	4,0 $\pm$ 3,7
Au/ZrO <sub>2</sub> -DPN*	0,29	0,5-2,7; >10
Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DPN*	1,00	2,5 $\pm$ 1,3

Am Beispiel des Trägermaterials Aluminiumoxid wurde eine vergleichende Analyse der Goldbeladung durchgeführt (Tab. 7). Ziel der Herstellung der Katalysatoren Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN1 bis 3 war es, bei unterschiedlicher Au-Beladung möglichst gleiche Au-Partikelgrößen zu generieren. Dazu wurden 1, 3 und 5 Gew.-% Gold angeboten. Bei der experimentellen Durchführung wurden die Parameter Präkursorkonzentration und Zutropfgeschwindigkeit konstant gehalten, wohingegen das Präkursorvolumen variiert wurde. Erwartungsgemäß lagen

die erzielten Au-Beladungen für diese drei Katalysatoren um 60–70 % unterhalb der nominellen Beladung. Die durchschnittlichen Partikelgrößen dieser Katalysatoren variierte nur marginal zwischen  $1,9 \pm 0,6$  nm und  $2,0 \pm 0,8$  nm.

**Tab. 7:** Vergleich der Goldpartikelgrößen bei unterschiedlichen Goldbeladungen am Beispiel des Trägers Aluminiumoxid.

Katalysator	Au-Beladung		$d_a$ [nm]
	nominell	tatsächlich	
	[Gew.-%]		
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DPN1	1,0	0,64	$1,9 \pm 1,0$
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DPN2	3,0	2,13	$1,9 \pm 0,6$
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DPN3	5,0	3,20	$2,0 \pm 0,8$

**Katalysatoren mittels DPU-Methode.** Die nach Berndt durchgeführte Auffällungsmethode mit Harnstoff<sup>67</sup> führte mit Ausnahme von Au/Mg(OH)<sub>2</sub>, wie in Tab. 8 dargestellt, zu relativ hohen Goldbeladungen (> 0,86 Gew.-%). Die Goldabscheidung mittels DPU erfolgte somit am effektivsten im Vergleich zu allen anderen hier dargestellten Methoden. Bis auf Au/CeO<sub>2</sub>-DPU ( $1,4 \pm 1,2$  nm) lagen die durchschnittlichen Goldpartikeldurchmesser zwischen 4,1 nm (Au/Mg(OH)<sub>2</sub>-DPU) und 5,9 nm (Au/TiO<sub>2</sub>-DPU).

**Tab. 8:** Gold-Trägerkatalysatoren präpariert nach der DPU-Methode von Berndt.<sup>67</sup> Nominelle Beladung: 1,0 Gew.-%.

Katalysator	Au-Beladung		$d_a$ [nm]
	[Gew.-%]		
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DPU	0,91		$5,0 \pm 1,7$
Au/TiO <sub>2</sub> -DPU	0,86		$5,9 \pm 1,7$
Au/CeO <sub>2</sub> -DPU	0,92		$1,4 \pm 1,2$
Au/Mg(OH) <sub>2</sub> -DPU	0,18		$4,1 \pm 2,6$

**Vergleich der Präparationsmethoden.** Eine weitere vergleichende Analyse wurde anhand der Präparationsmethoden durchgeführt (Tab. 9). Es musste festgestellt werden, dass die DPU-Methode mit  $5,0 \pm 1,7$  nm relativ große Goldpartikel generierte. DPN, DAE und IMP lieferten hingegen Goldnanocluster von 2 nm und kleiner mit jeweils sehr engen Partikelgrößenverteilungen. Bezüglich der tatsächlichen Beladung lieferte die DPU-Methode mit 0,91 Gew.-% das beste Ergebnis. Mittels IMP und DAE wurden mit ca. 0,4 Gew.-% die geringsten Beladungen erzielt. Die letztere Beobachtung kann damit begründet werden, dass in der auf die



Abscheidung folgende Behandlung des Feststoffes mit Ammoniaklösung Gold durch Komplexierung gelöst wurde.

**Tab. 9:** Tatsächliche Goldbeladung und -partikelgröße von Gold-Trägerkatalysatoren unterschiedlicher Präparationsmethoden am Beispiel des Trägers Aluminiumoxid.

Katalysator	Au-Beladung	$d_n$
	[Gew.-%]	[nm]
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DPN1	0,64	1,9±1,0
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DPU	0,91	5,0±1,7
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -IMP	0,41	1,6±1,1
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DAE	0,42	1,4±0,6

**Fazit.** Die Auswertung von TEM-Aufnahmen aller hergestellten Gold-Trägerkatalysatoren ergab, dass tendenziell kleinere Goldpartikel mittels DPN hergestellt werden konnten, wohingegen DPU zu vergleichsweise größeren Goldpartikeln führte. Die Effizienz der Abscheidung von Gold war mit Ausnahmen bei der DPN- und DPU-Methode vergleichsweise hoch, bei der IMP- und DAE-Methode jedoch eher gering. Es kann nicht geschlussfolgert werden, dass die Gegenwart von Ammoniak im Herstellungsprozess obligatorisch ist, um kleine Goldpartikel herzustellen, da bei der DPN-Methode darauf verzichtet wurde und dennoch relativ kleine Goldpartikel erhalten wurden.

## 4.2 Bestimmung der spezifischen Goldoberfläche

Die katalytische Aktivität eines Edelmetall-Trägerkatalysators ist im Wesentlichen abhängig von der Edelmetallbeladung und der Dispersität bzw. der Edelmetallpartikelgröße (Kap. 2.3). Zur Bestimmung einer flächennormierten Reaktionsrate ist es erforderlich, die spezifische Oberfläche der Edelmetallkomponente  $a_s$  zu ermitteln (Kap. 2.4). Eine Möglichkeit  $a_s$  zu bestimmen ist die Quantifizierung der Stoffmenge eines Adsorbates  $n^A$ , das infolge der Adsorption an einer Oberfläche aus einem Medium (Flüssig- oder Gasphase) entfernt wurde. Die Formeln zur Berechnung von  $a_s$  aus  $n^A$  zum einen und zur Berechnung des durchschnittlichen Metallpartikeldurchmessers  $d$  zum anderen werden im Folgenden erörtert. In der bisherigen wissenschaftlichen Literatur wurden für diese Formeln die Annahmen getroffen, dass die Edelmetallnanopartikel näherungsweise eine sphärische Geometrie aufweisen. Es wurde weiterhin angenommen, dass sowohl Adsorptionseigenschaften als auch Oberflächeneigenschaften, die in die Berechnung mit einfließen, näherungsweise denen von ebenen Modelloberflächen entsprechen.

In Kap. 4.2.1 werden jene Annahmen im Einzelnen kritisch diskutiert: (A) Wie wirken sich unterschiedliche Partikelmorphologie auf die  $a_s$ - $d$ -Relation aus? (B) Ist bei der Berechnung von  $a_s$  aus  $n^A$  der Quotient aus Anzahl der Adsorbatmoleküle je Oberflächenatom – die Oberflächenbeladung – für ebene Goldoberflächen auf Nanopartikel übertragbar? (C) Ebenso wird die Übertragbarkeit der für ebene Goldoberflächen bestimmten Anzahl von Oberflächenatomen pro Flächeneinheit – die Oberflächenatomkonzentration – auf Nanopartikel in Frage gestellt. Als Teilaspekt dieser Betrachtung wird (D) der Effekt der Reduktion des interatomaren Abstandes bei kleiner werdender Partikelgröße berücksichtigt. In der Zusammenführung der Teilaspekte wird deren Einfluss auf die Zusammenhänge von  $n^A$ ,  $a_s$  und  $d$  gezeigt. Die sich aus Kap. 4.2.1 ergebenden neuen Erkenntnisse werden experimentell überprüft und anhand von TEM-Analysen verifiziert (Kap. 4.2.2).

#### 4.2.1 Theoretische Betrachtungen

**Berechnung von  $a_s$  nach dem aktuellem Wissensstand.** Die spezifische Oberfläche  $a_s$  [m<sup>2</sup>/g] der Edelmetallkomponente eines Edelmetall-Trägerkatalysators wird aus der spezifischen Stoffmenge des Adsorbates  $n_s^A$  entsprechend dem Stand des Wissens nach Formel 8 abgeleitet.<sup>101</sup> Neben der Loschmidtschen Zahl  $N_L$  sind hierfür folgende zwei Informationen erforderlich: Die Oberflächenatomkonzentration  $\sigma$  [nm<sup>-2</sup>], die als Anzahl der Oberflächenatome  $N^S$  pro Flächeneinheit als Oberflächencharakteristikum dient; und die Oberflächenbeladung  $\theta$  [-], die als Anzahl der Adsorbatmoleküle  $N^A$  pro Oberflächenatome  $N^S$  die Adsorption charakterisiert. Während  $\sigma$  u. a. vom Atomradius bzw. dem interatomaren Abstand im Kristallgitter  $d_m$  und der Kristallebene, z. B. hexagonal (111) oder quadratisch (100), abhängig ist, hängt  $\theta$  u. a. von der Substratstruktur und von der chemischen Struktur des Adsorbates und folglich von dessen Fingerabdruck ab. Beide Werte,  $\theta$  und  $\sigma$ , wurden durch Untersuchungen an ebenen Edelmetallmodelloberflächen ermittelt und in den Berechnungen der spezifischen Oberfläche als Konstanten verwendet.<sup>101, 117</sup> Für Gold wurde  $\sigma = 11.5 \text{ nm}^{-2}$  bestimmt.<sup>99</sup> Werden *n*-Alkanthiole als Adsorbatsubstanzen eingesetzt, so entspricht  $\theta = 0,33$  – ermittelt durch Untersuchungen von selbst organisierten Monolagen (SAMs) an einer Gold (111)-Oberfläche.<sup>114</sup>

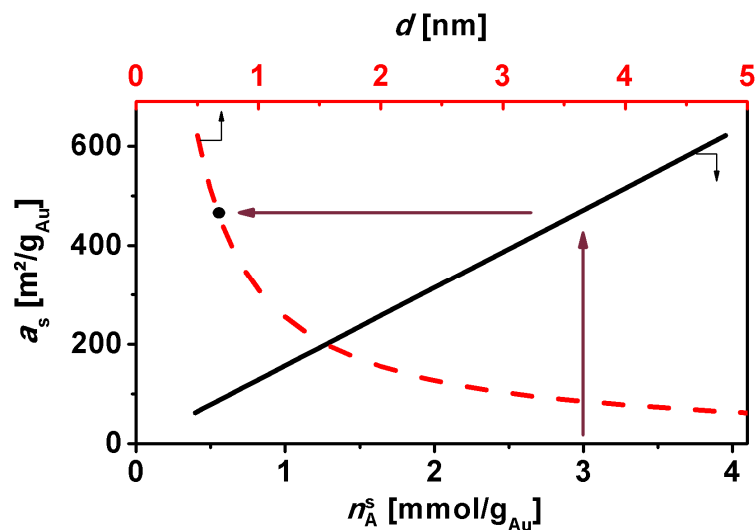
$$a_s = \frac{N_L}{\theta \cdot \sigma} \cdot n_s^A$$

Formel 8

**Berechnung von  $d$  nach dem Stand des Wissens.** Aus der spezifischen Oberfläche wird zur Verifizierung der theoretischen und experimentellen Ergebnisse der durchschnittliche Partikeldurchmesser  $d$  errechnet. Die berechneten Werte für  $d$  werden dazu mit Partikeldurchmessern verglichen, die nach einer Standardmethode zur Bestimmung der Edelmetallpartikelgröße, wie z. B. TEM, ermittelt wurden. Unter der Annahme einer sphärischen Partikelmorphologie können die aus Lehrbüchern bekannten Zusammenhänge von Durchmesser  $d$ , Oberfläche  $A$ , Volumen  $V$ , Masse  $m$  und Dichte  $\rho$  (hier: bulk-Gold) in Formel 9 vereint werden (Abb. 16). Obwohl Goldnanopartikel gelegentlich als Halbkugeln beschrieben werden, ist die mathematische Differenzierung zwischen Halb- und Vollkugel nicht notwendig, da sich die spezifische Oberfläche nicht verändert. Mit anderen Worten: Wenn eine Kugel halbiert wird und die resultierenden Halbkugeln auf einer Ebene abgelegt werden, so wird für jede Halbkugel nicht nur die Oberfläche (exklusive Grenzfläche) halbiert, sondern auch das Gewicht. Folglich bleibt das Verhältnis von spezifischer Oberfläche zum Durchmesser unverändert.

$$a_s = \frac{A}{m} = \frac{6}{\rho} d^{-1}$$

Formel 9



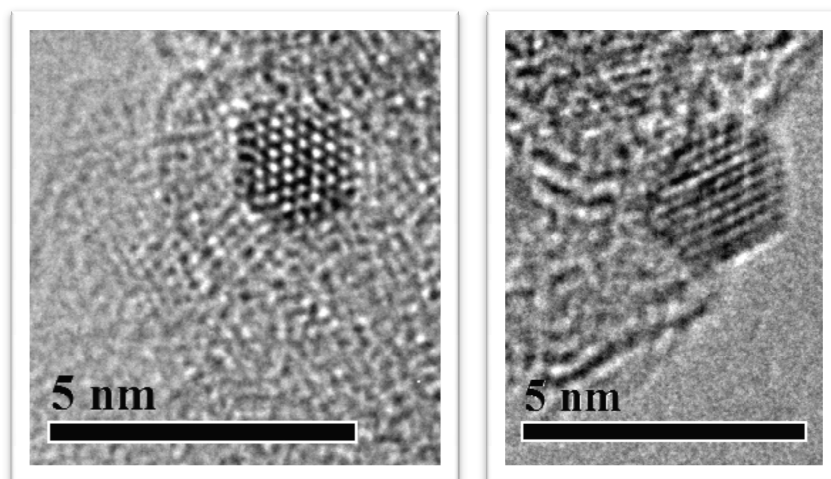
**Abb. 16:** Die spezifische Oberfläche als Funktion der spezifischen Adsorbatstoffmenge (schwarze Linie) und als Funktion des Partikeldurchmessers (rote Linie). Angenommen wurden eine sphärische Partikelmorphologie sowie SAM-Adsorptionseigenschaften auf einer (111) Goldmodelloberfläche.

**Kritische Betrachtung.** Die zuvor beschriebenen Berechnungen unterliegen einigen Ungenauigkeiten, insbesondere für Edelmetallnanopartikel  $< 10$  nm:

- 1) kleine Edelmetallpartikel besitzen polyedrische Morphologien, dies muss mathematisch berücksichtigt werden;

- 2) ob die daraus resultierenden Freiheitsgrade für die Ausbildung von SAMs-Domänen in einer höheren Oberflächenbeladung  $\theta$  resultiert als von ebenen Flächen bekannt, muss geprüft werden;
- 3) aufgrund des dramatischen steigenden prozentualen Anstiegs an Eck- und Kantenatomen bei kleiner werdenden Edelmetallpartikel muss es eine Abhängigkeit der Oberflächenatomkonzentration  $\sigma$  vom Partikeldurchmesser geben.

**Partikelmorphologie.** Wird die spezifische Oberfläche als Funktion des Partikeldurchmessers unter der Annahme einer sphärischen Partikelmorphologie betrachtet, so bedeutet dies, dass die Dispersität mit kleiner werdendem Partikeldurchmesser wächst. Dieser Ansatz der sphärischen Gestalt ist jedoch stark vereinfachend und widerspricht sowohl eigenen experimentellen (Abb. 17) als auch berichteten<sup>124</sup> Erkenntnissen, dass Goldnanopartikel  $< 10$  nm hauptsächlich als Ikosaeder (Ih), Kuboktaeder (Co), Decaeder oder als abgestumpfte Oktaeder (engl.: *truncated octahedron*, TO) zu finden sind.<sup>125</sup>



**Abb. 17:** Hoch aufgelöste TEM-Aufnahmen von polyedrischen Goldpartikeln des Katalysators Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN1.

Die polyedrische Morphologie der Goldnanopartikel beeinflusst das Verhältnis von Oberfläche zu Durchmesser. Abweichungen von der Kugelgeometrie können durch die Sphärizität  $\Psi$  quantifiziert werden.<sup>126</sup> Die Sphärizität ist ein Maß für die Rundheit eines Objektes, oder anders: sie beschreibt das Verhältnis der Oberfläche eines Partikels  $A_p$  zur Oberfläche einer volumenäquivalenten Kugel  $A_{sph}$  (Volumen  $V_p$ ). Aufgrund der Tatsache, dass für eine Kugel ein Minimum im Verhältnis von Oberfläche zu Volumen besteht, ist für alle abweichenden geometrischen Körper für  $\Psi$  ein Wert  $< 1$  zu erwarten. In der Tat können für (idealisierte)

Geometrien, die häufig bei Goldkatalysatoren vorkommen, mit Formel 10 Sphärizitäten zwischen 0,939 (Ikosaeder) und 0,905 (Kuboktaeder) berechnet werden.

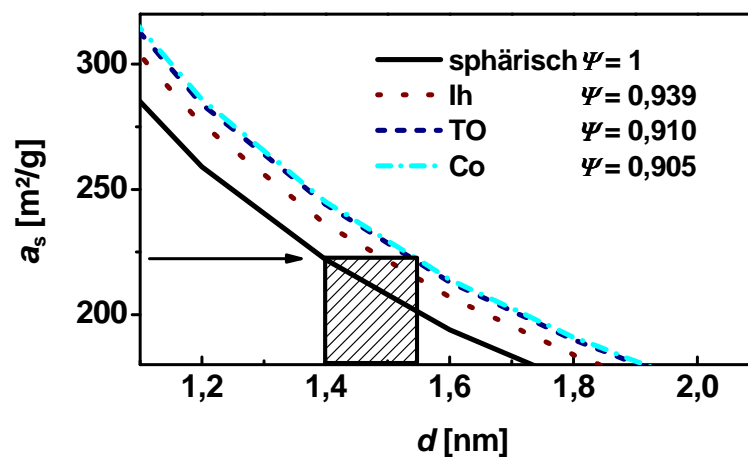
$$\Psi = \frac{A_{\text{sph}}}{A_{\text{p}}} = \frac{(36\pi V_{\text{p}}^2)^{\frac{1}{3}}}{A_{\text{p}}}$$

Formel 10

Die Berechnung des Partikeldurchmessers  $d$  aus  $a_s$  wird durch das Einfügen der Sphärizität als Korrekturfaktor präziser (Formel 11). Die in Relation zur Kugelgeometrie resultierenden Abweichungen von 7–10 % sind in Abb. 18 dargestellt. Für die folgenden Berechnungen wird exemplarisch immer die kuboktaedrische Morphologie als geometrische Grundannahme verwendet, wengleich auch andere Morphologien mit abweichenden Wahrscheinlichkeiten auf unterschiedlichen Trägermaterialien vorkommen können.

$$a_s = \frac{6}{\rho} \psi^{-1} d^{-1}$$

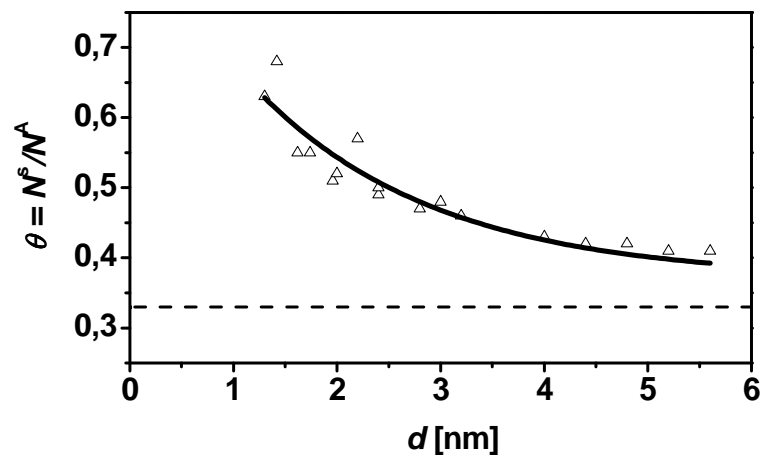
Formel 11



**Abb. 18:** Einfluss der von einer Kugel abweichenden Goldpartikelmorphologien: Ikosaeder (Ih), abgestumpfter Oktaeder (TO) und Kuboktaeder (Co) auf die Abhängigkeit zwischen Durchmesser und spezifischer Oberfläche.

**Oberflächenbeladung.** Die Oberflächenbeladung  $\theta$  ist einer der Schlüsselparameter in Formel 8. Dieser Wert gibt Auskunft über die Anzahl der Adsorbatmoleküle pro Oberflächenatom und entspricht für  $n$ -Alkanthiole auf einer (111)-Goldoberfläche einem Wert von 0,33. Hostetler führte 2008 umfangreiche Untersuchungen zur Oberflächenbeladung an Goldpartikeln durch.<sup>116</sup> Die Oberflächenbeladung ist zugänglich über die Dispersität eines Partikels und über die Anzahl der Adsorbatmoleküle je Partikel. Mit Massenspektrometrie

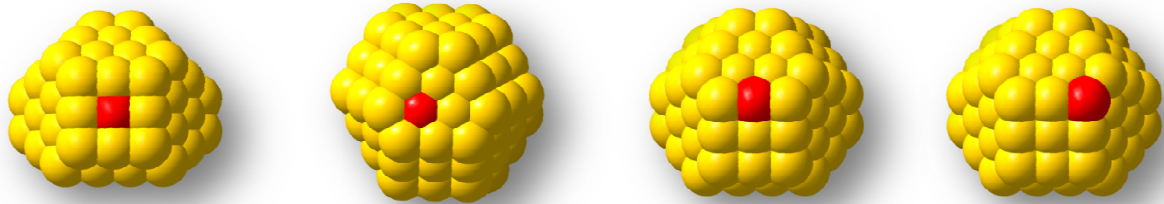
wurde die exakte Partikelgröße und mit TEM die vorherrschende Partikelgeometrie bestimmt. Aus diesen Informationen konnte die Dispersität, also die Anzahl der Oberflächenatome im Verhältnis zur Gesamtatomzahl, berechnet werden. Thermogravimetrische Untersuchungen gaben Aufschluss über die Anzahl der Alkanthiolmoleküle je Goldpartikel. Die somit gewonnenen Resultate zeigten, dass mit kleiner werdender Partikelgröße die Oberflächenbeladung exponentiell zunimmt, sodass Goldpartikel mit 1 nm Durchmesser im Vergleich zur (111)-Modelloberfläche eine doppelt so hohe Oberflächenbeladung (0,66) aufweisen. Die Ursache dafür sah Hostetler in der dramatisch gestiegenen Krümmung der Partikel. Dieses Argument wird am Ende dieses Unterkapitels unter Berücksichtigung neuer Erkenntnisse noch einmal thematisiert werden.



**Abb. 19:** Oberflächenbeladung an Goldnanopartikeln (fette Linie) im Vergleich zur Annahme einer größenunabhängigen Oberflächenbeladung entsprechend einer (111)-Goldmodelloberfläche (gestrichelte Linie), nach Hostetler.<sup>116</sup>

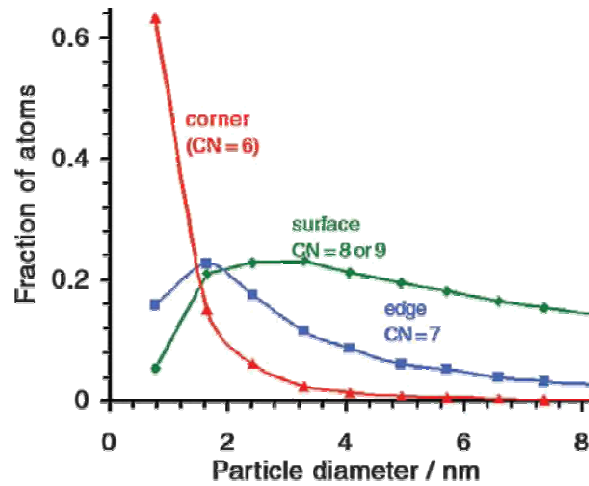
**Oberflächenatomkonzentration.** Der zweite in Formel 8 präsente Schlüsselparameter ist die Oberflächenatomkonzentration  $\sigma$ . Dieser Wert, der angibt, wie viele Oberflächenatome sich auf einem  $\text{nm}^2$  befinden, wurde in den ursprünglichen Berechnungen als Konstante behandelt und hat für Gold eine Größe von  $11,5 \text{ nm}^{-2}$ .<sup>99</sup> Invertiert man diesen Wert, so erhält man Auskunft darüber, welche Fläche  $A$  einem Oberflächenatom zugeordnet werden kann. Abgrenzend zu der auf ein einzelnes Atom bezogenen Größe  $A$  wird die Fläche eines Oberflächenatoms als Eigenschaft einer Oberfläche mit  $a^s$  gekennzeichnet. Aus dem Literaturwert  $11,5$  Oberflächenatome je  $\text{nm}^2$  resultiert für  $a^s = 8,7 \text{ \AA}^2$ . Dies entspricht näherungsweise einer Oberflächenspezies mit der Koordinationszahl 8 (KZ, engl.: *coordination number* CN) der (100)-Ebene.

Diese Oberflächeneigenschaft einer Ebene auf Nanopartikel zu übertragen, muss jedoch kritisch hinterfragt werden in Anbetracht der Tatsache, dass sich Nanopartikel bei weitem nicht nur aus dieser einen Spezies zusammensetzen. In Abhängigkeit von Position und Koordinationszahl besteht ein Cluster aus einer Vielzahl verschiedener Oberflächenspezies, die sich grob in Flächen-, Kanten-, Eck- (Abb. 20) und Lückenatome unterteilen lassen. Lückenatome sind jene Spezies, die entstehen, wenn aus ihrer vollständigen Koordinationsschale ein oder zwei Atome fehlen. Wenn beispielsweise aus einem der in Abb. 20 dargestellten Partikel das rot markierte Atom entfernt werden würde, so wäre das darunter zum Vorschein kommende Atom eine Lückenspezies. Die Oberfläche jeder einzelnen Oberflächenspezies  $A_i$  steht in direkter Abhängigkeit von der Koordinationszahl. Demzufolge exponiert ein Eckatom eine wesentlich größere Oberfläche als z. B. ein Atom in der (111)-Ebene.



**Abb. 20:** Darstellung der häufigsten Oberflächenspezies eines halbierten, kuboktaedrischen Goldpartikels: Rot hervorgehoben von links: (100)-Flächenatom, KZ = 9; (111)-Flächenatom, KZ = 9; Kantenatom, KZ = 7; Eckatom, KZ = 6. Zur Visualisierung wurde die Software Diamond (Fa. Cristal Impact) verwendet.

Diese Erwägungen können für Nanopartikel  $> 10$  nm weitestgehend vernachlässigt werden, da die Oberflächenspezies großer Partikel zum größten Teil Flächenatome sind. Jedoch wird die Signifikanz dieser Erkenntnis für Nanopartikel  $< 10$  nm in Abb. 21 verdeutlicht. Mit kleiner werdender Partikelgröße steigt zunächst der Anteil an Kantenatomen an einem Partikel bis zu einem Maximum von 20 % bei 1,6 nm. Und auch der Anteil an Eckatomen steigt exponentiell, ausgehend von nahezu 0 % bei 6,0 nm bis weit  $> 60$  % bei 0,8 nm. Die jeweilige Anzahl einer Oberflächenspezies  $N_i^s$  an der Gesamtzahl der Atome  $N^T$  ist eine Funktion der Partikelgröße. Somit gewinnt auch der höhere Beitrag eines Eck- oder Kantenatoms an der Partikeloberfläche an Gewichtung.



**Abb. 21:** Berechneter Anteil von Ecken (rot), Kanten (blau) und Ebenen (grün) an der Gesamtatomzahl gleichförmiger Nanopartikel, bestehend aus der Hälfte eines abgestumpften Oktaeders nach Hvolbæk.<sup>127</sup>

Mittels geometrischer Analysen im Rahmen dieser Arbeit wurden die Oberflächen der einzelnen Oberflächenspezies  $A_i$  ermittelt, aus denen sich durch Inversion eine Oberflächenatomkonzentration  $\sigma_i$  errechnen ließ. (Tab. 10). Während Atome in Lücken nur 2,4–4,8 Å<sup>2</sup> exponieren, können Eckatome Oberflächen von bis zu 19,2 Å<sup>2</sup> aufweisen.  $A_i$  und  $\sigma_i$  sind in dem Zusammenhang als individuelle Größen zu sehen, die sich explizit nur auf eine Spezies beziehen, wohingegen  $a^s$  und  $\sigma$  als Materialeigenschaft einen gemittelten Charakter besitzen. Die Oberfläche eines Oberflächenatoms  $A_i$  ist zum einen abhängig vom Atomradius bzw. dem analog verwendeten kleinsten Abstand zweier Atome im Kristallgitter  $d_{nn}$  (*nearest neighbor distance*). Zum anderen ist  $A_i$  von der Anzahl der nächsten Nachbarn, also der Koordinationszahl KZ abhängig, wie in Formel 12 dargestellt. Die Berücksichtigung der Oberflächen der jeweiligen Oberflächenspezies  $A_i$  sowie deren Häufigkeit als Funktion der Partikeldurchmesser  $d$  (Abb. 21) führt für die Berechnung der Oberflächenatomkonzentration  $\sigma$  zu einer neuen Funktion (Formel 13).

$$A_i = (12 - \text{KZ}) \frac{\sqrt{3}}{6} \cdot d_{nn}^2 \quad \text{Formel 12}$$

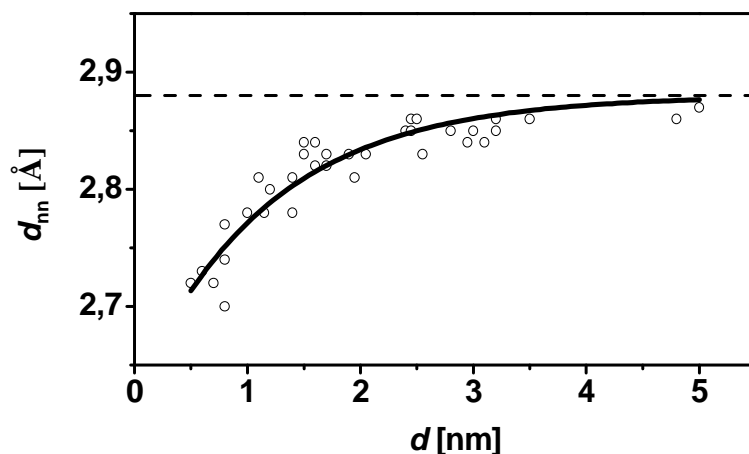
$$\sigma(d) = \frac{1}{a^s(d)} = \frac{N^s}{\sum_i A_i \cdot N_i^s(d)} \quad \text{Formel 13}$$



**Tab. 10:** Exponierte Oberflächen verschiedener Goldoberflächenspezies und deren Oberflächen-atomkonzentration als individuelle Eigenschaft.

KZ	Position	$A_i$ [ $\text{\AA}^2$ ]	$\sigma_i$ [ $\text{nm}^{-2}$ ]
11	Lücke	2,4	41,6
10	Lücke	4,8	20,8
9	Ebene	7,2	13,9
8	Ebene	9,6	10,4
7	Kante	12,0	8,3
6	Ecke	14,4	6,9
5	Ecke	16,8	5,9
4	Ecke	19,2	5,2

**Elementarzellenkontraktion.** Die in den Formeln 12 und 13 dargestellten Berechnungen basieren auf dem Abstand nächster Nachbarn im Kristallgitter  $d_{\text{nn}}$ . Charakteristisch für Gold in der *bulk*-Phase ist ein interatomarer Abstand von 2,88  $\text{\AA}$  in der (100)-Kristallebene.<sup>128</sup> Erweiterte röntgen-adsorptionsfeinstrukturspektroskopische Untersuchungen (*Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*, EXAFS) konnten jedoch beweisen, dass Nanopartikel mit kleiner werdenden Partikeldurchmessern einer Elementarzellenkontraktion unterliegen,<sup>129</sup> das gilt sowohl für Gold-Trägerkatalysatoren als auch für ungeträgerte Goldcluster. Somit ist die Oberflächenatomkonzentration  $\sigma$  nicht nur eine Funktion der Oberflächenspezies sondern auch des interatomaren Abstands der Goldatome im Gitter (Abb. 22).



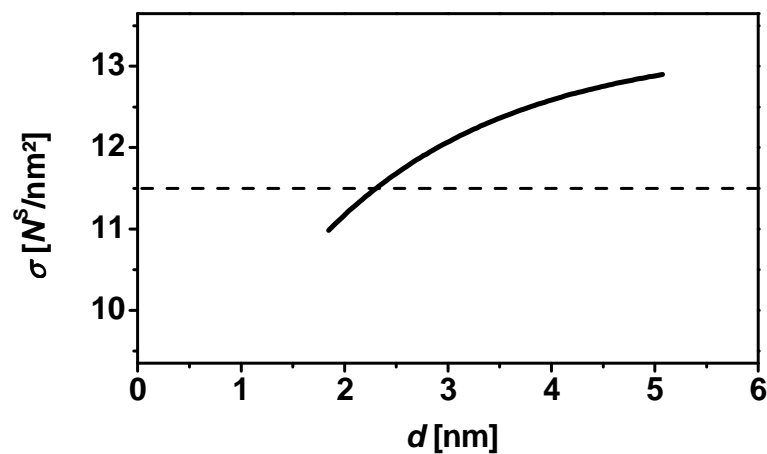
**Abb. 22:** Abstand der nächsten Nachbarn im Kristallgitter als Funktion des Goldpartikeldurchmessers. Die Abnahme der Partikelgröße von Goldnanopartikeln (fette Linie) führt nach Miller<sup>129</sup> zu einer Elementarzellenkontraktion. Der interatomare Abstand von *bulk*-Gold als konstanter Wert über den Goldpartikeldurchmesser ist als gestrichelte Linie dargestellt.<sup>125</sup>

**Variable Oberflächenatomkonzentration.** Berücksichtigt man die Elementarzellenkontraktion bei der Berechnung von  $\sigma$ , so erhält man Formel 14, die als Funktion in Abb. 23

dargestellt ist. Da  $A_i$ , wie in Formel 12 gezeigt, aus  $d_{nn}$  ermittelt werden kann und  $d_{nn}$  wiederum von  $d$  abhängig ist (Abb. 22), ist die Oberflächenkonzentration in erster Instanz von  $d_{nn}$  und  $d$  abhängig. In zweiter Instanz kann diese Abhängigkeit jedoch unter Berücksichtigung der Elementarzellenkontraktion letztendlich auf  $d$  zurückgeführt werden. Hierbei wirkt die Elementarzellenkontraktion in geringem Maß kompensierend auf den dominierenden Einfluss der Oberflächenatomspezies. Der Verlauf des neu berechneten Graphen zeigt eine signifikante Abweichung gegenüber der Annahme, dass die Oberflächenatomkonzentration als Konstante angesehen werden kann.

$$\sigma(d, d_{nn}) = \frac{N^S}{\sum_i A_i(d_{nn}) \cdot N_i^S(d)}$$

Formel 14

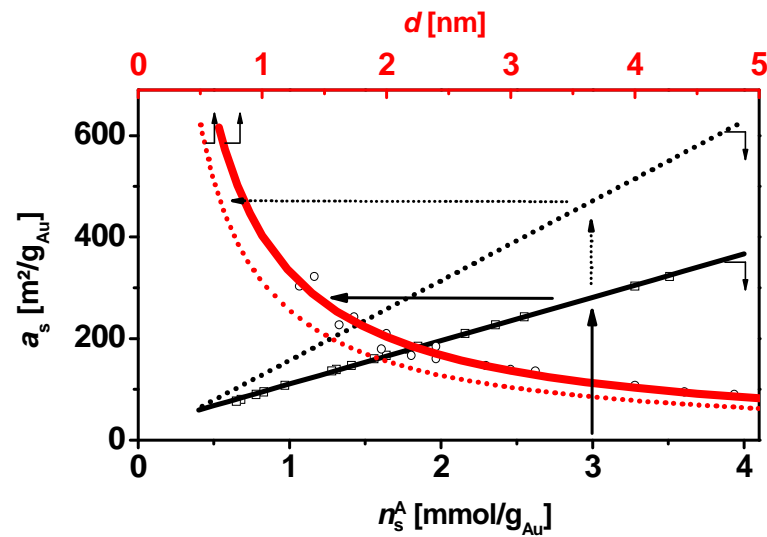


**Abb. 23:** Oberflächenatomkonzentration als Konstante (gestrichelte Linie) und als Funktion vom Partikeldurchmesser und vom interatomaren Abstand im Kristallgitter.

**Resultierende Berechnung der spezifischen Oberfläche.** Als Konsequenz aus der kritischen Betrachtung bisheriger Annahmen zur Berechnung der spezifischen Oberflächen geträgerter Edelmetallkatalysatoren am Beispiel von Gold konnte gezeigt werden, dass sowohl die Oberflächenbeladung  $\theta$  als auch die Oberflächenatomkonzentration  $\sigma$  von der Nanopartikelgröße abhängig ist. Die Berechnung der spezifischen Oberfläche  $a_s$  als Funktion der Adsorptionsstoffmenge  $n^A$  (Formel 15) führt unter Berücksichtigung der neuen Erkenntnisse zu wesentlich abweichenden Resultaten gegenüber den Ergebnissen des bisherigen Standes der Wissenschaft. Gleiches gilt für die berechneten Partikeldurchmesser (Abb. 24).

$$a_s = \frac{N_L}{\theta(d) \cdot \sigma(d, d_{mn})} \cdot n_s^A$$

Formel 15



**Abb. 24:** Spezifische Oberfläche als Funktion der spezifischen Adsorbatstoffmenge und Bestimmung des Partikeldurchmessers aus der spezifischen Oberfläche. Gestrichelt: Abhängigkeiten unter der Annahme der Oberflächen- und Adsorptionseigenschaften von ebenen Edelmetalloberflächen. Fett: Unter Annahme einer kuboktaedrischen Partikelmorphologie und unter Berücksichtigung einer experimentell/mathematisch ermittelten variablen Oberflächenatomkonzentration und einer experimentell ermittelten variablen Oberflächenbeladung.

**Fazit.** Die Multiplikation von  $\theta$  and  $\sigma$ , Schlüsselement der Berechnung, führt zum Platzbedarf oder Fingerabdruck des Adsorbates  $a^A$  (Formel 16). Der näherungsweise lineare Anstieg (Abb. 24), der sich aus dieser Multiplikation ergibt, impliziert, dass  $a^A$  konstant über die Partikelgröße ist. Daher stellt sich die Frage, was die Ursache für den dramatischen Anstieg der Oberflächenbeladung mit kleiner werdenden Partikeldurchmessern ist (Abb. 19). Diese Steigerung ist aufgrund der Konstanz von  $a^A$  nur mit dem Anstieg an niedervalenten Oberflächenspezies zu begründen, die ihrerseits größere Oberflächen exponieren.

$$\theta \cdot \sigma = \frac{N^A}{N^S} \cdot \frac{N^S}{A} = \frac{N^A}{A} = a^A$$

Formel 16

Die vorgestellte Berechnungsmethode sollte auf weitere thiophile Edelmetallträgerkatalysatoren übertragbar sein. Die Voraussetzung dafür ist die experimentelle Bestimmung der Oberflächenbeladung, der Elementarzellenkontraktion sowie der Partikelmorphologie und -größe. Dazu wird folgende Vorgehensweise empfohlen: Die Abhängigkeit der Oberflächenbeladung vom Edelmetallpartikeldurchmesser sollte mit thermogravimetrischen und massenspektroskopischen

Analysen nach Hostetler bestimmt werden.<sup>116</sup> Um die Elementarzellenkontraktion ( $d_{nn}$ ) bei kleinen Edelmetallpartikeldurchmessern zu ermitteln, sollten EXAFS-Untersuchungen, wie von Miller<sup>129</sup> und Huang<sup>130</sup> diskutiert, zum Einsatz kommen. Elektronenmikroskopisch sollte die bevorzugte Partikelmorphologie bei unterschiedlichen Edelmetallpartikelgrößen analysiert werden, um in der Folge die entsprechende Oberflächenatomstatistik anzuwenden.<sup>131</sup>

#### 4.2.2 Experimentelle Ermittlung der spezifischen Oberfläche und des Partikeldurchmessers an Gold-Trägerkatalysatoren

**Spezifische Goldoberfläche mittels Thioladsorption.** Aus der Thioladsorptionsmethode (Kap. 3.4) wurde als quantitative Information die Konzentration an Dodecanthiol im Filtrat erhalten. Diese ist, insoweit Abweichungen zur Ausgangskonzentration beobachtet werden konnten, zurückzuführen auf die Chemisorption von Thiolspezies an der Goldoberfläche oder gegebenenfalls auf deren zusätzliche Adsorption am Trägermaterial. Um diesen nicht auszuschließenden Trägereffekt zu eliminieren, wurde nach Formel 3 (Kap. 3.4) eine Differenzanalyse zwischen Träger und Au/Träger durchgeführt. Die Normierung auf das Goldgewicht einer Au/Trägerkatalysator-Probe macht darüber hinaus die spezifische Adsorptionsstoffmenge  $n_s^A$  zugänglich. Aus dieser Kenngröße kann mit Formel 15 (Kap. 4.2.1) die spezifische Goldoberfläche  $a_s$  berechnet werden (Tab. 11).

**Verifizierung anhand des Goldpartikeldurchmessers.** Um die spezifische Goldoberfläche zu verifizieren, wurden aus den spezifischen Goldoberflächen Partikeldurchmesser berechnet und mit TEM-Analysen verglichen. Diese Ergebnisse bedürfen jedoch einer genaueren Betrachtung. Der aus der Thioladsorption ermittelte Partikeldurchmesser  $d_{Co}^b$  basiert auf der Annahme einer kuboktaedrischen Partikelmorphologie (Abb. 17 und Formel 11, Kap. 4.2.1). Zum Vergleich wurde auch der Partikeldurchmesser  $d_{sph}$  unter Annahme einer sphärischen Geometrie angegeben (Formel 9).

Bezüglich der TEM-Partikelgrößenanalyse wurde das gebräuchliche arithmetische Mittel der Partikeldurchmesser  $d_a$  zuzüglich der Standardabweichung angegeben. Das arithmetische Mittel gewichtet die Untersuchungsobjekte auf Basis der Häufigkeit. So ergibt sich z. B. für zwei Goldpartikel mit 10 und 1 nm ein  $d_a$  von 5,5 nm. Das Gewicht, das sich aus der Summe dieser beiden Partikel ergibt, verteilt sich jedoch zu  $\approx 99,9\%$  auf das größere und zu  $\approx 0,1\%$  auf das

---

<sup>b</sup> Da bei der Auswertung der TEM-Abbildungen die größte Ausdehnung der Partikel Berücksichtigung fand, wurde für die Berechnung des Partikeldurchmessers mit kuboktaedrischer Morphologie als Basis für die Vergleichbarkeit der Umkugeldurchmesser verwendet.

kleinere Partikel. Anders gesagt: Ein 10 nm großes Goldpartikel entspricht vom Gewicht 1 000 Goldpartikel mit dem Durchmesser von 1 nm. Soll nun ein berechneter Goldpartikeldurchmesser  $d_{co}$  als Indikator für die Dispersität bzw. der spezifischen Oberfläche zum Vergleich mit TEM-Aufnahmen dienen, so muss folglich über die zweite Dimension, den Durchmesser eines Partikels, hinaus auch dessen dritte Dimension, die Höhe, berücksichtigt werden. Um den Rechnung zu tragen, wurde eine gewichtsnormierte Mittelung  $d_w$  der Partikelgrößenverteilung in einer Form des kubischen Mittels durchzuführen. Abweichend von der üblichen  $d^3$ -Abhängigkeit, die für Objekte mit gleichmäßiger Ausdehnung in alle drei Raumrichtungen verwendet wird, wurde mit einer  $d^{2,5}$ -Abhängigkeit gerechnet (Formel 17). Da es sich bei Goldnanopartikeln auf Trägeroberflächen oft um näherungsweise halbierte Polyeder handelt, sollte folglich die Höhe des Objektes mit 0,5 berücksichtigt werden.

$$d_w = \sqrt[2,5]{\frac{1}{n} \sum_n d_i^{2,5}} \quad \text{Formel 17}$$

**Experimentelle Resultate.** Für alle hergestellten Goldkatalysatoren wurde mittels modifizierter Thioladsorptionsmethode und einer neuen Auswertungsmethode versucht, die spezifischen Goldoberflächen  $a_s$  sowie deren Durchmesser  $d_{co}$  zu ermitteln und anhand von TEM-Aufnahmen zu verifizieren (Tab. 11). Mit den drei analog hergestellten, jedoch mit unterschiedlichen Goldbeladungen versehenen, Katalysatoren Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN1–3 konnte gezeigt werden, dass die elektronenmikroskopisch bestimmten gewichtsgemittelten Durchmesser von 2,3 nm; 2,0 nm bzw. 2,3 nm tendenziell den mittels Thioladsorption bestimmten Werten von  $d_{co}$  mit 2,0 nm; 1,4 nm bzw. 1,6 nm entsprechen. Für die jeweiligen spezifischen Goldoberflächen wurden 169 m<sup>2</sup>/g<sub>Au</sub>, 246 m<sup>2</sup>/g<sub>Au</sub> und 216 m<sup>2</sup>/g<sub>Au</sub> erhalten. In einer ähnlichen Genauigkeit stimmten die TEM- und Thioladsorptionsresultate für die Katalysatoren Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-IMP und -DAE überein. Für den per Imprägnierung hergestellten Katalysator wurde eine spezifische Goldoberfläche von 140 m<sup>2</sup>/g<sub>Au</sub> bestimmt, die 2,4 nm eines kuboktaedrischen Partikeldurchmessers entsprachen. Somit konnte näherungsweise der per TEM ermittelte Partikeldurchmesser von 2,1 nm bestätigt werden. Gleiches gilt für den DAE-Katalysator mit 174 m<sup>2</sup>/g<sub>Au</sub> und 2,0 nm Partikeldurchmesser (Thioladsorption) im Vergleich zum gewichtsgemittelten Durchmesser von 1,5 nm aus TEM-Analysen. Beim Katalysator Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPU wurde im Vergleich der nach Thioladsorption (6,9 nm) und TEM (5,4 nm) bestimmten Durchmesser eine stärkere Abweichung beobachtet. Für diesen Katalysator wurde eine spezifische Goldoberfläche von 50 m<sup>2</sup>/g<sub>Au</sub> ermittelt.

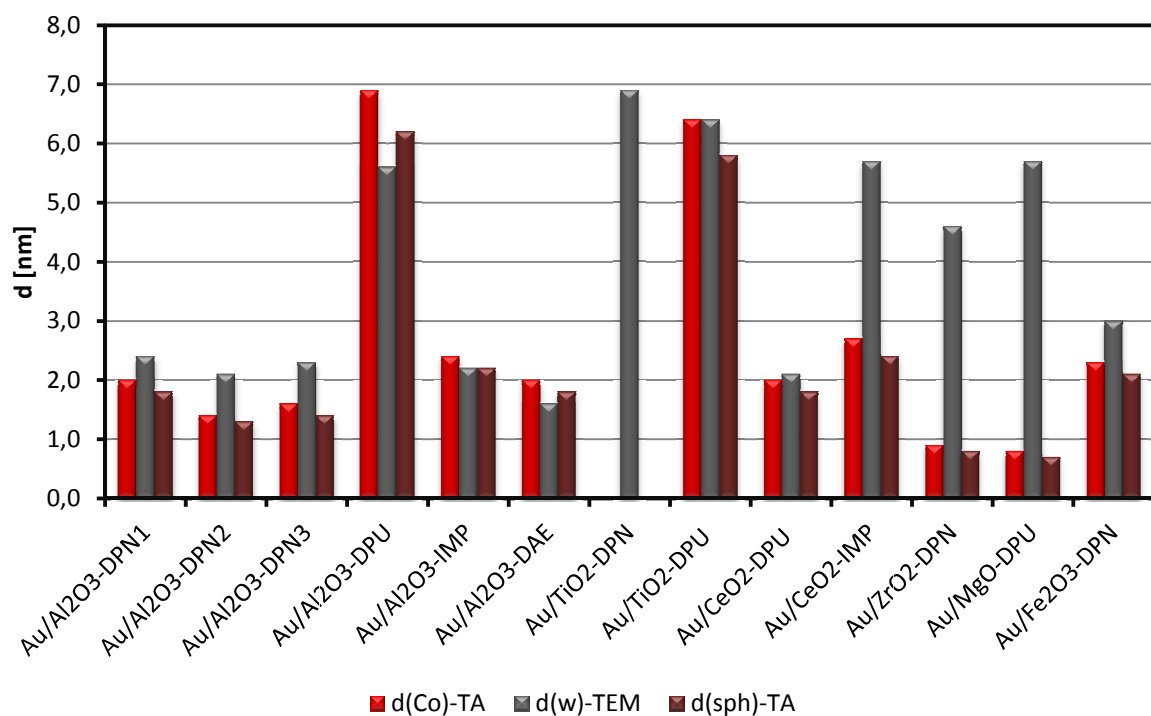
**Tab. 11:** Aus der Thioladsorptionsmethode ermittelte spezifische Oberflächen  $a_s$  (nach Formeln 3 und 15) und daraus errechnete Partikeldurchmesser  $d_{\text{sph}}$  (Formel 9) und  $d_{\text{Co}}$  (Formel 11) im Vergleich zu den durch TEM-Analysen ermittelten Durchmessern  $d_a$  und  $d_w$  (Formel 17). n. b. – nicht bestimmbar.

Katalysator	Au- Beladung	Thioladsorption			TEM	
	[Gew.-%]	$a_s$ [m <sup>2</sup> /g <sub>Au</sub> ]	$d_{\text{sph}}$ [nm]	$d_{\text{Co}}$ [nm]	$d_a$ [nm]	$d_w$ [nm]
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DPN1	0,64	<b>169</b>	1,8	<b>2,0</b>	1,9±1,0	<b>2,3</b>
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DPN2	2,13	<b>246</b>	1,3	<b>1,4</b>	1,9±0,6	<b>2,0</b>
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DPN3	3,20	<b>216</b>	1,4	<b>1,6</b>	2,0±0,8	<b>2,3</b>
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DPU	0,91	<b>50</b>	6,2	<b>6,9</b>	5,0±1,7	<b>5,4</b>
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -IMP	0,41	<b>140</b>	2,2	<b>2,4</b>	1,6±1,1	<b>2,1</b>
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DAE	0,42	<b>174</b>	1,8	<b>2,0</b>	1,4±0,6	<b>1,5</b>
Au/TiO <sub>2</sub> -DPN	0,85	n.b.	---	---	4,0±3,7	<b>6,2</b>
Au/TiO <sub>2</sub> -DPU	0,86	<b>54</b>	5,8	<b>6,4</b>	5,9±1,7	<b>6,3</b>
Au/CeO <sub>2</sub> -DPU	0,92	<b>172</b>	1,8	<b>2,0</b>	1,4±1,2	<b>2,0</b>
Au/CeO <sub>2</sub> -IMP	0,36	<b>127</b>	2,4	<b>2,7</b>	4,1±2,6	<b>5,3</b>
Au/ZrO <sub>2</sub> -DPN	0,29	<b>370</b>	0,8	<b>0,9</b>	0,5-2,7; >10	<b>4,1</b>
Au/Mg(OH) <sub>2</sub> -DPU	0,18	<b>436</b>	0,7	<b>0,8</b>	4,1±2,6	<b>5,3</b>
Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DPN	1,06	<b>147</b>	2,1	<b>2,3</b>	2,5±1,3	<b>2,9</b>

Eine große Übereinstimmung zwischen Thioladsorptionsmethode ( $d_{\text{Co}} = 6,3$  nm) und TEM ( $d_w = 6,4$  nm) wurde für Au/TiO<sub>2</sub>-DPU beobachtet. Dies entspricht einer spezifischen Goldoberfläche von 54 m<sup>2</sup>/g<sub>Au</sub>. Eine ebenfalls hohe Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen beider Methoden wurde für Au/CeO<sub>2</sub>-DPU erreicht. Thioladsorption und TEM ergaben einen Partikeldurchmesser von 2,0 nm. Während für Au/TiO<sub>2</sub>-DPN mittels Thioladsorption kein reproduzierbares Ergebnis mittels Thioladsorption ermittelt werden konnte, wurde für Au/CeO<sub>2</sub>-IMP eine stärkere Abweichung zwischen den ermittelten Partikeldurchmessern (TEM vs. Thioladsorption) festgestellt.

Für Au/ZrO<sub>2</sub>-DPN und Au/Mg(OH)<sub>2</sub>-DPU wurden mit Thioladsorption mit 370 m<sup>2</sup>/g<sub>Au</sub> und 436 m<sup>2</sup>/g<sub>Au</sub> von allen untersuchten Katalysatoren die größten spezifischen Goldoberflächen ermittelt. Anhand dieser Katalysatoren wurden jedoch signifikante Abweichungen hinsichtlich der ermittelten Partikeldurchmesser zwischen der Thioladsorptionsmethode (0,9 bzw. 0,8 nm) und der TEM-Analysen (4,1 bzw. 5,3 nm) festgestellt. Diese Diskrepanz kann durch eine Beobachtung, die von Flytzani-Stephanopoulos und Mitarbeitern für Au/CeO<sub>2</sub> und Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *via* Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (engl. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) und Röntgen-Nahkanten-Adsorptionsspektroskopie/EXAFS (engl. *X-ray Absorption Near Edge Structure*, XANES) gemacht wurde, erklärt werden.<sup>132, 133</sup> Sie fanden heraus, dass sich u. U. auch

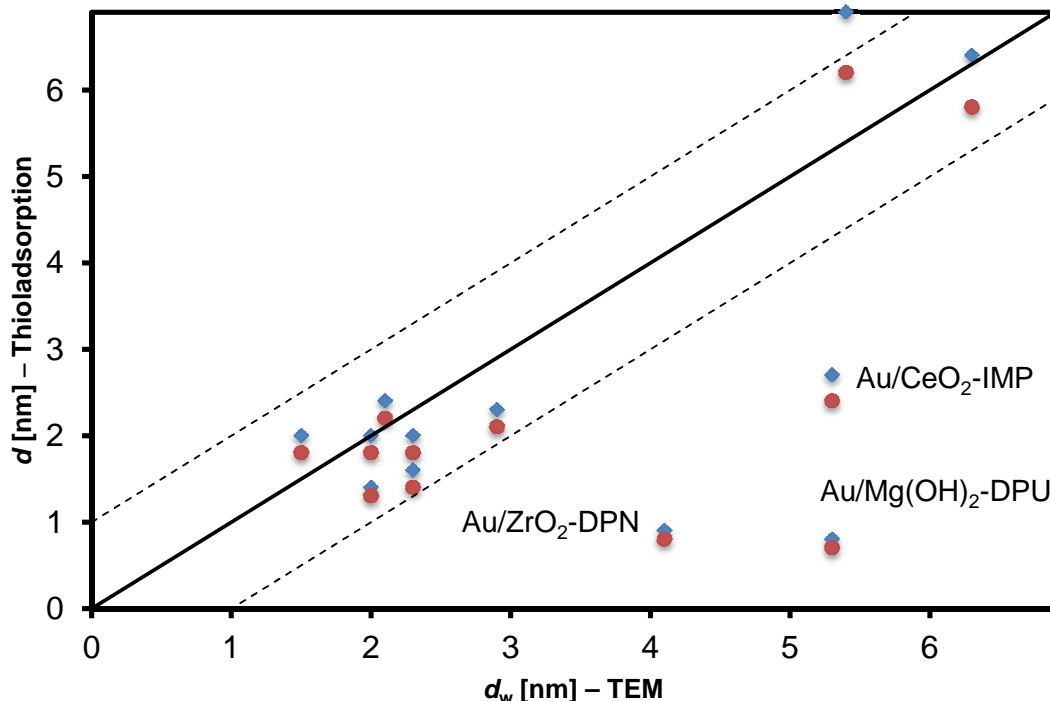
atomar dispergiertes Gold in Vakanzen der Trägermetalloberfläche einbetten kann. Tibilette und Mitarbeiter untersuchten dieses Phänomen u. a. an Au/Ceroxid-Zirkonoxid mittels EXAFS und quantenchemischen Berechnungen unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie (DFT).<sup>134</sup> Gleiches wurde auch über  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  als Träger berichtet<sup>135-137</sup>. Die atomaren Dimensionen dieser hochdispergierten Goldspezies liegen unterhalb der Auflösungsgrenze der zur Verfügung stehenden TEM-Apparaturen. Deren Berücksichtigung zur Ermittlung der gemittelten Partikeldurchmesser würde jedoch zu einer signifikanten Verringerung des gewichtgemittelten Goldpartikeldurchmessers führen. Es ist anzunehmen, dass atomar dispergierte Goldspezies von Alkanthiolmolekülen detektiert werden können, wobei dann von einer Oberflächenbeladung von  $\theta = 1$  ausgegangen werden kann. Das Vorhandensein dieser in der Trägermatrix gebundenen Goldspezies könnte als Ursache für die signifikanten Abweichungen zwischen TEM- und Thioladsorptionsmethode bei den Katalysatoren Au/CeO<sub>2</sub>-IMP, Au/ZrO<sub>2</sub>-DPN und Au/Mg(OH)<sub>2</sub>-DPU angeführt werden.



**Abb. 25:** Grafische Darstellung der ermittelten Goldpartikeldurchmesser der Thioladsorption (TA) im Vergleich zu TEM-Resultaten.

Die grafischen Darstellungen dieser Ergebnisse in den Abb. 25 und 26 zeigen für eine Reihe von Gold-Katalysatoren eine sehr gute Korrelation der Thioladsorptionsmethode mit den TEM-Resultaten. Der Korrelationskoeffizient zwischen  $d_{\text{Co}}$  und  $d_{\text{w}}$  beträgt für die Thioladsorptionsmethode und unter Verwendung der neuen Berechnungsmethode für Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger-

katalysatoren 0,96. Mittels Sauerstoffchemisorptionsmethode<sup>99</sup> und unter der anfangs diskutierten Berechnungsmethode betrug der Korrelationskoeffizient für vergleichbare Katalysatoren 0,93.



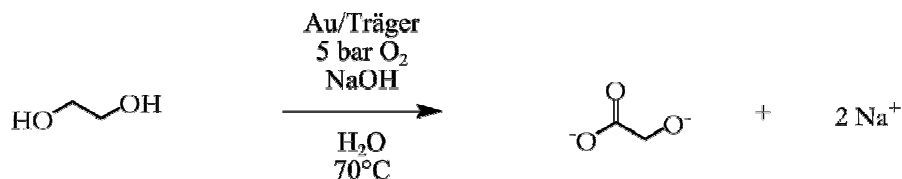
**Abb. 26:** Korrelationsdiagramm von Goldpartikeldurchmessern, die mittels Thioladsorptionsmethode und per TEM bestimmt wurden. Dargestellt sind die Durchmesser, die unter Annahme eines Kuboktaeder- (■) und einer Kugelgeometrie (●) berechnet wurden.

Eine besondere Herausforderung bestand in der Analyse von Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägerkatalysatoren. Entgegen der berichteten Inertheit dieser Trägermaterialien gegenüber Alkanthiolen<sup>118,119</sup> wurden Wechselwirkungen in Blindversuchen festgestellt. Um eine selektive Adsorption von Alkanthiolen auch an Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Trägerkatalysatoren zu ermöglichen, wurde die bestehende Thioladsorptionsmethode durch eine Oberflächenmodifikation des Trägermaterials erweitert. Eine wirksame Substanzklasse, um SAMs an Metalloxidoberflächen zu generieren, sind Hydroxamsäuren.<sup>120</sup> Da diese Verbindungen stark an Metalloxiden jedoch nur schwach an Edelmetalloberflächen adsorbieren und da sich Alkanthiole *vice versa* verhalten, wurde mit Hilfe von Hydroxamsäuren vor der Thioladsorption die Oberflächenmodifizierung des Trägermaterials vorgenommen. Durch diese Oberflächenmodifizierung sollten thiophile Wechselwirkungen des Adsorbats mit dem Trägermaterial minimiert werden. Diese Methode führte für Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN zu reproduzierbaren Ergebnissen.



### 4.3 Katalytische Testung

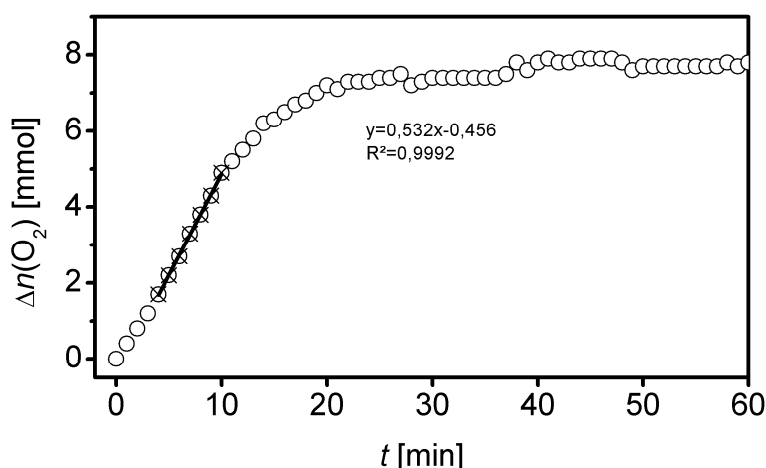
**Modellreaktion.** Um im Vergleich den Einfluss von strukturellen Parametern bzw. Präparationsmethoden von Goldkatalysatoren auf deren katalytische Aktivität herauszufinden, wurde zunächst die Oxidation von Ethylenglykol zu Glykolsäure (siehe Kap. 2.3.2) als Modellreaktion betrachtet und ein Katalysatorscreening durchgeführt (Abb. 27).



**Abb. 27:** Ethylenglykoloxidation als Referenzreaktion zur Bestimmung der katalytischen Aktivität geträgerter Goldkatalysatoren.

Der Reaktionsverlauf konnte *online* über den Verbrauch an Sauerstoff im geschlossenen System verfolgt werden. Wie in Abb. 28 am Beispiel von Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN1 dargestellt, benötigte der Katalysator eine schwach ausgeprägte Induktionsphase, bevor die katalytische Oxidation in den linearen Verlauf überging. Nach elf Minuten oder einem Umsatz von ca. 50 % erfolgte das für diskontinuierliche Reaktionsführung typische Abflachen der Umsatzkurve bis hin zur Plateaubildung. Aus dem Anstieg der Kurve im linearen Segment ist die initiale Reaktionsrate  $r$  abzuleiten und beträgt in diesem Fall 0,532 mmol/min. Der negative Ordinatenabschnitt (-0,456) der Trendlinie indiziert die Induktionsphase der Katalyse.

Die Umsätze und Selektivitäten der Ethylenglykoloxidation wurden mittels HPLC nach beendeter Reaktion bestimmt. Sowohl die Ergebnisse der HPLC-Analysen (Umsatz und Selektivität zur Glykolsäure), als auch die ermittelten Reaktionsraten sind in Tab. 12 dargestellt. Für die meisten Katalysatoren kann festgestellt werden, dass Ethylenglykol nach 60 Minuten bei hohen Umsätzen mit Selektivitäten von  $\geq 95\%$  zur Glykolsäure umgesetzt wurde. Als Nebenprodukte wurden Glyoxylsäure und Oxalsäure beobachtet, die in Konsekutivreaktionen gebildet wurden.

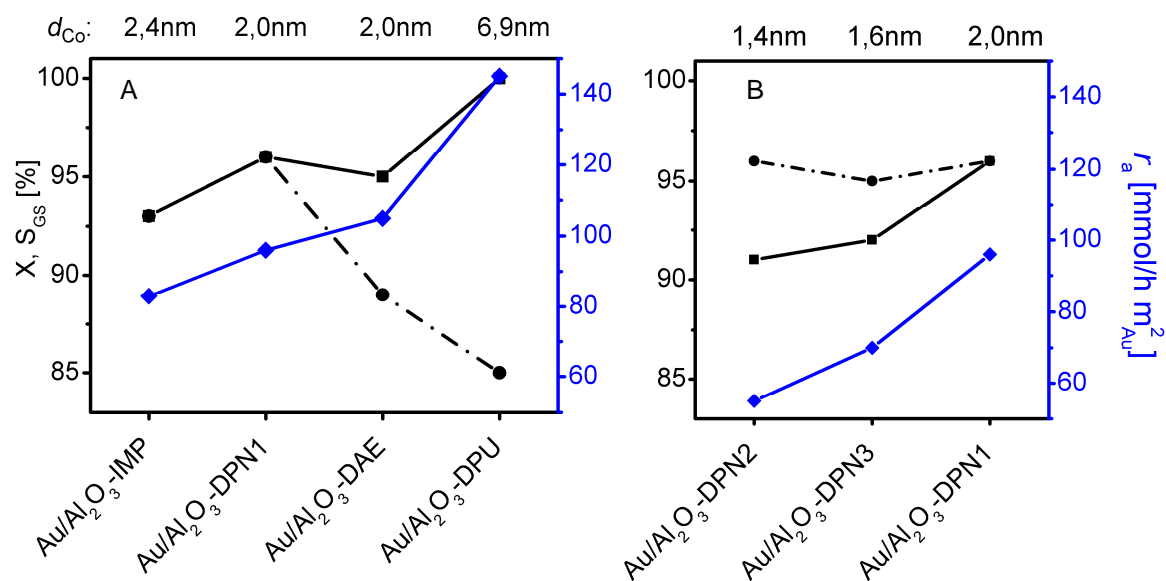


**Abb. 28:** Reaktionsverlauf der Goldkatalysierten Oxidation von Ethylenglykol dargestellt anhand des Sauerstoffverbrauchs am Beispiel von Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN1. Zur Bestimmung der Reaktivität wurde der lineare Bereich gewählt, der sich nach der Initiationsphase einstellt. Reaktionsbedingungen: 10 mmol EG in 60 ml H<sub>2</sub>O, Au/EG = 0,1 mol%, NaOH/EG = 1:1,  $p(\text{O}_2) = 500 \text{ kPa}$ ,  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $f_{\text{rot}} = 1500 \text{ min}^{-1}$ ,  $t = 60 \text{ min}$ .

**Tab. 12:** Resultate der katalytischen Testung von Gold/Trägerkatalysatoren am Beispiel der aeroben Oxidation von Ethylenglykol. Die Reaktionsrate  $r$  ergibt sich als näherungsweise linearer Anstieg des Sauerstoffverbrauchs während der Oxidation (Vgl. Abb. 28). Aus der Normierung von  $r$  auf die eingesetzte Goldmenge ergibt sich die spezifische Reaktionsrate  $r_s$ . Wird  $r_s$  auf die spezifische Goldoberfläche  $a_s$  bezogen, so resultiert die flächennormierte Reaktionsrate  $r_a$ . Der Umsatz  $X$  und die Selektivität zur Glykolsäure  $S_{\text{GS}}$  wurden nach Reaktionsende mittels HPLC bestimmt. Die Reaktionsbedingungen entsprechen denen der Abb. 28.

Katalysator	$d_{\text{Co}}$	$a_s$	$r$	$r_s$	$r_a$	X	$S_{\text{GS}}$
	[nm]	[m <sup>2</sup> /g <sub>Au</sub> ]	[mmol/min]	[mmol/h·g <sub>Au</sub> ]	[mmol/h·m <sup>2</sup> <sub>Au</sub> ]	[%]	[%]
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DPN1	2,0	<b>169</b>	0,532	16247	<b>96</b>	96	96
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DPN2	1,4	<b>246</b>	0,438	13487	<b>55</b>	91	96
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DPN3	1,6	<b>216</b>	0,495	15203	<b>70</b>	92	95
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DPU	6,9	<b>50</b>	0,236	7204	<b>145</b>	85	100
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -IMP	2,4	<b>140</b>	0,384	11640	<b>83</b>	93	93
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DAE	2,0	<b>174</b>	0,605	18295	<b>105</b>	89	95
Au/TiO <sub>2</sub> -DPN	n.b.	n.b.	0,051	1547	n.b.	29	95
Au/TiO <sub>2</sub> -DPU	6,4	<b>54</b>	0,177	5255	<b>98</b>	81	98
Au/CeO <sub>2</sub> -DPU	2,0	<b>172</b>	0,471	14444	<b>84</b>	76	98
Au/CeO <sub>2</sub> -IMP	2,7	<b>127</b>	0,519	15713	<b>124</b>	87	97
Au/ZrO <sub>2</sub> -DPN	0,9	<b>370</b>	0,307	9322	<b>25</b>	86	97
Au/Mg(OH) <sub>2</sub> -DPU	0,8	<b>436</b>	0,840	25609	<b>59</b>	93	95
Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DPN	2,3	<b>147</b>	0,506	15508	<b>106</b>	92	97

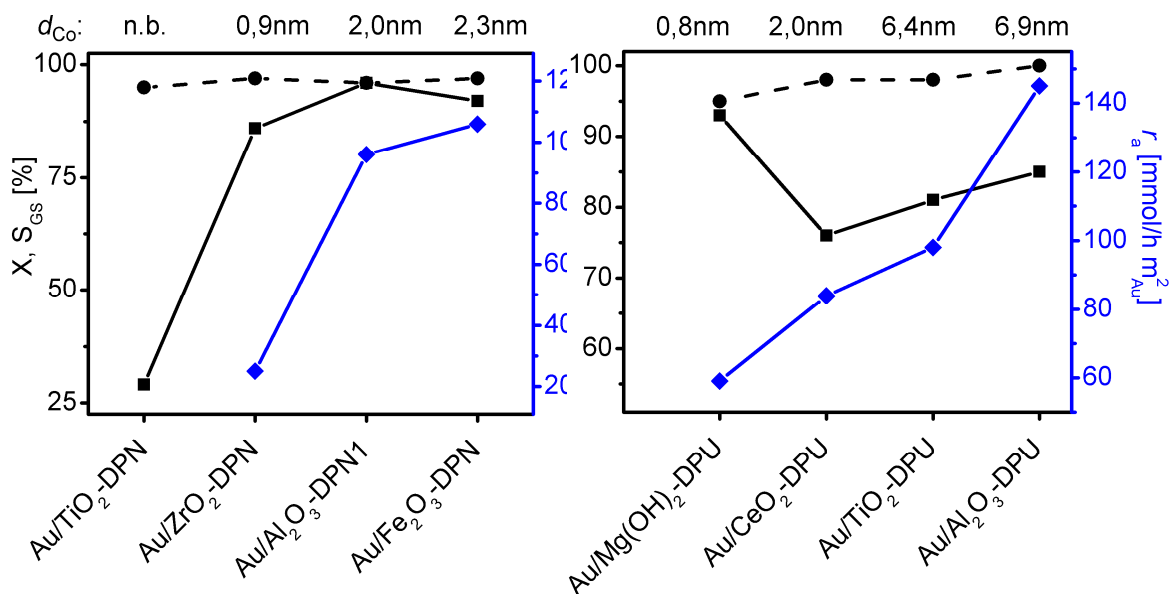
**Testung unterschiedlicher Gold-Aluminiumoxidkatalysatoren.** Gold-Aluminiumoxidkatalysatoren, die mittels unterschiedlicher Präparationsmethoden hergestellt wurden (Abb. 29-A), wurden einer vergleichenden Analyse unterzogen. Die Erwartung, dass Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren mit kleineren Goldpartikelgrößen eine höhere flächennormierte Reaktionsrate aufweisen, da der Anteil der Eck- und Kantenatome an der Gesamtatomzahl größer ist, konnte nicht bestätigt werden. Der mittels Imprägnierung hergestellte Goldkatalysator wies mit 83 mmol/h·m<sup>2</sup><sub>Au</sub> die geringste und der mit DPU hergestellte Katalysator mit 145 mmol/h·m<sup>2</sup><sub>Au</sub> die höchste spezifische Reaktionsrate auf. Diese hohe initiale katalytische Aktivität resultierte jedoch nicht in einem ebenfalls hohen Umsatz von Ethylenglykol, sondern erbrachte lediglich 85 %. Weder aus der durchschnittlichen Partikelgröße (Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-IMP: 2,4 nm vs. Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPU: 6,9 nm) noch aus der spezifischen Reaktionsrate (Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-IMP: 11640 mmol/h·g<sub>Au</sub> vs. Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPU: 7204 mmol/h·g<sub>Au</sub>), ist diese Beobachtung abzuleiten, sondern wird erst bei der Betrachtung der spezifischen Reaktionsrate ersichtlich. Des Weiteren wird aus Abb. 29 erkenntlich, dass die Gold-katalysierte Oxidation von Ethylenglykol zu Glykolsäure bei Umsätzen von bis zu 96 % hochselektiv mit Selektivitäten von >93 % abläuft.



**Abb. 29:** Katalytische Testung von Gold-Aluminiumoxidkatalysatoren in der selektiven aeroben Oxidation von Ethylenglykol zur Glykolsäure (GS), die (A) durch unterschiedliche Präparationsmethoden und (B) mit unterschiedlicher Beladung hergestellt wurden. Dargestellt sind der Umsatz von Ethylenglykol  $X$  (■), die Selektivität zur Glykolsäure  $S_{GS}$  (●) (jeweils linke Achse) und die flächennormierte Reaktionsrate  $r_a$  (◆) (jeweils rechte Achse).

Reaktionsbedingungen: 10 mmol EG in 60 ml H<sub>2</sub>O, Au/EG = 0,1 mol%, NaOH/EG = 1:1,  $p(O_2) = 500$  kPa,  $T = 70$  °C,  $f_{rot} = 1500$  min<sup>-1</sup>,  $t = 60$  min.

Für drei mit der gleichen Methode (DPN) hergestellte Gold-Aluminumoxidkatalysatoren wurde die Goldbeladung variiert: Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN1, -2 und -3 enthielten 0,64, 2,13 bzw. 3,20 Gew.-% Gold. Die diesbezüglichen Partikeldurchmesser variierten zwischen 2,0; 1,4 und 1,6 nm. Basierend auf der Annahme, dass ein Katalysator um so aktiver sei, je kleiner der durchschnittliche Partikeldurchmesser ist, wurde für Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN2 die höchste Reaktionsrate erwartet, gefolgt von Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN3 und Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN1. Entgegen dieser Erwartungshaltung zeigte sich, wie in Abb. 29-B dargestellt, dass Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN1 mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 2,0 nm in dieser Reihe die höchste flächennormierte Reaktionsrate mit 96 mmol/h·m<sup>2</sup><sub>Au</sub> aufwies. Diese Beobachtung wird im Kontext von Abb. 31 tiefergehend diskutiert. In Bezug auf die erreichten Umsätze und Selektivitäten nach einer Stunde Reaktionszeit waren die Unterschiede zwischen den Katalysatoren nur marginal, jedoch wurde eine Korrelation zwischen steigender flächennormierter Reaktionsrate und Umsatz beobachtet.



**Abb. 30:** Katalytische Testung verschiedener Gold-Trägerkatalysatoren, die (A) nach der DPN-Methode und (B) nach der DPU-Methode hergestellt wurden, in der selektiven aeroben Oxidation von Ethylenglykol zur Glykolsäure (GS). Dargestellt sind der Umsatz von Ethylenglykol X (■), die Selektivität zur Glykolsäure S<sub>GS</sub> (●) (jeweils linke Achse) und die flächennormierte Reaktionsrate r<sub>a</sub> (◆) (jeweils rechte Achse).

Reaktionsbedingungen: 10 mmol EG in 60 ml H<sub>2</sub>O, Au/EG = 0,1 mol%, NaOH/EG = 1:1, p(O<sub>2</sub>) = 500 kPa, T = 70 °C, f<sub>rot</sub> = 1500 min<sup>-1</sup>, t = 60 min.

#### Katalytische Eigenschaften in Abhängigkeit von Träger und Herstellungsmethode.

Zunächst wurde der Einfluss der Trägermaterialien auf die katalytische Aktivität von Katalysatoren untersucht, die mit der DPN-Methode hergestellt wurden (Abb. 30-A). Obwohl

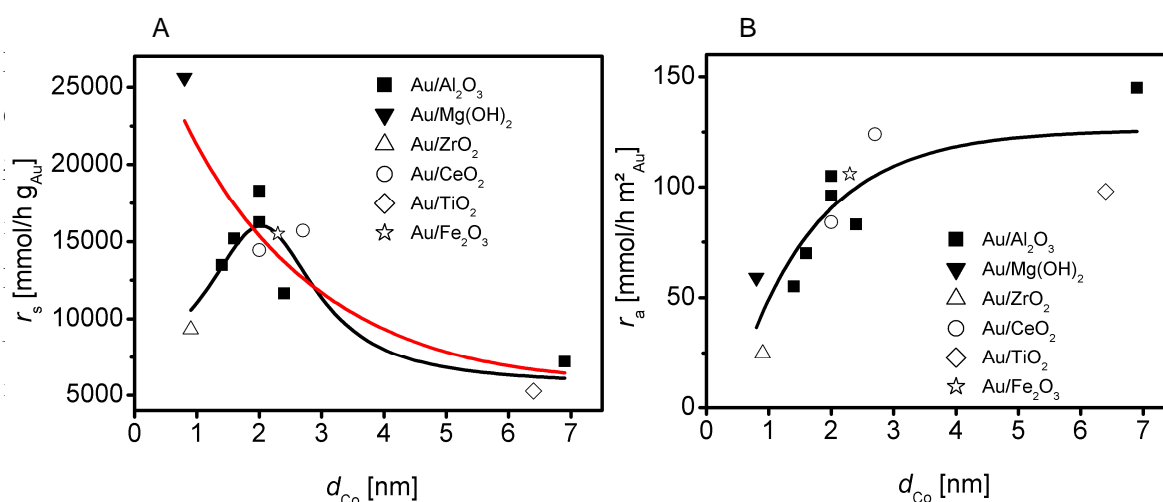
die flächennormierte Reaktionsrate für Au/TiO<sub>2</sub>-DPU nicht bestimmt werden konnte, lies sich für den Katalysator vom Umsatz eine vergleichsweise geringe Aktivität ableiten. Dies kann mit 6,9 nm auf einen relativ großen durchschnittlichen Partikeldurchmesser zurückgeführt werden. Der Fakt, dass besonders kleine durchschnittliche Partikelgrößen keine besonders hohen katalytischen Aktivitäten bedingen müssen, wurde bereits bei den Gold-Aluminiumoxid-katalysatoren beobachtet. Ein weiteres Beispiel für diese Beobachtung ist die relativ geringe flächennormierte Reaktionsrate von Au/ZrO<sub>2</sub>-DPN (26 mmol/h·m<sup>2</sup><sub>Au</sub>) bei einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 0,9 nm. Die Katalysatoren Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN1 und Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN wiesen mit 2,0 bzw. 2,3 nm mittlere Au-Partikelgrößen auf, woraus sich flächennormierte Reaktionsraten von 96 bzw. 106 mmol/h·m<sup>2</sup><sub>Au</sub>) ergaben.

Um den analogen Vergleich für Katalysatoren durchzuführen, die *via* DPU hergestellt wurden, muss zuerst auf die große Varianz der Au-Partikelgröße hingewiesen werden (Abb. 30-B). So wurde *via* Thioladsorptionsmethode für Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPU ein Au-Durchmesser von 6,9 nm bestimmt, für Au/TiO<sub>2</sub>-DPU 6,4 nm, für Au/CeO<sub>2</sub>-DPU 2,0 nm und für Au/Mg(OH)<sub>2</sub> 0,8 nm (TEM: 4,1±2,6 nm). Betrachtet man die Aktivitäten der drei erstgenannten Katalysatoren normiert auf die Katalysatoroberfläche, so zeigt sich, dass mit steigender Goldpartikelgröße auch die Aktivität zunimmt: Von 84 mmol/h·m<sup>2</sup><sub>Au</sub> für Au/CeO<sub>2</sub>-DPU auf 145 mmol/h·m<sup>2</sup><sub>Au</sub> für Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPU. Diese Erkenntnis steht entgegen bisherigen Erkenntnissen, die auf dem Vergleich der spezifischen Aktivitäten beruhen. Als Ausnahme im gesamten Spektrum der untersuchten Katalysatoren ist der Au/Mg(OH)<sub>2</sub>-Katalysator zu sehen, der mit 59 mmol/h·m<sup>2</sup><sub>Au</sub> die geringste katalytische sowohl gewichtsnormierte als auch flächennormierte Aktivität zur Oxidation von Ethylenglykol zeigte.

**Katalytische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Goldpartikelgröße.** Über die eingängliche Betrachtung der Ergebnisse der katalytischen Testung ist festzustellen, dass unabhängig vom variierten Katalysatorparameter die flächennormierte Reaktionsrate mit zunehmender Goldpartikelgröße anstieg. Mit dem Ziel, diese Struktur-Wirkungsbeziehung besser zu verstehen, werden im Folgenden die Ergebnisse der katalytischen Testung unter prioritärer Berücksichtigung der gemittelten Goldpartikelgröße und der spezifischen Goldoberfläche diskutiert.

Analog zu der in Abb. 9 gezeigten Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von Gold-Trägerkatalysatoren von der Goldpartikelgröße in der CO-Oxidation<sup>60</sup> wurden die experimentellen Befunde dieser Arbeit in Abb. 31-A dargestellt. Janssens und Mitarbeiter diskutierten die

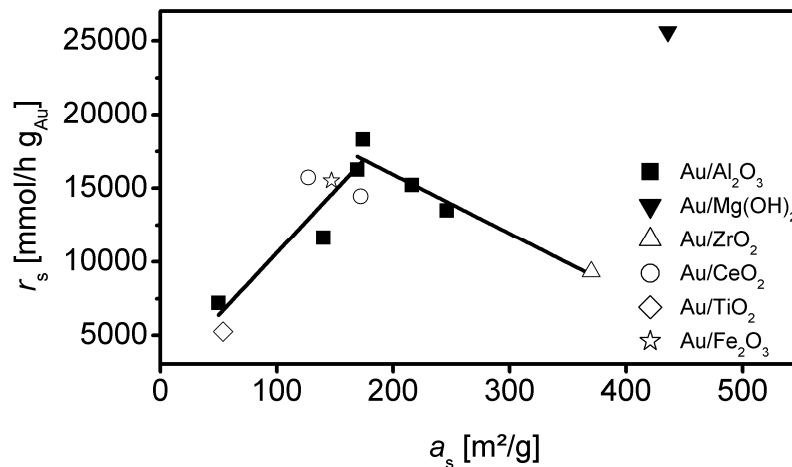
Korrelation der katalytischen Aktivität mit der Anzahl an Eckenatomen eines Partikels mit der Morphologie eines halben Kuboktaeders. Sie schlussfolgerten, dass Eckenatome der Partikel als aktive Zentren für die CO-Oxidation dienen. Ausgehend von Abb. 31-A, bezogen auf die Ethylenglykoloxidation, kann eine entsprechende Schlussfolgerung nicht zweifelsfrei getroffen werden. Unter Berücksichtigung der in Abb. 21 gezeigten Zusammensetzung von Goldoberflächen bzgl. der Oberflächenspezies in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser,<sup>127</sup> könnten sowohl Eckatome, als auch Kantenatome als katalytisch aktivste Spezies in Betracht kommen: Wird Au/ZrO<sub>2</sub>-DPN als Ausreißer behandelt, so ist davon auszugehen, dass die spezifische Aktivität einem exponentiellen Kurvenverlauf folgt (Abb. 31-A, rote Linie) und somit Eckenatome diese Reaktion bevorzugt katalysieren. Wird hingegen Au/Mg(OH)<sub>2</sub>-DPU als Ausreißer behandelt, so indiziert der Kurvenverlauf (Abb. 31-A, schwarze Linie) eine Korrelation mit der Anzahl an Kantenatomen, deren Graph in Abb. 21 dargestellt ist.



**Abb. 31:** (A) Spezifische Reaktionsraten und (B) flächennormierte Reaktionsraten in Abhängigkeit von der Goldpartikelgröße. Die unterschiedlichen Trägermaterialien sind durch die Symbolformen indiziert: offene Symbole entsprechen redox-aktiven, gefüllte Symbole redox-passiven Trägermaterialien. Die Kurven indizieren mögliche Abhängigkeiten von der Goldpartikelgröße. (A) ist im Kontext von Abb. 9 zu betrachten.

**Katalytische Eigenschaften in Abhängigkeit von der spezifischen Goldoberfläche.** Zwar ist Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPU mit 145 mmol/h·m<sup>2</sup><sub>Au</sub> aus Sicht der flächennormierten Reaktionsrate der aktivste Katalysator. Gleichzeitig ist dieser Katalysator mit 7 204 mmol/h·g<sub>Au</sub> der zweit-schlechteste Katalysator bezogen auf die spezifische Reaktionsrate. Somit stehen sich zwei Trends entgegen: ein ansteigender Trend zu relativ hohen flächennormierten Reaktionsraten bei großen Goldpartikelgrößen, und, ausgehend von relativ hohen spezifische Reaktionsraten bei kleinen Goldpartikelgrößen, ein absteigender Trend. Da die Antwort auf die Frage nach der optimalen katalytischen Aktivität nur aus der Kombination beider Informationen abgeleitet

werden kann, wurde die spezifische Reaktionsrate über die spezifische Goldoberfläche aufgetragen (Abb. 32). Der sich aus der Auftragung ableitende Anstieg entspricht der flächennormierten Reaktionsrate. Bei ca. 170 m<sup>2</sup>/g ergibt sich aus den beiden dargestellten Trends ein Maximum. Als Schnittpunkt zweier Graphen mit positivem und negativem Anstieg ist dieses Maximum gleichzeitig als Optimum der flächennormierten Reaktionsrate anzusehen.



**Abb. 32:** Ableitung einer Vulkankurve aus der spezifischen Reaktionsrate als Funktion der spezifischen Goldoberfläche.

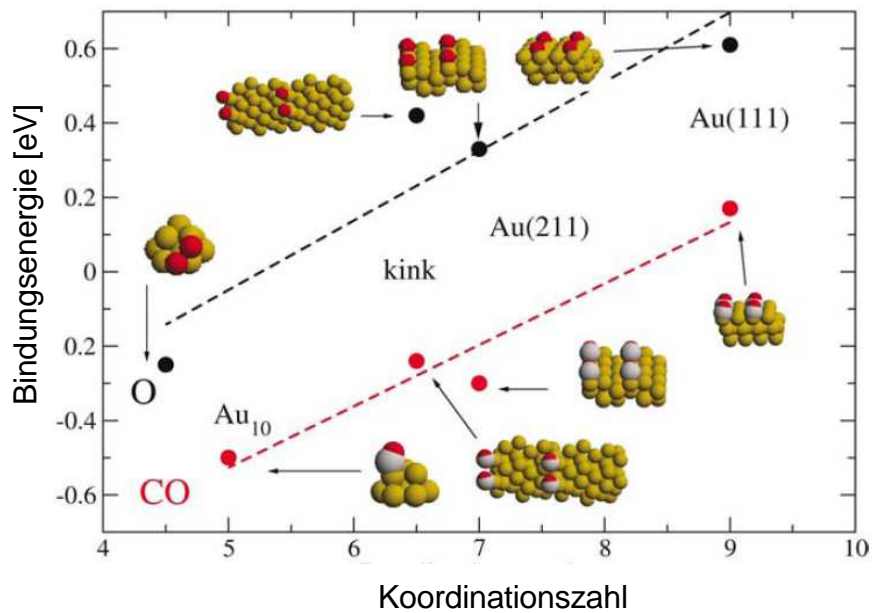
Die weitere Interpretation der in Abb. 32 dargestellten Ergebnisse verlangt einige grundlegende Bemerkungen: Wie bereits in Kap. 2.1 einleitend erläutert, verläuft der katalytische Zyklus über Adsorption der Edukte am katalytischen Zentrum, es erfolgt die Umsetzung und die Desorption der Produkte. Adsorption und Desorption der Reaktanden sind jedoch abhängig von der Stärke der Chemisorption bzw. der Bindungsstärke zwischen den Edukten, einem oder mehreren Intermediaten, sowie den Produkten und dem katalytischen Zentrum. Als Voraussetzung für eine Reaktion ist die Chemisorption des Eduktes anzusehen, wobei die Reaktivität mit steigender Edukt-Katalysator-Wechselwirkung ansteigt. Um jedoch einen katalytischen Zyklus zu ermöglichen, ist die Desorption der Produkte erforderlich, wobei eine erhöhte Wechselwirkung zwischen Produkt und Katalysator, verglichen mit den Reaktanden, die Reaktivität negativ beeinflusst. Diese gegenläufigen Trends führen zu einem Optimum der Wechselwirkungen von Edukt und Produkt am katalytischen Zentrum und somit zur einer Vulkankurve in der Auftragung der Reaktionsrate über der Wechselwirkungsenergie.<sup>138</sup> Die Form der Kurve resultiert aus dem Sabatier-Prinzip, wonach die katalytische Aktivität maximal ist wenn ein Optimum an Wechselwirkungen der Reaktanden mit dem Katalysator vorherrscht.<sup>139</sup> Die grafische Darstellung dieser Zusammenhänge wurde zuerst von Balandin durchgeführt.<sup>140</sup>

In Abb. 32 ist die katalytische Aktivität jedoch nicht über eine Wechselwirkungsgröße, sondern über die spezifische Goldoberfläche aufgetragen. Der Zusammenhang zwischen der spezifischen Oberfläche und einer Reaktand-Katalysator-Wechselwirkung ist nicht auf den ersten Blick zu erkennen und soll deshalb im Folgenden erläutert werden: Die spezifische Oberfläche, also die Oberfläche pro Gewicht, kann als makroskopisches Analogon zur Dispersität angesehen werden, die als Verhältnis der Oberflächenatomzahl zur Gesamtatomzahl eines Objektes oder einer Objektgruppe definiert ist. Sowohl die spezifische Oberfläche als auch die Dispersität sind Funktionen der Partikelgröße: Je kleiner die Partikelgröße bei gleicher Gesamtmasse, desto größer die spezifische Oberfläche und desto höher der Anteil an Oberflächenatomen.

Wie in Kap. 4.2.1 ausführlich erörtert, ist eine Differenzierung der Oberflächenatomspezies unerlässlich – bezüglich der Oberflächeneigenschaften, da sie einen unterschiedlichen Beitrag zur Oberfläche leisten und bezüglich der katalytischen Aktivität, da Ecken-, Kanten- und Flächenatome aufgrund der unterschiedlichen Koordinationszahl unterschiedliche elektronische und somit auch katalytische Eigenschaften aufweisen. Quantenchemische Berechnungen unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie (DFT) belegen diese Unterschiede anhand von Kohlenmonoxid und Sauerstoff exemplarisch (Abb. 33).<sup>141</sup>

Somit ergibt sich folgende Argumentationskette: die spezifische Oberfläche kann als makroskopische Variante der Dispersität ( $N^s/N^T$ ) gesehen werden. Die Dispersität lässt sich entsprechend der Zusammensetzung der Oberflächenspezies entfaltet ( $N^s_i/N^T$ ; Abb. 21)<sup>127</sup>. Den einzelnen Oberflächenspezies kann zumindestens qualitative Unterschiede in den Wechselwirkungen mit den Reaktanden zugeordnet werden (Abb. 33). Folglich kann die spezifische Oberfläche in ihrem zusammenfassenden Charakter als Indiz für Reaktand-Katalysator-Wechselwirkungen fungieren. Somit ist Abb. 32 als eine Variante der Vulkanaufrtragung anzusehen.





**Abb. 33:** Abhängigkeit der Bindungsenergien für CO und O von der Koordinationszahl des Au-Atoms in verschiedenen Umgebungen.<sup>141</sup>

**Fazit.** Die Untersuchungen der katalytischen Aktivität von Gold-Trägerkatalysatoren anhand der aeroben Oxidation von Ethylenglykol zeigten, dass alle eingesetzten Katalysatoren die Umsetzung zu Glykolsäure hochselektiv ( $> 93\%$ ) katalysierten. Nach einer Stunde Reaktionszeit erzielten mit Ausnahme von Au/TiO<sub>2</sub>-DPN alle Katalysatoren Umsätze von  $> 81\%$ . Dennoch ergaben sich aus der initialen Reaktionsrate signifikante Unterschiede in den katalytischen Aktivitäten der untersuchten Katalysatoren. Aus den spezifischen Reaktionsraten konnte keine eindeutige Struktur-Wirkungsbeziehung abgeleitet werden. Die Analyse der Katalysatorparameter, wie z. B. Trägermaterial, Herstellungsmethode und Goldbeladung anhand der flächennormierten Reaktionsrate ergab, dass die einzelnen Parameter der resultierenden Goldpartikelgröße untergeordnet sind. Für die flächennormierte Reaktionsrate wurde der Trend beobachtet, dass kleine Goldpartikel zu kleinen flächennormierten Reaktionsraten führen und mit steigender Goldpartikelgröße die flächennormierte Reaktionsrate asymptotisch ansteigt.

Da dieser Trend dem in der analogen Betrachtung der spezifischen Reaktionsrate beobachteten Trend teilweise entgegensteht und beide Faktoren zu berücksichtigen sind, wurde in dieser Arbeit eine neue Art der Darstellung vollzogen, indem die spezifische Reaktionsrate abhängig von der spezifischen Goldoberfläche abgebildet wurde. Die flächennormierte Reaktionsrate ergibt sich als Anstieg der resultierenden Kurven. Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit wurden als Vulkankurve interpretiert, basierend auf der Argumentation, dass die spezifische Goldoberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ] als makroskopische Variante der Dispersität ( $N^S/N^T$ ) gewertet werden

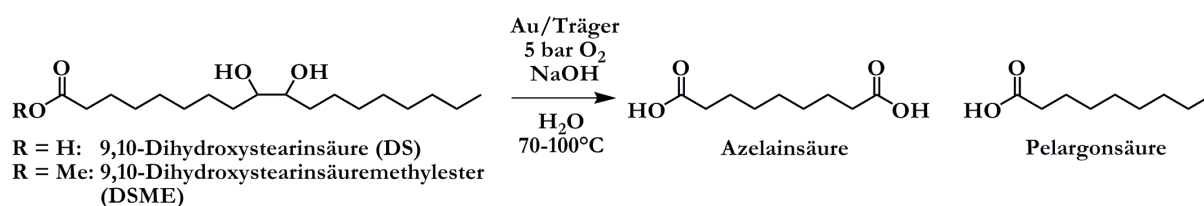
kann. Hierbei wird  $N^S$  als Summe aller Oberflächenspezies (z.B. Ecken-, Kanten- und Flächenatome) gesehen, die wiederum unterschiedlich stark mit den Reaktanden wechselwirken.

Somit kann geschlossen werden, dass Goldkatalysatoren mit ca.  $170 \text{ m}^2/\text{g}$  Goldoberfläche über eine optimale Wechselwirkung mit den Reaktanden (Sabatier-Maximum) verfügen. Entsprechende Goldkatalysatoren, die in dieser Arbeit untersucht wurden, weisen katalytische Aktivitäten von ca.  $18\,300 \text{ mmol}/\text{h}\cdot\text{g}_{\text{Au}}$  bzw.  $105 \text{ mmol}/\text{h}\cdot\text{m}^2_{\text{Au}}$  (Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DAE) oder  $16\,200 \text{ mmol}/\text{h}\cdot\text{g}_{\text{Au}}$  bzw.  $96 \text{ mmol}/\text{h}\cdot\text{m}^2_{\text{Au}}$  (Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN1) auf. Weiterhin lässt sich feststellen, dass das Sabatier-Maximum bei ca.  $170 \text{ m}^2/\text{g}$  einem Goldpartikeldurchmesser (basierend halbe Kuboktaeder) von 2,0 nm entspricht. Unter Berücksichtigung von Abb. 21 kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass eine Korrelation zwischen dem Sabatier-Maximum und dem Anteil an Kantenatomen existiert, Kantenatome also ein Optimum zwischen attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen mit den Reaktanden besitzen.

Eckatome hingegen scheinen nicht als katalytische Spezies bevorzugt zu sein. Wie in Abb. 21 dargestellt, nimmt deren Anteil an der Oberfläche mit kleiner werdenden Partikelgrößen, und unter 2 nm insbesondere, zu. Da kleine Partikelgrößen hohen spezifischen Oberflächen entsprechen, wäre im Fall, dass Eckatome über eine optimale Wechselwirkung mit den Reaktanden verfügen würden, das Maximum der Vulkankurve (Abb. 32) zu signifikant höheren spezifischen Oberflächen verschoben.

#### 4.4 Oxidative Spaltung von Fettsäurederivaten an Goldkatalysatoren

Für die aerobe oxidative Spaltung von Fettsäurederivaten existiert nach aktuellem Kenntnisstand keine geeignete Methode hinsichtlich Ausbeuten bzw. Selektivitäten und wirtschaftlichen Aspekten, bei der auf potenziell umweltschädlichen Katalysatoren verzichtet wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals untersucht, ob – und unter welchen Bedingungen – Gold-Trägerkatalysatoren dazu geeignet sind, diese Reaktion zu katalysieren. Die anfänglichen Reaktionsbedingungen wurden an Erkenntnissen für etablierte Oxidationen an Goldkatalysatoren wie der Ethylenglykol-Oxidation ausgerichtet und für zwei verschiedene Reaktorsysteme (siehe Kap. 3.5.1 zu Anlage 1 und 2) optimiert. Die Untersuchungen zur Optimierung wurden an der aus Sonnenblumenöl hergeleiteten Dihydroxystearinsäure (DS) bzw. dem korrespondierenden Methylester (DSME) durchgeführt (Abb. 34).



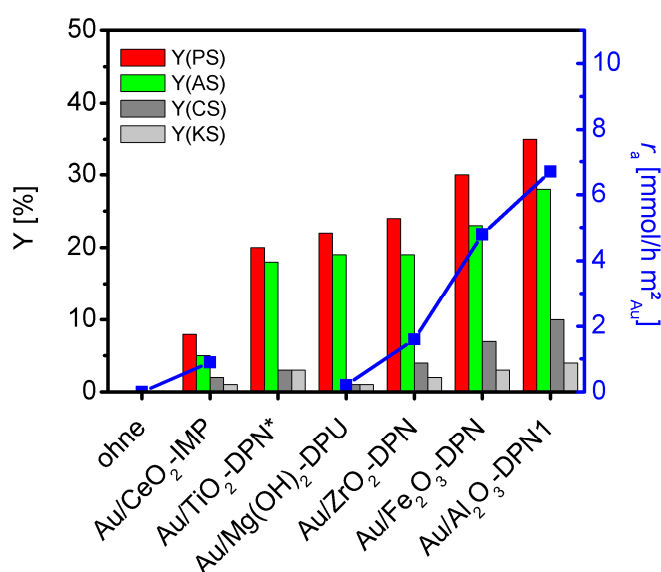
**Abb. 34:** Oxidative Spaltung von dihydroxylierter Ölsäure und deren Methylester.

#### 4.4.1 Optimierung der Reaktionsparameter

Als wesentliche Reaktionsparameter zur Aktivitäts- und Selektivitätsmaximierung wurden die Reaktionstemperatur, der pH-Wert bzw. die Menge der eingesetzten Base und das stöchiometrische Verhältnis von Substrat zu Katalysator identifiziert. Darüber hinaus wurden Goldkatalysatoren mit unterschiedlichen Trägermaterialien getestet, deren strukturelle Eigenschaften für die katalytische Aktivität von entscheidender Bedeutung sind. Die Parameter wurden im Optimierungsprozess sequenziell variiert.

**Beweis der goldkatalysierten oxidativen Spaltung von dihydroxylierten Fettsäurederivaten.** In einer ersten Versuchsreihe wurde untersucht, ob dihydroxylierte Fettsäurederivate, und speziell Dihydroxystearinsäuremethylester (DSME), in einer basisch-wässrigen Lösung und in Gegenwart von Sauerstoff (5 bar) oxidativ gespalten werden können. Dass die oxidative Spaltung von dihydroxylierten Fettsäurederivaten in Abwesenheit eines Katalysators nicht stattfindet, wurde in einem Blindversuch bewiesen. In weiteren Versuchen konnte hingegen erstmals gezeigt werden, dass Gold-Trägerkatalysatoren die oxidative Spaltung dihydroxylierter Fettsäurederivate mit Sauerstoff katalysieren (Abb. 35). Hierfür wurde die folgende Auswahl an Katalysatoren mit unterschiedlichen Trägermaterialien untersucht: Au/CeO<sub>2</sub>-IMP, Au/TiO<sub>2</sub>-DPN, Au/Mg(OH)<sub>2</sub>, Au/ZrO<sub>2</sub>-DPN, AuFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN und Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN1. Das beste Ergebnis dieser Versuchsreihe lieferte Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN1. Nach neun Stunden Reaktionszeit wurden Ausbeuten von 35 bzw. 28% für Pelargonsäure und Azelainsäure erreicht. Die aus dem Sauerstoffverbrauch abgeleiteten Katalysatoraktivitäten, sowohl die spezifische Aktivität ( $r_s = 1\,432 \text{ mmol/h}\cdot\text{g}_{\text{Au}}$ ) als auch die flächennormierte Aktivität ( $r_a = 6,7 \text{ mmol/h}\cdot\text{m}^2_{\text{Au}}$ ), zeigen, wie schon bei der Ethylenglykoxidation (Kap. 4.3), dass dieser Katalysator am aktivsten war. Weiterhin ist bemerkenswert, dass mit Au/Mg(OH)<sub>2</sub>-DPU im Vergleich die geringsten Ausbeuten an Nebenprodukten (Caprylsäure und Korksäure) beobachtet wurden, wenngleich die Katalysatoraktivität hinter Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN1 zurücksteht.

Aufgrund der Sauerstoffverbrauchskurven, die ein Abflachen des Umsatzes nach ca. 160 Minuten indizierten, wurde die Reaktionszeit von 540 auf 260 min verringert. Außerdem wurde auch die Ausgangskonzentration des Eduktes reduziert, wobei das molare Edukt-Gold-Verhältnis nicht verändert wurde. Dass die vorgenommenen Anpassungen zur Startkonzentration des Eduktes und zur Reaktionsdauer die Ergebnisse nicht signifikant beeinträchtigen, ist durch den Vergleich der Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN1-katalysierten Umsetzung in Abb. 35 und der analogen Umsetzung bei einem molaren NaOH/Edukt-Verhältnis von 4:1 in Abb. 36 hinsichtlich der Ausbeuten dargestellt. Als Schlussfolgerung dieser ersten Versuchsreihe wurde Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN1 als Katalysator für die nächsten Optimierungsschritte bestimmt.

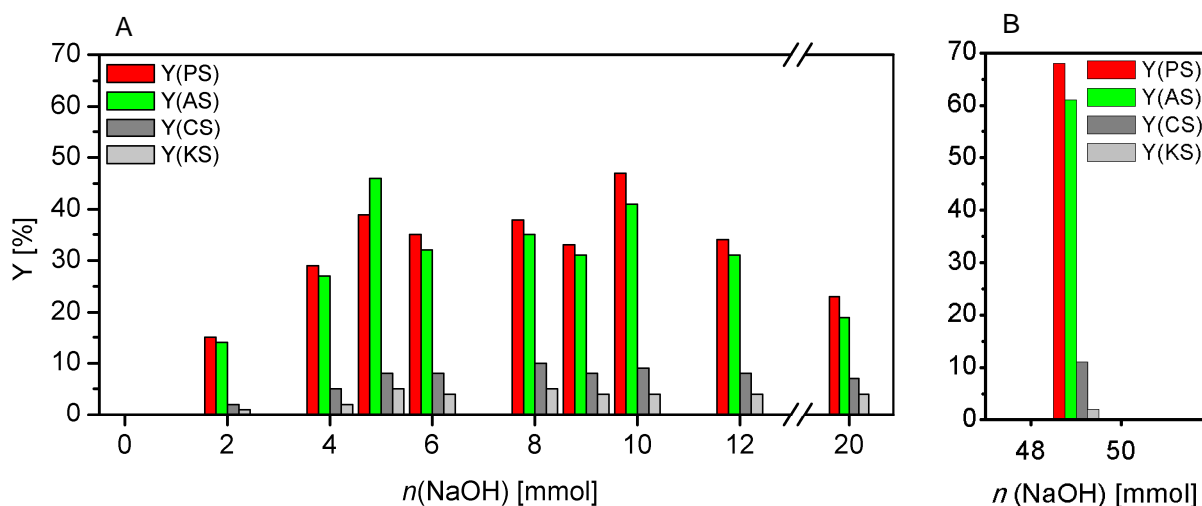


**Abb. 35:** Ausbeuten und flächennormierte Reaktionsraten der oxidativen Spaltung von Dihydroxystearinsäuremethylester mit unterschiedlichen Goldkatalysatoren. Dargestellt sind die Ausbeuten von Pelargonsäure (PS) und Azelainsäure (AS) als Hauptprodukte, sowie Caprylsäure (CS) und Korksäure (KS) als Nebenprodukte. (\*) Für Au/TiO<sub>2</sub>-DPN liegt keine spezifische Oberfläche vor.

Reaktionsbedingungen: Anlage 1, 2 mmol DSME in 20 ml H<sub>2</sub>O, Au/DSME = 0,2 mol%, NaOH/DSME = 4:1,  $p(\text{O}_2) = 500 \text{ kPa}$ ,  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $f_{\text{rot}} = 1500 \text{ min}^{-1}$ ,  $t = 540 \text{ min}$ .

**Einfluss des Edukt-NaOH-Verhältnisses; Versuchsanlage 1.** Als nächstes wurde die Abhängigkeit der Reaktivität vom molaren NaOH/Substrat-Verhältnis in Versuchsanlage 1 untersucht (Abb. 36-A). Ein Referenzversuch, bei dem auf die Zugabe von NaOH verzichtet wurde, zeigte, dass ohne die Deprotonierung des Diols keine messbare Umsetzung erfolgte. Auch zwei oder vier Äquivalente NaOH (bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge des Eduktes) führten nicht zu einem Maximum der Umsetzung. Das beste Ergebnis im 100 ml-Batch-Reaktor wurde mit fünf Äquivalenten NaOH und mit einer Ausbeute von 46 % für Azelainsäure erreicht.

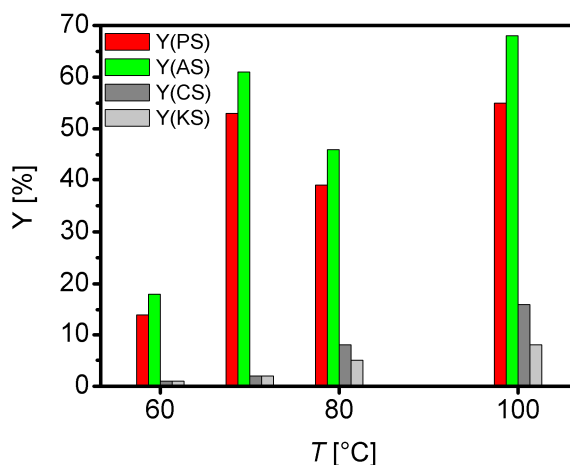
Ein Vergleichsversuch wurde in Anlage 2, einem 500 ml-Batch-Reaktor mit Basen-Dosierung und Überwachung des pH-Wertes durch eine pH-Elektrode, durchgeführt. Basierend auf Erkenntnissen der goldkatalysierten Ethylenglykoxidation<sup>67</sup> sollte die oxidative Spaltung von DSME bei pH = 9 durchgeführt werden. Um die Reaktion unter kontrollierten Bedingungen, z. B. in Bezug auf die Startzeit der Reaktion, ablaufen zu lassen, wurde die Reaktionslösung bis zum Erreichen der Zielparame-ter nur moderat gerührt ( $150 \text{ min}^{-1}$ ). Dass die Katalyse aufgrund von Massentransportphänomenen bei Rührgeschwindigkeiten von  $<200 \text{ min}^{-1}$  unterhalb der Nachweisgrenze verläuft, wurde zuvor experimentell belegt. Bei der Zudosierung von 0,5 N NaOH-Lösung mit dem Ziel pH = 9 einzustellen wurde beobachtet, dass der pH-Wert über längere Zeit bei 8,8 stagnierte. Erst nach der Zudosierung von drei Äquivalenten NaOH (bezogen auf die Stoffmenge des Edukts) stieg der pH-Wert weiter an auf 9. Somit konnte davon ausgegangen werden, dass der DSME vor dem Startpunkt der katalytischen oxidativen Spaltung, markiert durch die Erhöhung der Rührgeschwindigkeit auf  $1000 \text{ min}^{-1}$ , in verseif-ter, deprotonierter Form vorlag. Innerhalb von 240 min, bis der NaOH-Verbrauch ein Plateau ausbildete, wurden der Reaktionslösung ca. zwei weitere Äquivalente NaOH zudosiert. Somit konnte im 500 ml-Batch-Vergleichsversuch die in Versuchsanlage 1 ermittelte optimale Basenmenge von 5 Äquivalenten NaOH verifiziert werden. Darüber hinaus kann aus dem Reaktionsverlauf abgeleitet werden, dass eine vollständige Deprotonierung/Verseifung des dihydroxylierten Fettsäurederivates vor dem Reaktionsstart der oxidativen Spaltung zu deutlich gesteigerten Ausbeuten von 61 % für Azelainsäure führt, wie in Abb. 36-B dargestellt.



**Abb. 36:** Ausbeuten der Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN1-katalysierten oxidativen Spaltung von Dihydroxystearinsäuremethylester in Gegenwart unterschiedlicher Mengen von NaOH. Reaktionsbedingungen: (A) Anlage 1, 1 mmol DSME in 20 ml H<sub>2</sub>O, Katalysator: Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN1, Au/DSME = 0,2 mol-%,  $p(\text{O}_2) = 500 \text{ kPa}$ ,  $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $f_{\text{rot}} = 1500 \text{ min}^{-1}$ ,  $t = 260 \text{ min}$ . (B): zu (A) abweichend: Anlage 2, 10 mmol DSME, 200 ml H<sub>2</sub>O,  $f_{\text{rot}} = 1000 \text{ min}^{-1}$

**Untersuchung weiterer Basensysteme.** Begleitende Versuche, bei denen alternativ fünf Äquivalente 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) als Base in Kombination mit den Lösungsmitteln Wasser, Acetonitril und Dichlormethan eingesetzt wurden, zeigten, dass die oxidative Spaltung unter diesen Bedingungen nicht ablief. Eine Analyse möglicher Ursachen wurde nicht vorgenommen.

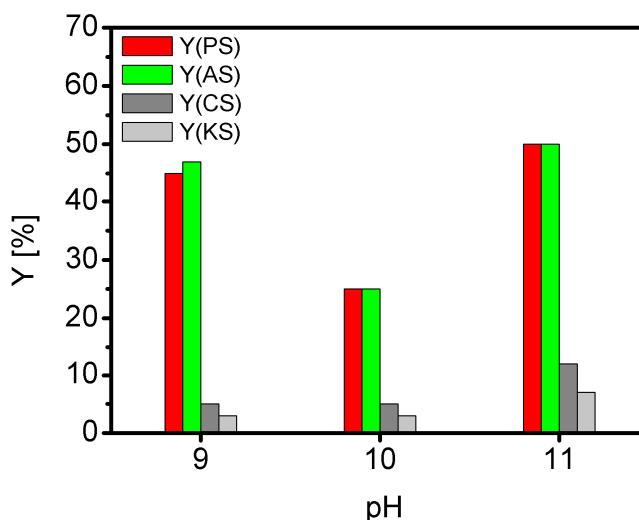
**Untersuchung des Temperatureinflusses.** Ausgehend von den ersten Optimierungsergebnissen (Katalysator: Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN1; Baseneinsatz: DSME/NaOH = 1:5) wurde der Einfluß der Reaktionstemperatur auf die oxidativen Spaltung untersucht (Abb. 37). Die Umsetzung von DSME zu Azelainsäure und Pelargonsäure wurde bei 60 °C in nur geringem Maße beobachtet (18 % bzw. 14 % Ausbeute). Die höchste Ausbeute an Azelainsäure wurde mit 68 % bei 100 °C erzielt. Einher ging damit allerdings auch die stärkste beobachtete Bildung der Nebenprodukte Korksäure und Caprylsäure mit Ausbeuten von 8 bzw. 18 %. Bezüglich der Ausbeute und der abzuleitenden Selektivität wurde indes das Optimum bei einer Reaktionstemperatur von 70 °C gefunden. Hier wurden bei Ausbeuten von 61 % für Azelainsäure nur jeweils 2 % Korksäure und Caprylsäure gebildet. Es sei darauf hingewiesen, dass eine Arrhenius-Auftragung zur Diskussion der Temperaturabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten und zur Ermittlung der Aktivierungsenergie hier geboten wäre, diese jedoch nicht aus den ermittelten Ausbeuten abzuleiten ist.



**Abb. 37:** Ausbeuten der oxidativen Spaltung von Dihydroxystearinsäuremethylester bei unterschiedlichen Temperaturen.

Reaktionsbedingungen: 1 mmol DSME in 20 ml H<sub>2</sub>O, Katalysator: Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN1, Au/DSME = 0,2 mol-%, NaOH/DSME = 5:1,  $p(\text{O}_2) = 5 \text{ bar}$ ,  $f_{\text{rot}} = 1500 \text{ min}^{-1}$ ,  $t = 260 \text{ min}$ .

**Untersuchung des pH-Wert-Einflusses in Versuchsanlage 2.** Anknüpfend an den zuvor beschriebenen Versuch im 500 ml-Batch-Reaktor mit Basen-Dosierung wurde die Reaktivität in Abhängigkeit vom pH-Wert untersucht (Abb. 38). Als Ausgangsstoff wurde Dihydroxystearinsäure (DS) gewählt, da sich aus der Carbonsäure unter basischen Bedingungen analog dem korrespondierenden Methylester das Carboxylat bilden sollte. Des Weiteren wurde Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN2 als Katalysator eingesetzt, der, wie später demonstriert wird, zu Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN1 vergleichbare katalytische Eigenschaften zeigte (Abb. 39). Die oxidative Spaltung von DS bei pH = 9 lieferte 47 % Azelainsäure-Ausbeute. Beim pH-Wert 10 wurde mit 25 % eine vergleichsweise geringe Ausbeute an Azelainsäure beobachtet. In einem dritten Versuch wurde bei pH = 11 mit einer Ausbeute an Azelainsäure von 50 % eine ähnlich hohe Resultate erzielt, wie bei pH = 9. Jedoch musste bei diesem Experiment für die Nebenprodukte eine Steigerung der Ausbeuten um Faktor 2 festgestellt werden.



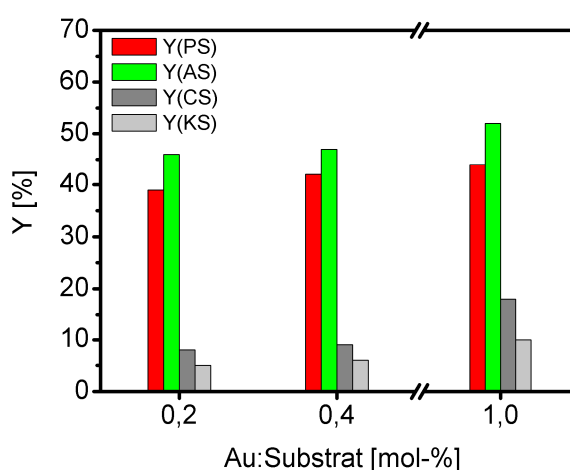
**Abb. 38:** Ausbeuten der oxidativen Spaltung von Dihydroxystearinsäure bei unterschiedlichen pH-Werten.

Reaktionsbedingungen: 10 mmol DS in 200 ml H<sub>2</sub>O, Katalysator: Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN2, Au/DSME = 0,2 mol-%,  $p(\text{O}_2) = 500 \text{ kPa}$ ,  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $f_{\text{rot}} = 1000 \text{ min}^{-1}$ ,  $t = 260 \text{ min}$ .

Darüber hinaus wurde der hydrolytische Abbau des Trägermaterials unter den zunehmend basischen Bedingungen untersucht. Mittels ICP-OES erfolgte die Analyse der nach der Extraktion der Reaktionslösung verbliebenen wässrigen Phase auf den Gehalt an Aluminium. In der Mutterlauge der katalytischen Umsetzung bei pH = 9 wurde kein Aluminium gefunden. Bei pH = 10 wurden jedoch bereits 3,9 Gew.-% des Aluminiums aus dem Träger herausgelöst. 4,8 Gew.-% des Aluminiumträgers befanden sich in der Mutterlauge der oxidativen Spaltungskatalyse bei pH = 11. In der Summe wird die Wahl des geeigneten pH-Wertes sowohl von der Produktselektivität als auch von der Stabilität des Katalysatorträgers beeinflusst. Es kann

geschlussfolgert werden, dass sowohl bezüglich der Selektivität als auch bezüglich der Stabilität des Katalysatorträgers Aluminiumoxid der pH-Wert = 9 zu bevorzugen ist.

**Untersuchung der Katalysatorbeladung.** Zur Untersuchung des Einflusses der Katalysatorbeladung und damit indirekt auch des Katalysator-Substrat-Verhältnisses auf die Ausbeute an Azelain- und Pelargonsäure wurden drei mittels DPN-Methode analog hergestellte Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren (s. Kap. 4.1, Tab. 7) mit 0,64, 2,13 und 3,20 Gew.-% eingesetzt (Abb. 39), die auch über vergleichbare Goldpartikelgrößen verfügten. Mit steigendem molarem Verhältnis von Gold zu Substrat wurde ein leichter Anstieg der Ausbeuten festgestellt, gleichzeitig verschlechterte sich die Selektivität, so dass bei einem Gold-Substrat-Verhältnis von 1 mol-% mit 10 % Korksäure bzw. 18 % Caprylsäure die Bildung von Nebenprodukten doppelt so hoch war wie bei einem Au-Substrat-Verhältnis von 0,2 mol-%. In der Folge wurde das Katalysator-Substrat-Verhältnis von 0,2 mol-% Gold bzw. Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN1 mit 0,64 Gew.-% Goldbeladung eingesetzt. Mögliche Ursachen für verstärkte Bildung der Nebenprodukte bei zunehmendem Gold-Substrat-Verhältnis können erst nach mechanistischen Studien identifiziert werden, die in der Zukunft durchzuführen sind. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass die erhöhte Katalysatorbeladung unselektive Folgereaktionen der Hauptprodukte zu den jeweils um ein Kohlenstoffatom verkürzten Nebenprodukten bedingt.



**Abb. 39:** Ausbeuten der oxidativen Spaltung von Dihydroxystearinsäure bei unterschiedlichen Katalysator-Substrat-Verhältnissen.

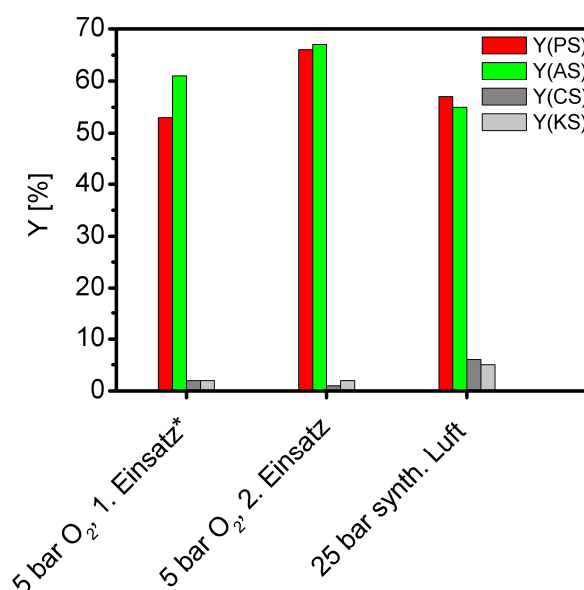
Reaktionsbedingungen: 1 mmol DS in 20 ml H<sub>2</sub>O, Katalysator: Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN1–3, NaOH/DSME = 5:1,  $p(\text{O}_2) = 500 \text{ kPa}$ ,  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $f_{\text{rot}} = 1500 \text{ min}^{-1}$ ,  $t = 260 \text{ min}$ .

**Weitere Aspekte: Katalysatorrecycling und synthetische Luft als O<sub>2</sub>-Quelle.** Ein zuvor eingesetzter Katalysator wurde recycelt, d.h. nach dem Einsatz filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und erneut eingesetzt. Bezüglich der Wiederverwendung eines bereits eingesetzten



Gold-Katalysators wurde im zweiten Katalysedurchgang die Ausbeute für Azelainsäure von 61 % auf 67 % gesteigert bei gleichbleibend hoher Selektivität. Die Analyse dieser Beobachtung bedarf weiterer Untersuchungen. Es kann jedoch vermutet werden, dass die Goldpartikel in der Initiationsphase der Reaktion eine Modifikation erfahren, die in einer Steigerung der katalytischen Aktivität resultierten. Eine entsprechende Beobachtung wurde für die goldkatalysierte Ethylenglykoloxydation in Abb. 28 (Kap. 4.3) dargestellt.

Des Weiteren wurde synthetische Luft als Sauerstoffquelle untersucht (Abb. 40). In diesem Versuch sollte demonstriert werden, dass nicht nur mit reinem Sauerstoff, sondern auch mit dem umweltfreundlichsten und preiswertesten Oxidationsmittel Luft vergleichbare Ergebnisse der oxidativen Spaltung vicinaler Diole erreicht werden können. Die gold-katalysierte Spaltung mit synthetischer Luft lieferte mit 55 % Ausbeute an Azelainsäure ein etwas schlechteres katalytisches Ergebnis, das auf den experimentellen Aufbau zurückgeführt werden kann: Mit einem Reaktordruck von 2,5 MPa synthetischer Luft verfügte das System über einen Sauerstoffpartialdruck von 500 kPa. Infolge des Verbrauchs von  $O_2$  im Reaktionsverlauf wurde aus der Gasburette zur Druckkonstanz im Reaktor synthetische Luft nachdosiert. Dies führte jedoch zum Abfallen des Sauerstoffpartialdrucks.

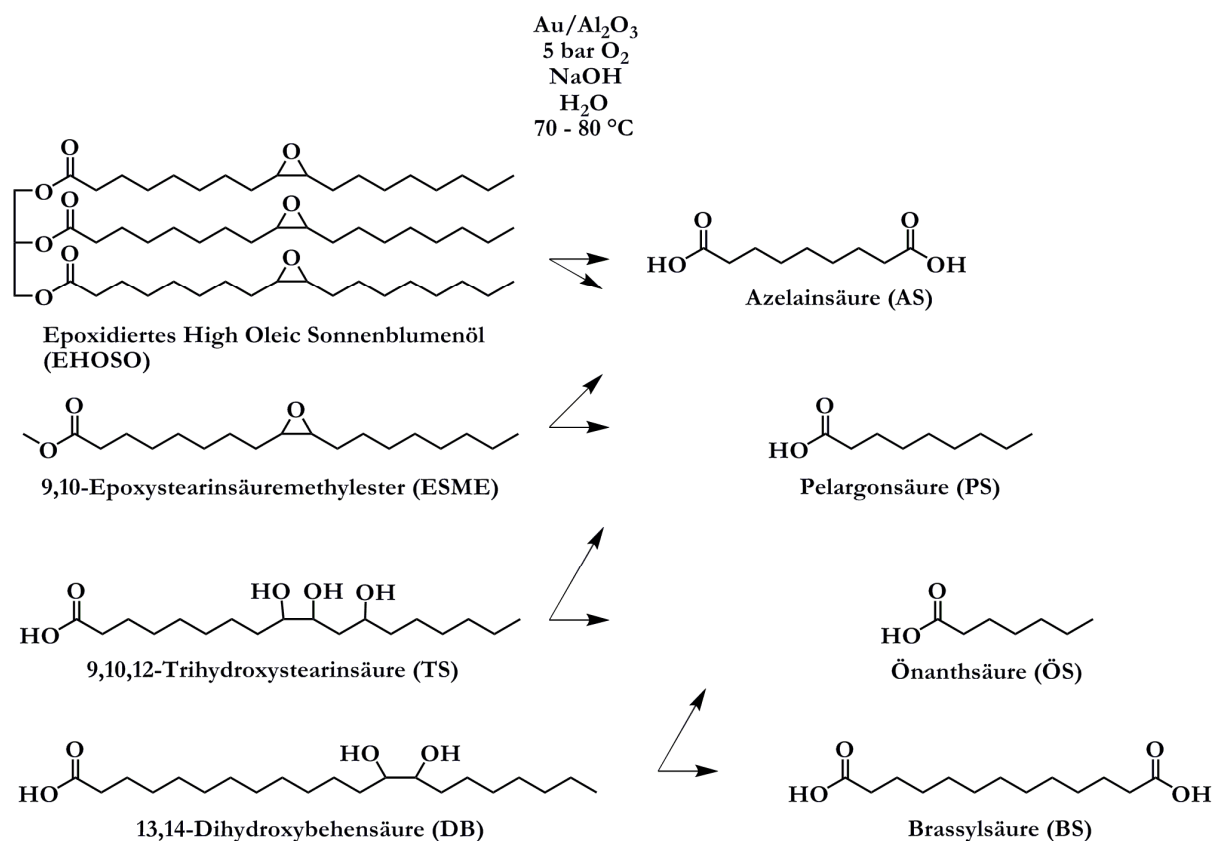


**Abb. 40:** Ausbeuten der oxidativen Spaltung von Dihydroxystearinsäuremethylester. Recycling des Katalysators und synthetische Luft als Oxidationsmittel.

Reaktionsbedingungen: 1 mmol DS in 20 ml  $H_2O$ , Katalysator:  $Au/Al_2O_3$ -DPN1,  $Au/DS = 0,2$  mol-%,  $NaOH/DS = 5:1$ ,  $T = 70$  °C,  $f_{tot} = 1500$   $min^{-1}$ ,  $t = 260$  min. (\*): 1 mmol DSME

## 4.4.2 Anwendung der oxidativen Spaltung auf weitere Fettsäurederivate

Um die Möglichkeiten und Grenzen des Verfahrens zu erkunden, wurden als weitere Substrate, epoxidierte Derivate von *High-Oleic*- Sonnenblumenöl und dihydroxylierte Fettsäurederivate aus Rizinusöl (Trihydroxystearinsäure, TS) und Rapsöl (Dihydroxybehensäure, DB) untersucht (Abb. 41). Neben den für die Spaltung von Ölsäurederivaten bereits ermittelten Hauptprodukten Azelainsäure und Pelargonsäure kann aus der oxidativen Spaltung des Rizinolsäurederivates ebenfalls Azelainsäure und u.a. Önanthsäure (ÖS) erwartet werden. Aus dem Rapsölderivat sind Pelargonsäure und Brassylsäure (BS) als Hauptprodukte zu erwarten.



**Abb. 41:** Mögliche Reaktionen der goldkatalysierten aeroben Spaltung von oxidierten Fettsäurederivaten.

Die Ergebnisse erster Versuche zur oxidativen Spaltung von epoxidierten Sonnenblumenölderivaten und von dihydroxylierter Rizinolsäure und Erucasäure sind in Tab. 13 dargestellt. Im Vergleich zur Spaltung von Dihydroxystearinsäure verlief die analoge Reaktion an epoxidierten HOSO-Derivaten langsamer. So wurden nach sechs Stunden Reaktionszeit nur 5 % Pelargonsäure und 9–10 % Azelainsäure aus epoxidiertem HOSO und epoxidiertem Ölsäure-

methylester erhalten. Sowohl die Ergebnisse dieser Versuche als auch die Erkenntnisse des in Abb. 36-B dargestellten Experimentes lassen daraus schließen, dass die oxidative Spaltung von Fettsäurederivaten das Vorliegen der entsprechenden Diolat-Spezies voraussetzt. Es kann vermutet werden, dass die Konzentration dieser Spezies durch eine langsame basische Oxiranringöffnung gering ist und somit die oxidative Spaltung gehindert abläuft. Diesbezüglich besteht für die Zukunft weiterer Forschungsbedarf.

**Tab. 13:** Ausbeuten an Mono- und Dicarbonsäuren aus verschiedenen oxidierten Fettsäurederivaten (Akronyme siehe Abb. 41).

Reaktionsbedingungen: 10 mmol Edukt in 200 ml H<sub>2</sub>O, Katalysator: Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN2, Au/Edukt = 0,2 mol-% (bezüglich Fettsäureeinheit),  $f_{\text{rot}} = 1000 \text{ min}^{-1}$ ,  $t = 240 \text{ min}$ .

Substrat	pH	T [°C]	Y (R-CO <sub>2</sub> H) [%]	Y (HO <sub>2</sub> C-R'-CO <sub>2</sub> H) [%]
DS	9	70	45 (PS)	47 (AS)
ESME	10	80	5 (PS)	10 (AS)
EHOSO	10	80	5 (PS)	9 (AS)
TS	9	70	12 (ÖS)	15 (AS)
DB	9	80	11 (PS)	10 (BS)

Die oxidative Spaltung von Trihydroxystearinsäure lieferte 12 % Önanthsäure und 15 % Azelainsäure. Die goldkatalysierte Umsetzung von DB resultierte in den Ausbeuten von 15 % Azelainsäure- bzw. 10 % Brassylsäure. Wenngleich beide Resultate hinter den Umsetzungen von dihydroxylierten Ölsäurederivaten zurück blieben, wurde mit diesen Ergebnissen zum ersten Mal auch die oxidative Spaltung dihydroxylierter Rizinolsäure- und Erucasäurederivate mit molekularem Sauerstoff an Gold-Trägerkatalysatoren gezeigt.

**Fazit.** Erstmals konnte die aerobe oxidative Spaltung von dihydroxylierten Fettsäurederivaten an Gold-Trägerkatalysatoren gezeigt werden. Das katalytische System ist gekennzeichnet durch ein wässrig-basisches Reaktionsmedium und einen Sauerstoffpartialdruck von 5 bar. Als am besten geeignet wurde ein Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator mit einer spezifischen Goldoberfläche von ca. 170 m<sup>2</sup>/g identifiziert. Des Weiteren stellte sich für das wässrig-basische System unter Berücksichtigung des Ausblutens des Trägermaterials bei pH ≥ 10 das Basen-Substratverhältnis von 5:1 (100 ml-Autoklav ohne pH-Kontrolle) bzw. pH = 9 (500 ml-Autoklav mit pH-Kontrolle) als optimal heraus. Als optimaler Bereich der Reaktionstemperatur wurde 70–80 °C identifiziert. Im Resultat des Optimierungsverfahrens wurde durch die aerobe oxidative Spaltung von dihydroxylierten Ölsäurederivaten die Bildung von 67 % Azelainsäure und 66 % Pelargonsäure (jeweils Ausbeuten) bei hoher Selektivität beobachtet. Darüber hinaus konnten

erstmalig weitere oxidierte Fettsäurederivate, wie epoxidiertes *High Oleic*-Sonnenblumenöl, epoxidierte Ölsäure, sowie dihydroxylierte Ricinolsäure und Erucasäure, in gleicher Weise an Gold-Trägerkatalysatoren zu den korrespondierenden Mono- und Dicarbonsäuren aerob-oxidativ gespalten werden.

## 5 SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK

### 5.1 Gold-Oberflächenbestimmung

In dieser Arbeit werden grundlegende Betrachtungen zur Oberflächenbestimmung von Edelmetall-Trägerkatalysatoren am Beispiel von Gold präsentiert. Durch eine detaillierte Analyse der wesentlichen Einflüsse von Partikelmorphologien und Adsorptionsphänomenen an Nanopartikeln wurde die Genauigkeit der Berechnungen gesteigert. Darüber hinaus wurde auch ein Weg aufgezeigt, an redoxaktiven Trägermaterialien Bestimmungen der Edelmetalloberflächen mittels einer modifizierten Thioladsorptionsmethode durchzuführen.

Wenngleich die theoretischen Betrachtungen einen besseren Zugang zu spezifischen Metalloberflächen und somit zu flächennormierten Katalysatorquantifizierungen ermöglichen, so konnte in den Berechnungen verschiedene Aspekte nicht berücksichtigt werden: Die Keimbildung von Goldnanopartikeln erfolgt bevorzugt entlang von Stufen des Trägermaterials. Dies führt im Resultat zu einer veränderten Oberflächengeometrie und somit zur Beeinträchtigung des Verhältnisses von Oberfläche zu Durchmesser und Goldatomzahl eines Clusters. Darüber hinaus wurde als Berechnungsgrundlage exemplarisch die kuboktaedrische als eine von mehreren möglichen Morphologien berücksichtigt. Eine statistische Berücksichtigung abweichender Morphologien wäre hier prinzipiell möglich. Darüber hinaus erschwert die für heterogene Katalysatoren typische Umstrukturierung der katalytisch aktiven Oberfläche diese Betrachtungsweise.

In der Summe werden die zuvor genannten offenen Aspekte als gering eingeschätzt und es verbleibt zukünftigen Forschungen, diese Fragen weiter zu beleuchten. Die Thioladsorptionsmethode eröffnet die Möglichkeit, die Aktivität von Gold-Trägerkatalysatoren, anstatt als spezifische Größe als flächennormierte Größe anzugeben und somit die Dispersität in die katalytische Bewertung indirekt mit einfließen zu lassen. In der Folge ist die Vergleichbarkeit von Katalysatoren auf einem höheren Niveau angesiedelt. Ziel zukünftiger Anstrengungen sollte es jedoch bleiben, analytische Methoden zu entwickeln, die nicht nur die Identität der katalytisch aktiven Oberflächenspezies offenbart sondern auch deren Quantität. Dann, und nur dann besitzt die katalytische Bewertung anhand der *turn-over frequency* auch für heterogene Katalysatoren ein ausreichend stabiles Fundament. Eine weitere Herausforderung stellt die

Berücksichtigung der dynamischer Prozesse der Katalyse dar, d.h. die Oberflächenveränderung, die durch den katalytischen Prozess hervorgerufen wird.

Die in dieser Arbeit vorgestellten neuen Erkenntnisse fanden eine erste Anwendung in der katalytischen Bewertung von Gold-Trägerkatalysatoren sowohl am Beispiel der Ethylenglykoloxidation als auch für die aerobe Spaltung von oxidierten Fettsäurederivaten. Bezüglich der Ethylenglykoloxidation wurde somit offensichtlich, dass zwei gegenläufige Trends – i) je kleiner die Goldpartikelgröße, desto größer die spezifische Goldoberfläche und ii) je kleiner die Goldpartikelgröße, desto kleiner die flächennormierte Reaktionsrate – in einem Sabbatier-Maximum bei einer spezifischen Goldoberfläche von ca.  $170 \text{ m}^2/\text{g}$  kumuliert.

## 5.2 Oxidative Spaltung von Fettsäurederivaten

Die oxidative Spaltung von Fettsäuren wird bisher industriell *via* Ozonolyse realisiert. Als alternatives Oxidationsmittel steht allerdings molekularer Sauerstoff im Mittelpunkt wissenschaftlicher Anstrengungen. Bisher konnte jedoch kein katalytisches System gefunden werden, das aus ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten eine Alternative zu den bestehenden Syntheserouten darstellt.

Die bisher besten Ergebnisse bezüglich der aeroben Spaltung von dihydroxylierten Fettderivaten wurden von Santacesaria und Mitarbeitern in einem gas-flüssig-flüssig-Dreiphasensystem mit  $\text{H}_2\text{WO}_4$  und  $\text{Co}(\text{Ac})_2$  als Katalysatoren beschrieben. Nach 270 Minuten wurde die Bildung von 52 % Azelainsäure beobachtet.

Mit dem neuartigen, in dieser Arbeit beschriebenen, katalytischen System wurden bei vergleichbarer Reaktionszeit und Reaktionstemperatur höhere Ausbeuten mit 67 % Azelainsäure und 66 % Pelargonsäure bei hoher Selektivität erreicht. Durch den Einsatz von recyclebaren Gold-Trägerkatalysatoren, die leicht durch Filtration von der Reaktionslösung abzutrennen sind, wurde gleichzeitig eine Verbesserung der Umweltverträglichkeit des katalytischen Systems erreicht.

## 5.3 Ausblick

Die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse überlassen zukünftigen Forschern eine Fülle an weiterführenden Fragen und Optionen. So ist zu untersuchen, inwiefern eine Zweitmetall-

dotierung der Goldnanopartikel die Ausbeuten steigern könnte. Die Untersuchung der Kinetik der Oxiranöffnung beim Einsatz von epoxidierten Spezies ist von besonderem Interesse, um vergleichbare Ergebnisse zwischen dihydroxylierter und epoxidierter Ölsäure zu erreichen. Eine weitere Optimierung der oxidativen Spaltung von dihydroxylierter Rizinölsäure und Erucasäure ist ebenso gefragt. Mechanistische Studien im weitesten Sinn sind durchzuführen, um z.B. die Bildung der Nebenprodukte verstehen und Rückschlüsse auf das Katalysatordesign ziehen zu können.

Als wichtigste Aufgabe ist jedoch die Entwicklung eines katalytischen Systems anzusehen, das in einer Eintopfreaktion die intermediäre Epoxidierung/Dihydroxylierung gefolgt von der oxidativen Spaltung der Intermediate erlaubt. Mit diesem System wäre die Generierung von mittellangen Mono- und Dicarbonsäuren und gleichzeitig von Glycerinsäure aus Glycerin möglich. Sollten die Weiterentwicklungen dieser Methode die Ausbeuten weiter und signifikant steigern, so wäre eine echte Alternative, ökonomisch wie ökologisch, für die industrielle Ozonolyse von ungesättigten Fettsäuren geschaffen.

## 6 ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden mit der Fokussierung auf Gold-Trägerkatalysatoren zum Einen grundlegende Betrachtungen zur geeigneten Bestimmung der katalytischen Aktivität von Edelmetall-Trägerkatalysatoren angestellt und zum Anderen eine neue Methode zur oxidativen Spaltung von Fettsäurederivaten entwickelt.

Die Erforschung und Entwicklung eines Katalysators oder eines katalytischen Systems hat das Ziel, bestehende Prozesse zu verbessern oder neue Katalysereaktionen zu ermöglichen. In dieser Arbeit wurde vor der Erforschung neuer Reaktionen jedoch zuerst die Basis der Vergleichbarkeit katalytischer Ergebnisse hinterfragt. Die spezifische Aktivität eines Katalysators ist heutzutage die häufigste Angabe der katalytischen Aktivität von Edelmetall-Trägerkatalysatoren. Die Normierung der katalytischen Aktivität auf das Gewicht der Edelmetallkomponente, respektive der Gesamtatomzahl des Edelmetalls ist als kritisch anzusehen, da sie der Tatsache, dass heterogenkatalysierte Reaktionen nur an Oberflächenatomen stattfinden können, keine Rechnung trägt. Alternativ kann die Normierung der katalytischen Aktivität auch auf der Basis der Oberflächenatome, respektive der Oberfläche des Edelmetalls erfolgen. Die Edelmetallpartikelgröße wird somit indirekt in die Angabe der katalytischen Aktivität integriert. Zu diesem Zweck ist es erforderlich, die spezifische Edelmetalloberfläche zu bestimmen. Bisherige Methoden basieren auf der selektiven Chemisorption von Gasen, die jedoch unterschiedlichen Limitierungen unterliegen. Ein neuer, in dieser Arbeit beschriebener, Ansatz zur Bestimmung von Goldoberflächen ist die Chemisorption von Alkanthiolen aus der Flüssigphase.

Für die Auswertung der primären analytischen Information, also wie viel Thiol an der Oberfläche des Edelmetalls adsorbiert, um letztendlich eine spezifische Oberfläche zu berechnen, wurden bisher stark vereinfachende Annahmen verwendet. Zum einen diente die sphärische Morphologie der Goldpartikel als Berechnungsgrundlage. Darüber hinaus wurde angenommen, dass die Erkenntnisse aus der Adsorption von Alkanthiolen an zweidimensionalen Goldoberflächen auf Partikel übertragen werden können, und auch dass die Oberflächeneigenschaften einer zweidimensionalen Goldoberfläche auf Edelmetallpartikel übertragbar sind. Die dabei betrachteten Parameter sind die Oberflächenbeladung, also das Verhältnis der Adsorbatmoleküle pro Oberflächenatom und die Oberflächenatomkonzentration, also die Anzahl an Oberflächenatomen pro Flächeneinheit.



In dieser Arbeit wurden Erkenntnisse zur polyedrischen Morphologie von Edelmetallnanopartikeln in einem mathematischen Ausdruck zusammengefügt. Für die Oberflächenbeladung wurde eine Abhängigkeit von der Partikelgröße berücksichtigt. Die Oberflächenatomkonzentration wurde in Abhängigkeit von der Partikelgröße, der Oberflächenspeziespopulation und dem interatomaren Abstand der Goldatome im Kristallgitter integriert. Beide funktionalen Abhängigkeiten stehen sich in einem gegenläufigen exponentiellen Trend entgegen und führen in ihrer Multiplikation zu einer nahezu linearen Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche von der Stoffmenge an Adsorbat. Der Verlauf dieses Graphen weicht jedoch signifikant von dem aus der Annahme einer sphärischen Morphologie resultierenden Graphen ab. Somit führten also die zuvor angenommenen Vereinfachungen zu einer Überbewertung der spezifischen Oberfläche aus der primären analytischen Information.

Die Analyse der spezifischen Oberfläche mittels selektiver Flüssigphasen-Chemisorption von Dodecanthiol wurde für eine Vielzahl von Gold-Trägerkatalysatoren durchgeführt. Die Verifizierung der somit bestimmten spezifischen Oberflächen wurde anhand der daraus abgeleiteten Goldpartikeldurchmesser in Relation zu elektronenmikroskopisch ermittelten Werten durchgeführt.

Die katalytische Testung der hergestellten Gold-Trägerkatalysatoren erfolgte zunächst in der Ethylenglykoloxidation mit dem Ziel, über die Analyse von Struktur-Wirkungsbeziehungen die aktivsten Katalysatoren zu identifizieren. Unter Kenntnis der Katalysatorbeladung und der spezifischen Goldoberfläche wurden sowohl die spezifischen als auch die flächennormierten Aktivitäten der Katalysatoren bestimmt. Aus der Auftragung der spezifischen Aktivitäten der Katalysatoren über deren spezifische Goldoberflächen, in dessen Anstieg sich die flächennormierte Aktivität wiederfindet, konnte eine Vulkan-Kurve erhalten werden. Es konnte so gezeigt werden, dass für die Oxidation von Ethylenglykol ein Optimum an Wechselwirkungen zwischen Reaktanden und katalytischem Zentrum existiert (Sabatier-Maximum). Dessen Lage für die Ethylenglykoloxidation bei einer spezifischen Goldoberfläche von ca.  $170 \text{ m}^2/\text{g}$  (Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DAE und -DPN1), entspricht einer durchschnittlichen Goldpartikelgröße von 1,6 nm und korreliert mit der, in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser, größten Häufigkeit an Kantenatomen.

Die zweite Fragestellung dieser Arbeit befasst sich unter Berücksichtigung der zuvor beschriebenen Erkenntnisse mit der Entwicklung eines katalytischen Systems, das im Sinne der Prinzipien der "Grünen Chemie" eine Alternative zur ozonolytischen Spaltung ungesättigter

Fettsäurederivaten bietet, und zwar bevorzugt unter Verwendung des umweltfreundlichsten und günstigsten aller Oxidationsmittel: molekularem Sauerstoff oder Luft.

Als Substrate für die oxidative Spaltung wurde zunächst 9,10-Dihydroxystearinsäure und dessen korrespondierender Methylester untersucht. Die prinzipielle Möglichkeit der Spaltung wurde in Versuchen mit verschiedenen Goldträgerkatalysatoren gezeigt. Ein Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN-Katalysator, der hochreaktiv die Oxidation von Ethylenglykol katalysierte, zeigte im Vergleich mit anderen Au/Träger-Katalysatoren mit 1,4 mol/h·g<sub>Au</sub> bzw. 6,7 mmol/h·m<sup>2</sup><sub>Au</sub> die höchste Reaktivität für die oxidative Spaltung vicinaler Diole.

Durch weitere Optimierungsschritte bezüglich der eingesetzten Basenmenge bzw. des pH-Wertes, der Reaktionstemperatur und des molaren Substrat-Katalysator-Verhältnisses konnten Ausbeuten von bis zu 66 % für Pelargonsäure und 67 % für Azelainsäure erzielt werden bei gleichzeitig minimaler Bildung (< 3 %) der Nebenprodukte Korksäure (Oktandisäure) und Caprylsäure (Oktansäure). Als optimale Reaktionsbedingungen im Sinne einer maximierten Ausbeute und Selektivität wurden folgende Parameter identifiziert: Lösungsmittel: Wasser, Substrat-Basen-Verhältnis = 5:1 bzw. pH = 9, Substrat-Katalysator-Verhältnis = 500:1, Reaktionstemperatur: 70 °C, Katalysator: Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-DPN mit 0,64 Gew.-% Goldbeladung und im Durchschnitt 1,6 nm großen Goldpartikeln, die einer spezifischen Gold-Oberfläche von 169 m<sup>2</sup>/g entsprechen.

Darüber hinaus wurden weitere Substrate, wie z. B. epoxidiertes *High-Oleic*-Sonnenblumenöl und epoxidierter Ölsäuremethylester sowie dihydroxylierte Rizinolsäure (aus Rizinusöl) und dihydroxylierte Erucasäure (aus *High-Erucic*-Rapsöl) oxidativ gespalten. Ausgehend von epoxidierten Sonnenblumenölderivaten wurden Ausbeuten von 5 % für Pelargonsäure und 9–10 % für Azelainsäure erreicht. Die im Vergleich zur oxidativen Spaltung dihydroxylierter Ölsäurederivaten geringen Ausbeuten identifizieren die Oxiranringöffnung als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Trihydroxystearinsäure, durch Dihydroxylierung aus Rizinolsäure gewonnen, wurde mit Ausbeuten von 12 % für Önanthsäure und 15 % für Azelainsäure oxidativ gespalten. Die Spaltung von dihydroxylierter Erucasäure (Dihydroxybehensäure) erbrachte 11 % Pelargonsäure und 10 % Brassylsäure. Somit konnte gezeigt werden, dass für die Herstellung von mittellangen Mono- und Dicarbonsäuren auch Rizinusöl und Rapsöl in Betracht kommen. Eine weitere Optimierung des Systems war im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht möglich.

Diese ersten Ergebnisse sollen somit nicht als Abschluss einer Forschungsarbeit gesehen werden, sondern vielmehr als Anstoß für zukünftige Forschungsvorhaben geben. Mittelfristig könnten Weiterentwicklungen dieser Methode, wie z. B. die Modifizierung der Gold-Trägerkatalysatoren durch Zweitmetalldotierung, Optimierung der Spaltung von epoxidierten Fettsäurederivaten, Entwicklung einer Eintopfreaktion zur Epoxidation, Hydrolyse und oxidativen Spaltung u.v.m. dazu führen, dass Fettsäuren industriell nicht mehr mit Ozon, sondern mit Luftsauerstoff an Gold-Trägerkatalysatoren gespalten werden.

## 7 ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE

## Lateinische Symbole

$A$	Oberfläche	$[\text{m}^2]$
$A_i$	Oberfläche einer Oberflächenspezies als individuelle Größe	$[\text{Å}^2]$
$d^S$	Oberfläche einer Oberflächenspezies als gemittelte Größe	$[\text{Å}^2]$
$d^A$	Substratoberfläche, die ein Adsorbatmolekül in der Monolage benötigt	$[\text{Å}^2]$
$a_s$	spezifische Edelmetalloberfläche	$[\text{m}^2/\text{g}_{\text{Au}}]$
$c$	Stoffmengenkonzentration	$[\text{mol}/\text{l}]$
$d$	Partikeldurchmesser	$[\text{nm}]$
$d_a$	Partikeldurchmesser, arithmetisch gemittelt	$[\text{nm}]$
$d_w$	Partikeldurchmesser, gewichtsgemittelt ( <i>weight averaged</i> )	$[\text{nm}]$
$d_{\text{nn}}$	Abstand nächster Nachbarn in einem Kristallgitter	$[\text{Å}]$
$E_a$	Aktivierungsenergie	$[\text{kJ}/\text{mol}]$
$E_a^{\text{kat.}}$	Aktivierungsenergie der Katalyse	$[\text{kJ}/\text{mol}]$
$E_{\text{pot}}$	potentielle Energie	$[\text{kJ}/\text{mol}]$
$f_{\text{rot}}$	Umdrehungsfrequenz, hier: Rührgeschwindigkeit	$[\text{min}^{-1}]$
$m$	Gewicht	$[\text{g}]$
$n$	Anzahl der Partikel einer Partikelgrößenverteilung	$[-]$
$n^A$	Adsorptionsstoffmenge	$[\text{mol}]$
$n_s^A$	spezifische Adsorptionsstoffmenge	$[\text{mol}/\text{g}]$
$N^A$	Anzahl Adsorbatmoleküle	$[-]$
$N^S$	Anzahl Oberflächenatome ( <i>surface atoms</i> )	$[-]$
$N_i^S$	Anzahl Oberflächenatome eines Oberflächenspezies	$[-]$
$N^{\text{T}}$	Anzahl aller Atome eines Clusters	$[-]$
$N_L$	Loschmidt'sche Zahl	$[-]$
$p$	Druck	$[\text{Pa}]$
$r$	Reaktionsrate	$[\text{mol}/\text{s}]$
$r_s$	spezifische Reaktionsrate	$[\text{mol}/\text{s}\cdot\text{g}_{\text{EM}}]; [\text{mol}/\text{s}\cdot\text{mol}_{\text{EM}}]$
$r_a$	flächennormierte Reaktionsrate	$[\text{mol}/\text{s}\cdot\text{m}_{\text{EM}}^2]$
$S_{\text{Träger}}$	BET-Oberfläche des Trägers	$[\text{m}^2/\text{g}]$
$S$	Selektivität	$[\%]$
$t$	Zeit	$[\text{s}; \text{min}; \text{h}]$

$T$	Temperatur	[°C]
TOF	<i>turn-over frequency</i>	[mol/mol <sub>Kat.Z.</sub> ]
TON	<i>turn-over number</i>	[-]
$V$	Volumen	[l]
$X$	Umsatz	[%]
$Y$	Ausbeute	[%]
$y$	Peakfläche; Integral aus GC-MS	[ $\mu\text{V}\cdot\text{min}$ ]
	Integral aus HPLC	[mAU $\cdot\text{min}$ ]

### Griechische Symbole

$\alpha$	Neigungswinkel von Alkanthiolen zur Oberfläche	[°]
$\beta$	Drehwinkel der terminalen Methylgruppen von Alkanthiolen	[°]
$\theta$	Oberflächenbeladung	[-]
$\rho$	Dichte	[g/cm <sup>3</sup> ]
$\sigma$	Oberflächenatomkonzentration	[nm <sup>-2</sup> ]
$\sigma_i$	Oberflächenatomkonzentration eines Oberflächenspezies	[nm <sup>-2</sup> ]
$\Psi$	Sphärizität	[-]

### Indices und Abkürzungen

A	Adsorbat
AS	Azelainsäure (Nonandisäure)
BET	Methode nach Brunauer, Emmett und Teller
BS	Brassylsäure (Tridecandisäure)
Co	<i>cubeoctahedron</i> (Kuboktaeder)
CoP	<i>co-precipitation</i> (Co-Fällung)
CS	Caprylsäure (Oktansäure)
CVD	<i>chemical vapor deposition</i> (Chemische Gasphasenabscheidung)
DAE	<i>direct anionic exchange</i> (Ionenaustauschfällung)
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DCE	Dichlorethan
DDT	1-Dodecanthiol
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMSO	Dimethylsulfoxid

DP	<i>deposition-precipitation</i> (Auffällung)
DPN	<i>deposition-precipitation with NaOH</i> (Auffällung mit NaOH)
DPU	<i>deposition-precipitation with urea</i> (Auffällung mit Harnstoff)
DB	13,14-Dihydroxybehensäure
DS	9,10-Dihydroxystearinsäure
DSME	9,10-Dihydroxystearinsäuremethylester
EHOSO	Epoxidisiertes <i>High-Oleic</i> - Sonnenblumenöl
EM	Edelmetall
ESME	Epoxidierter <i>High-Oleic</i> - Sonnenblumenfettsäuremethylester
EXAFS	<i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i> (Erweiterte Röntgenadsorptionsfeinstrukturspektroskopie)
FID	Flammenionisationsdetektor
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
GS	Glykolsäure
HERO	<i>High-Erucic</i> -Rapsöl
HOSO	<i>High-Oleic</i> - Sonnenblumenöl
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i> (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie)
HRTEM	<i>high resolution transmission electron microscopy</i> (hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie)
ICP-OES	<i>inductively coupled plasma optical electron spectrometry</i> (optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma)
Ih	<i>icosahedron</i> (Ikosaeder)
ISTD	Interner Standard
IEP	Isoelektrischer Punkt
IMP	Imprägnierung
IW	<i>incipient-wetness</i> (Bodenfeuchte)
Kat.Z.	Katalytisches Zentrum
KF	Kalibrierfaktor
KS	Korksäure (Oktandisäure)
EM	Edelmetall
MeCN	Acetonitril
MTO	Methyltrioxorhenium
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -Butylether

---

NMO	<i>N</i> -Methylmorpholin- <i>N</i> -oxid
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> (Kernspinresonanz)
ÖS	Önanthsäure (Heptansäure)
P	Partikel
PROX	<i>preferencial oxidation</i> (bevorzugte Oxidation)
PS	Pelargonsäure (Nonansäure)
PTFE	Polytetrafluoroethylen
PVD	<i>physical vapor deposition</i> (Physikalische Gasphasenabscheidung)
RID	<i>refraction index detector</i> (Brechungsindex Detektor)
S	<i>surface atom</i> (Oberflächenatom)
SAM	<i>self-assembled monolayers</i> (Selbstorganisierende Monolage)
SILP	<i>supported ionic liquid phase</i> (Geträgerte ionische Flüssigkeiten)
sph	Sphäre/sphärisch
TBHP	<i>tert</i> -Butylhydroperoxid
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TO	<i>truncated octahedron</i> (abgestumpfter Oktaeder)
TS	9,10,12-Trihydroxystearinsäure
VOC	<i>volatile organic compounds</i> (leicht flüchtige organische Verbindungen)
XANES	<i>near edge x-ray adsorption fine structure</i> (Röntgen-Nahkanten-Adsorptionsspektroskopie)
XPS	<i>x-ray photoelectron spectroscopy</i> (Röntgen-Photoelektronenspektroskopie)

## 8 LITERATURVERZEICHNIS

1. IPCC, Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment. In *Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Solomon, S.; Qin, D.; Manning, M.; Chen, Z.; Marquis, M.; Averyt, K. B.; Tignor, M.; Miller, H. L., Eds. Cambridge University Press: Cambridge, New York, 2007; p 512.
2. Claus, P.; Vogel, G. H., *Chemie Ingenieur Technik* **2006**, 78, (8), 991-1012.
3. In *Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe*, 2009.
4. *Rohstoffbasis der chemischen Industrie: Daten und Fakten*, Verband der Chemischen Industrie: 2010.
5. *Aktionsplan der Bundesregierung zur stofflichen Nutzung nachwachsender Rohstoffe*, Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz: Berlin, 2009.
6. Claus, P.; Demirel, S.; Lucas, M.; Lehnert, K. DE 102005044913, 2007.
7. *Daten und Fakten*, Verband der Ölsaaten-Verarbeitenden Industrie in Deutschland: 2008.
8. Hill, K., Industrial Development and Application of Biobased Oleochemicals. In *Catalysis for Renewables*, Centi, G.; van Santen, R. A., Eds. 2007; pp 75-99.
9. Biermann, U.; Friedt, W.; Lang, S.; Lühs, W.; Machmüller, G.; Metzger, U. O.; Klaas, M. R. G.; Schäfer, H. J.; Schneider, M. P., New Syntheses with Oils and Fats as Renewable Raw Materials for the Chemical Industry. In *Biorefineries-Industrial Processes and Products*, Kamm, B.; Gruber, P. R.; Kamm, M., Eds. 2008; pp 253-289.
10. Arpe, H.-J., *Industrielle Organische Chemie*. 6 ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2007.
11. Cornils, B.; Lappe, P., Dicarboxylic Acids, Aliphatic. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH: Weinheim, 2003.
12. Anneken, D. J.; Both, S.; Christoph, R.; Fieg, G.; Steinberner, U.; Westfechtel, A., Fatty acids. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH: Weinheim, 2006.
13. Köckritz, A.; Martin, A., *European Journal of Lipid Science and Technology* **2008**, 110, (9), 812-824.
14. Bond, G. C.; Louis, C.; Thompson, D. T., *Catalysis by Gold*. Imperial College Press: London, 2006; Vol. 6.
15. Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J. (eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 2008.
16. Freund, H.-J.; van Santen, R. A.; Neurock, M.; Boudart, M.; Mullins, C. B.; Nørskov, J. K.; Stoltze, P.; Tamura, K.; Naito, S.; Jonkers, G.; Ertl, G., Elementary Steps and



- Mechanisms: Sections 5.1 - 5.2. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J., Eds. 2008; pp 911-1051.
17. Behr, A.; Gomes, J. P., *European Journal of Lipid Science and Technology* **2010**, 112, (1), 31-50.
  18. Mutlu, H.; Meier, M. A. R., *European Journal of Lipid Science and Technology* **2010**, 112, (1), 10-30.
  19. Klein, H.-P., *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1984**, 61, (2), 306-312.
  20. Warwel, S.; Rüsche, M. G. K., *Lipid Technology* **1997**, 9, 10-14.
  21. Sheldon, R. A.; Arends, I. W. C. E.; Hanefeld, U., *Green Chemistry and Catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2007; p I-XIV.
  22. Monsheimer, S.; Baumann, F.-E.; Grebe, M.; Lohmar, J. DE 102004020453A1, 2005.
  23. Antonelli, E.; D'Aloisio, R.; Gambaro, M.; Fiorani, T.; Venturello, C., *The Journal of Organic Chemistry* **1998**, 63, (21), 7190-7206.
  24. Song, H.-Y.; Chen, J.; Tong, J., *Huaxue Shiji* **2005**, 27, (108), 65-67.
  25. Turnwald, S. E.; Lorier, M. A.; Wright, L. J.; Mucalo, M. R., *Journal of Materials Science Letters* **1998**, 17, (15), 1305-1307.
  26. Nouredini, H.; Kanabur, M., *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1999**, 76, (3), 305-312.
  27. Kozhevnikov, I. V.; Mulder, G. P.; Steverink-de Zoete, M. C.; Oostwal, M. G., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1998**, 134, (1-3), 223-228.
  28. Syrous, B.; Sandberg, E. WO 2001000605 2001.
  29. Herrmann, W. A.; Fischer, R. W.; Marz, D. W., *Angewandte Chemie* **1991**, 103, (12), 1706-1709.
  30. Du, G.; Tekin, A.; Hammond, E.; Wood, L., *Journal of the American Oil Chemists' Society* **2004**, 81, (5), 477-480.
  31. Wentzel, B. B.; Alsters, P. L.; Feiters, M. C.; Nolte, R. J. M., *Journal of Organic Chemistry* **2004**, 69, (10), 3453-3464.
  32. Köckritz, A.; Blumenstein, M.; Martin, A., *European Journal of Lipid Science and Technology* **2008**, 110, (6), 581-586.
  33. Sobczak, J. M.; Ziólkowski, J. J., *Applied Catalysis A: General* **2003**, 248, (1-2), 261-268.
  34. Omar, M. N. B.; Hamilton, R. J.; Moynihan, H. A., *ARKIVOC* **2003**, 7, 190-199.
  35. Davletbakova, A. M.; Baibulatova, N. Z.; Dokichev, V. A.; Muslukhov, R. R.; Yunusova, S. G.; Yunusov, M. S., *Russian Journal of Organic Chemistry* **2001**, 37, 1220-1222.

36. Cheung, W.-H.; Yu, W.-Y.; Yip, W.-P.; Zhu, N.-Y.; Che, C.-M., *Journal of Organic Chemistry* **2002**, 67, (22), 7716-7723.
37. Schroeder, M., *Chemical Reviews* **1980**, 80, (2), 187-213.
38. Kolb, H. C.; Sharpless, K. B., Asymmetric Dihydroxylation. In *Transition Metals for Organic Synthesis*, 2 ed.; Beller, M.; Bolm, C., Eds. 2008; pp 275-307.
39. Brückner, R., *Reaktionsmechanismen: organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden*. Spektrum Akademischer Verlag: Heidelberg, Berlin, 2003.
40. Anastas, P.; Warner, J. C., *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press: Oxford, 2000.
41. Yonehara, K.; Sumita, Y. JP 2005336064 2005.
42. Geiger, E. J.; Becker, N. M.; Armbruster, L. A. WO 2006094227, 2006.
43. Usui, Y.; Sato, K.; Tanaka, M., *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, 42, (45), 5623-5625.
44. Lemieux, R. U.; von Rudloff, E., *Canadian Journal of Chemistry* **1955**, 33, (11), 1701-1709.
45. Santacesaria, E.; Sorrentino, A.; Rainone, F.; Di Serio, M.; Speranza, F., *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2000**, 39, (8), 2766-2771.
46. Luong, T.; Schriftman, H.; Swern, D., *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1967**, 44, (5), 316-320.
47. Swern, D.; Billen, G. N.; Findley, T. W.; Scanlan, J. T., *Journal of the American Chemical Society* **1945**, 67, (10), 1786-1789.
48. Venturello, C.; Gambaro, M., *Synthesis* **1989**, 1989, (04), 295-297.
49. Santacesaria, E.; Ambrosio, M.; Sorrentino, A.; Tesser, R.; Di Serio, M., *Catalysis Today* **2003**, 79-80, 59-65.
50. Sabarino, G.; Gardano, A.; Foa, M. EP 93/02944, WO 94/10122.
51. Dulong, P. L.; Thenard, L. G., *Annales de Chimie et de Physique* **1823**, 23, 440.
52. Faraday, M., *Philosophical Transactions of the Royal Society* **1834**, 124, 55.
53. Bone, W. A.; Wheeler, R. V., *Philosophical Transactions of the Royal Society A* **1906**, 206, 1-67.
54. Hashmi, A. S. K.; Hutchings, G. J., *Angewandte Chemie* **2006**, 118, (47), 8064-8105.
55. Cha, D. Y.; Parravano, G., *Journal of Catalysis* **1970**, 18, (2), 200-211.
56. Parravano, G., *Journal of Catalysis* **1970**, 18, (3), 320-328.
57. Bond, G. C., *Gold Bulletin* **1972**, 5, (1), 11-13.

58. Bond, G. C.; Sermon, P. A., *Gold Bulletin* **1973**, 6, (4), 102-105.
59. Haruta, M.; Kobayashi, T.; Sano, H.; Yamada, N., *Chemistry Letters* **1987**, 16, (2), 405-408.
60. Janssens, T.; Clausen, B.; Hvolbæk, B.; Falsig, H.; Christensen, C.; Bligaard, T.; Nørskov, J., *Topics in Catalysis* **2007**, 44, (1), 15-26.
61. Horvath, D.; Toth, L.; Gucci, L., *Catalysis Letters* **2000**, 67, (2-4), 117-128.
62. Grisel, R. J. H.; Kooyman, P. J.; Nieuwenhuys, B. E., *Journal of Catalysis* **2000**, 191, (2), 430-437.
63. Delannoy, L.; El Hassan, N.; Musi, A.; Le To, N. N.; Krafft, J.-M.; Louis, C., *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110, (45), 22471-22478.
64. Thielecke, N.; Vorlop, K.-D.; Prüße, U., *Catalysis Today* **2007**, 122, (3-4), 266-269.
65. Bond, G. C.; Thompson, D. T., *Catalysis Reviews-Science and Engineering* **1999**, 41, (3-4), 319-388.
66. Zanella, R.; Delannoy, L.; Louis, C., *Applied Catalysis A-General* **2005/9/12**, 291, (1-2), 62-72.
67. Berndt, H.; Martin, A.; Pitsch, I.; Prusse, U.; Vorlop, K. D., *Catalysis Today* **2004**, 91-92, 191-194.
68. Ivanova, S.; Petit, C.; Pitchon, V., *Gold Bulletin* **2006**, 39, (1), 3-8.
69. Ivanova, S.; Petit, C.; Pitchon, V., *Applied Catalysis A: General* **2004**, 267, (1-2), 191-201.
70. Schimpf, S.; Lucas, M.; Mohr, C.; Rodemerck, U.; Bruckner, A.; Radnik, J.; Hofmeister, H.; Claus, P., *Catalysis Today* **2002**, 72, (1-2), 63-78.
71. Prati, L.; Rossi, M.; Grasselli, R. K.; Oyama, S. T.; Gaffney, A. M.; Lyons, J. E., Chemoselective catalytic oxidation of polyols with dioxygen on gold supported catalysts. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier: 1997; Vol. Volume 110, pp 509-516.
72. Prati, L.; Rossi, M., *Journal of Catalysis* **1998**, 176, (2), 552-560.
73. Prati, L.; Porta, F., *Applied Catalysis A: General* **2005**, 291, (1-2), 199-203.
74. Abad, A.; Concepción, P.; Corma, A.; García, H., *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, 44, (26), 4066-4069.
75. Enache, D. I.; Edwards, J. K.; Landon, P.; Solsona-Espriu, B.; Carley, A. F.; Herzing, A. A.; Watanabe, M.; Kiely, C. J.; Knight, D. W.; Hutchings, G. J., *Science* **2006**, 311, (5759), 362-365.
76. Comotti, M.; Pina, C. D.; Matarrese, R.; Rossi, M.; Siani, A., *Applied Catalysis A: General* **2005**, 291, (1-2), 204-209.

77. Beltrame, P.; Comotti, M.; Della Pina, C.; Rossi, M., *Applied Catalysis A: General* **2006**, 297, (1), 1-7.
78. Carrettin, S.; McMorn, P.; Johnston, P.; Griffin, K.; Hutchings, G. J., *Chemical Communications* **2002**, (7), 696-698.
79. Carrettin, S.; McMorn, P.; Johnston, P.; Griffin, K.; Kiely, C. J.; Attard, G. A.; Hutchings, G. J., *Topics in Catalysis* **2004**, 27, (1-4), 131-136.
80. Thompson, D. T., *Nano Today* **2007**, 2, (4), 40-43.
81. Kowalczyk, J.; Haji Begli, A.; Prüsse, U.; Bendt, H.; Pitsch, I. WO 2004/099114, 2004.
82. Grünewald, E.; Prüße, U.; Vorlop, K.-D., Goldene Zeiten für Zucker. Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz, 2009.
83. Cunningham, D. A. H.; Vogel, W.; Kageyama, H.; Tsubota, S.; Haruta, M., *Journal of Catalysis* **1998**, 177, (1), 1-10.
84. Schubert, M. M.; Plzak, V.; Garche, J.; Behm, R. J., *Catalysis Letters* **2001**, 76, (3-4), 143-150.
85. Huang, J.; Akita, T.; Faye, J.; Fujitani, T.; Takei, T.; Haruta, M., *Angewandte Chemie* **2009**, 121, (42), 8002-8006.
86. Macleod, N.; Keel, J. M.; Lambert, R. M., *Applied Catalysis A: General* **2004**, 261, (1), 37-46.
87. Edwards, J. K.; Solsona, B. E.; Landon, P.; Carley, A. F.; Herzing, A.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J., *Journal of Catalysis* **2005**, 236, (1), 69-79.
88. Kapoor, M. P.; Ichihashi, Y.; Nakamori, T.; Matsumura, Y., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2004**, 213, (2), 251-255.
89. Bhakta, M. A.; Taylor, H. A., *Journal of Chemical Physics* **1966**, 44, (3), 1264-1270.
90. Pawelec, B.; Cano-Serrano, E.; Campos-Martin, J. M.; Navarro, R. M.; Thomas, S.; Fierro, J. L. G., *Applied Catalysis A: General* **2004**, 275, (1-2), 127-139.
91. Sakurai, H.; Haruta, M., *Catalysis Today* **1996**, 29, (1-4), 361-365.
92. Andreeva, D.; Tabakova, T.; Idakiev, V.; Christov, P.; Giovanoli, R., *Applied Catalysis A-General* **1998**, 169, (1), 9-14.
93. Hutchings, G. J., *Gold Bulletin* **1996**, 29, (4), 123-130.
94. Miyake, Y.; Tsuji, S. EP 1043059, 2000.
95. Wei, D.; Vanderspurt, T. H.; Obee, T. N.; Hay, S. O.; Schmidt, W. R. WO 112958 A1, 2004.
96. Fajardie, F.; S. Verdier; Yokota, K. WO 089937 A1, 2005.
97. Fassel, V. A.; Kniseley, R. N., *Analytical Chemistry* **1974**, 46, (13), 1110A-1120a.

98. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., *Journal of the American Chemical Society* **1938**, 60, (2), 309-319.
99. Bergeret, G.; Gallezot, P., Particle Size and Dispersion Measurement. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J., Eds. Wiley-VCH: Weinheim, 2008; Vol. 1.
100. Iizuka, Y.; Fujiki, H.; Yamauchi, N.; Chijiwa, T.; Arai, S.; Tsubota, S.; Haruta, M., *Catalysis Today* **1997**, 36, (1), 115-123.
101. Berndt, H.; Pitsch, I.; Evert, S.; Struve, K.; Pohl, M. M.; Radnik, J.; Martin, A., *Applied Catalysis A-General* **2003**, 244, (1), 169-179.
102. Anderson, J. A.; Fernandez-Garcia, M.; Martinez-Arias, A., *Supported Metals in Catalysis*. Imperial College Press: London, 2005; Vol. 5, p 123.
103. Chiorino, A.; Manzoli, M.; Menegazzo, F.; Signoretto, M.; Vindigni, F.; Pinna, F.; Boccuzzi, F., *Journal of Catalysis* **2009**, 262, (1), 169-176.
104. Singh, K. S. W.; Rouquerol, J.; Bergeret, G.; Gallezot, P.; Vaarkamp, M.; Koningsberger, D. C.; Datye, A. K.; Niemantsverdriet, J. W.; Butz, T.; Engelhardt, G.; Mestl, G.; Knözinger, H.; Jobic, H., Characterization of Solid Catalysts: Sections 3.1.1 - 3.1.3. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J., Eds. 2008; pp 427-582.
105. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K., *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Academic Press: London, 1999.
106. Everett, D. H., *Pure and Applied Chemistry* **1986**, 58, (7), 967-984.
107. Vericat, C.; et al., *Journal of Physics: Condensed Matter* **2006**, 18, (48), R867.
108. Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M., *Chemical Reviews* **2005**, 105, (4), 1103-1170.
109. Ulman, A., *Chemical Reviews* **1996**, 96, (4), 1533-1554.
110. Schreiber, F., *Progress in Surface Science* **2000**, 65, (5-8), 151-257.
111. Schreiber, F., *Journal of Physics: Condensed Matter* **2004**, 16, (28), R881.
112. Finklea, H. O., Electrochemistry of organized monolayers of thiols and related molecules on electrodes. In *Electroanalytical Chemistry*, Bard, A. J.; Rubenstein, I., Eds. CRC Press: New York, 1996; Vol. 19, pp 109-335.
113. Nuzzo, R. G.; Zegarski, B. R.; Dubois, L. H., *Journal of the American Chemical Society* **1987**, 109, (3), 733-740.
114. Dubois, L. H.; Nuzzo, R. G., *Annual Reviews of Physical Chemistry* **1992**, 43, (1), 437-463.
115. Han, Y.; Uosaki, K., *Electrochimica Acta* **2008**, 53, (21), 6196-6201.

116. Hostetler, M. J.; Wingate, J. E.; Zhong, C.-J.; Harris, J. E.; Vachet, R. W.; Clark, M. R.; Londono, J. D.; Green, S. J.; Stokes, J. J.; Wignall, G. D.; Glish, G. L.; Porter, M. D.; Evans, N. D.; Murray, R. W., *Langmuir* **1998**, 14, (1), 17-30.
117. Clement, M.; Menard, H.; Rowntree, P. A., *Langmuir* **2008**, 24, (15), 8045-8049.
118. Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M.; Allara, D. L.; Tao, Y. T.; Parikh, A. N.; Nuzzo, R. G., *Journal of the American Chemical Society* **1991**, 113, (19), 7152-7167.
119. Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M., *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, (23), 9022-9028.
120. Folkers, J. P.; Gorman, C. B.; Laibinis, P. E.; Buchholz, S.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G., *Langmuir* **1995**, 11, (3), 813-824.
121. Gross, S., Colloidal Dispersion of Gold Nanoparticles. In *Materials Syntheses*, Schubert, U.; Hüsing, N.; Laine, R. M., Eds. Springer: Vienna, 2008; pp 157-158.
122. Schwetlick, K., *Organikum*. Wiley-VCH Weinheim, 2009; Vol. 23.
123. Wolf, A.; Schüth, F., *Applied Catalysis A-General* **2002**, 226, (1-2).
124. Yacaman, M. J.; Ascencio, J. A.; Liu, H. B.; Gardea-Torresdey, J., *Journal of Vacuum Science and Technology B* **2001**, 19, (4), 1091-1103.
125. Koga, K.; Sugawara, K., *Surface Science* **2003**, 529, (1-2), 23-35.
126. Wadell, H., *Journal of Geology* **1935**, 43, (), 250-280.
127. Hvolbæk, B.; Janssens, T. V. W.; Clausen, B. S.; Falsig, H.; Christensen, C. H.; Nørskov, J. K., *Nano Today* **2007**, 2, (4), 14-18.
128. Fedak, D. G.; Gjostein, N. A., *Surface Science* **1967**, 8, (1-2), 77-97.
129. Miller, J. T.; Kropf, A. J.; Zha, Y.; Regalbuto, J. R.; Delannoy, L.; Louis, C.; Bus, E.; van Bokhoven, J. A., *Journal of Catalysis* **2006**, 240, (2), 222-234.
130. Huang, W. J.; Sun, R.; Tao, J.; Menard, L. D.; Nuzzo, R. G.; Zuo, J. M., *Nature Materials* **2008**, 7, (4), 308-313.
131. van Hardeveld, R.; Hartog, F., *Surface Science* **1969**, 15, (2), 189-230.
132. Allard, L. F.; Borisevich, A.; Deng, W.; Si, R.; Flytzani-Stephanopoulos, M.; Overbury, S. H., *Journal of Electron Microscopy* **2009**, 58, (3), 199-212.
133. Deng, W.; Frenkel, A. I.; Si, R.; Flytzani-Stephanopoulos, M., *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112, (33), 12834-12840.
134. Tibiletti, D.; Fonseca, A. A.; Burch, R.; Chen, Y.; Fisher, J. M.; Goguet, A.; Hardacre, C.; Hu, P.; Thompsett, D., *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, (47), 22553-22559.
135. Guzman, J.; Gates, B. C., *Journal of Catalysis* **2004**, 226, (1), 111-119.

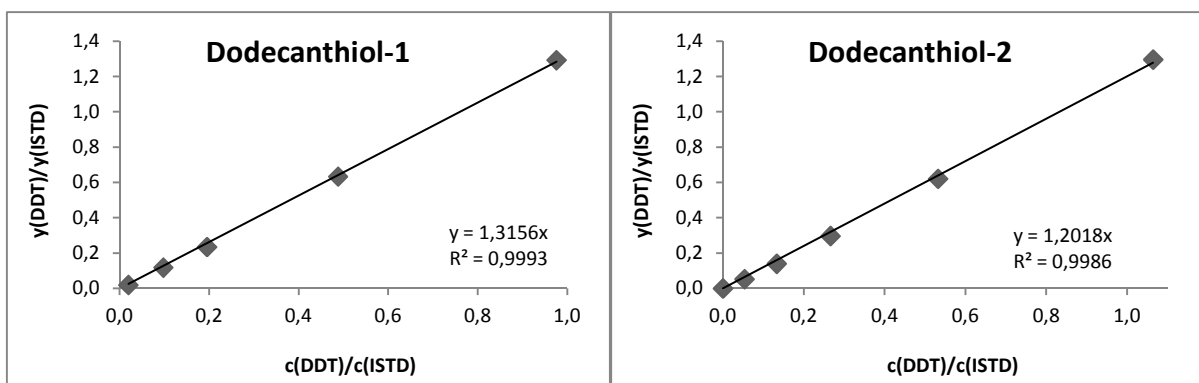
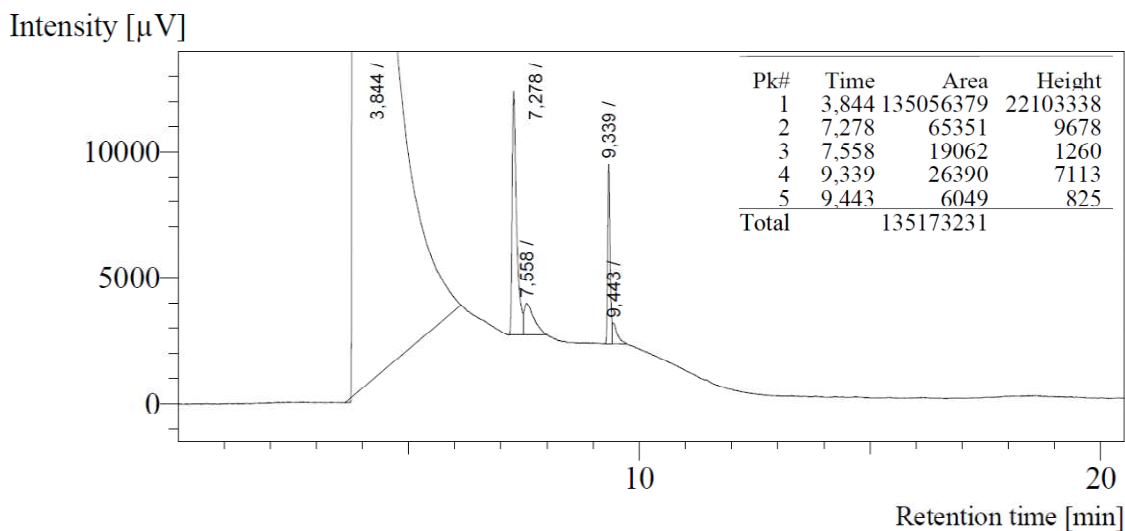
136. Uzun, A.; Ortalan, V.; Hao, Y.; Browning, N. D.; Gates, B. C., *ACS Nano* **2009**, 3, (11), 3691-3695.
137. Uzun, A.; Ortalan, V.; Hao, Y.; Browning, N. D.; Gates, B. C., *Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, (39), 16847-16849.
138. van Santen, R. A.; Neurock, M., Principles of Molecular Heterogeneous Catalysis. In *Molecular Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH: Weinheim, 2006; pp 19-81.
139. Sabatier, P., *La Catalyse en Chimie Organique*. Libraire Polytechnique: Paris, 1913.
140. Balandin, A., *Advances in Catalysis and Related Subjects* **1969**, 19, (1-210).
141. Lopez, N.; Janssens, T. V. W.; Clausen, B. S.; Xu, Y.; Mavrikakis, M.; Bligaard, T.; Nørskov, J. K., *Journal of Catalysis* **2004**, 223, (1), 232-235.

## 9 ANHANG

**A: Thioladsorptionsmethode**

Zur Präzisierung der im Kap. 3.4 erläuterten Methode zur Bestimmung der spezifischen Goldoberfläche mittels Thioladsorption werden im folgenden dargestellt:

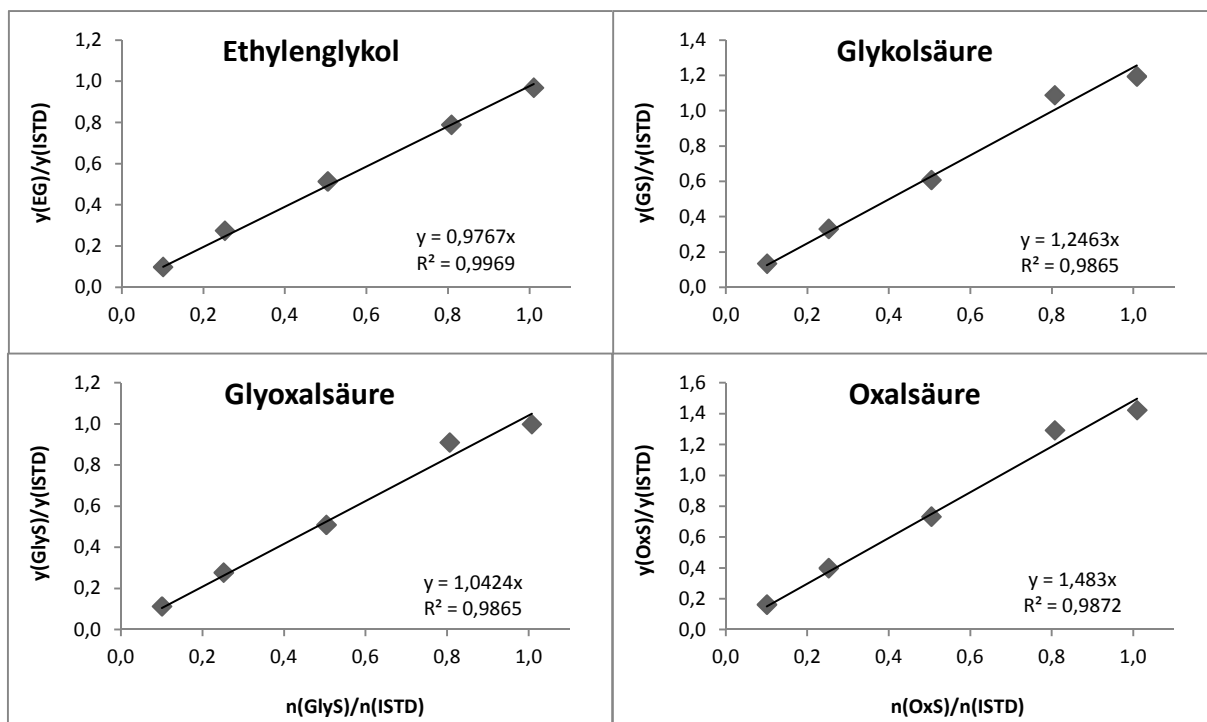
- i) ein Beispielchromatogramm einer GC-MS-Analyse (der Peak bei  $t_R = 7,28$  wurde anhand des Massespektrums dem internen Standard, und der bei  $t_R = 9,34$  DDT zugeordnet),
- ii) zwei Kalibriergeraden für die verwendeten Konzentrationsbereiche (1: Ausgangskonzentration an DDT: 500 mmol/l und 2: 2000 mmol/l) und
- iii) die Ergebnisstabelle der Konzentrationsbestimmung von DDT und der daraus ermittelten spezifischen DDT-Stoffmengen und die spezifischen Goldoberflächen.



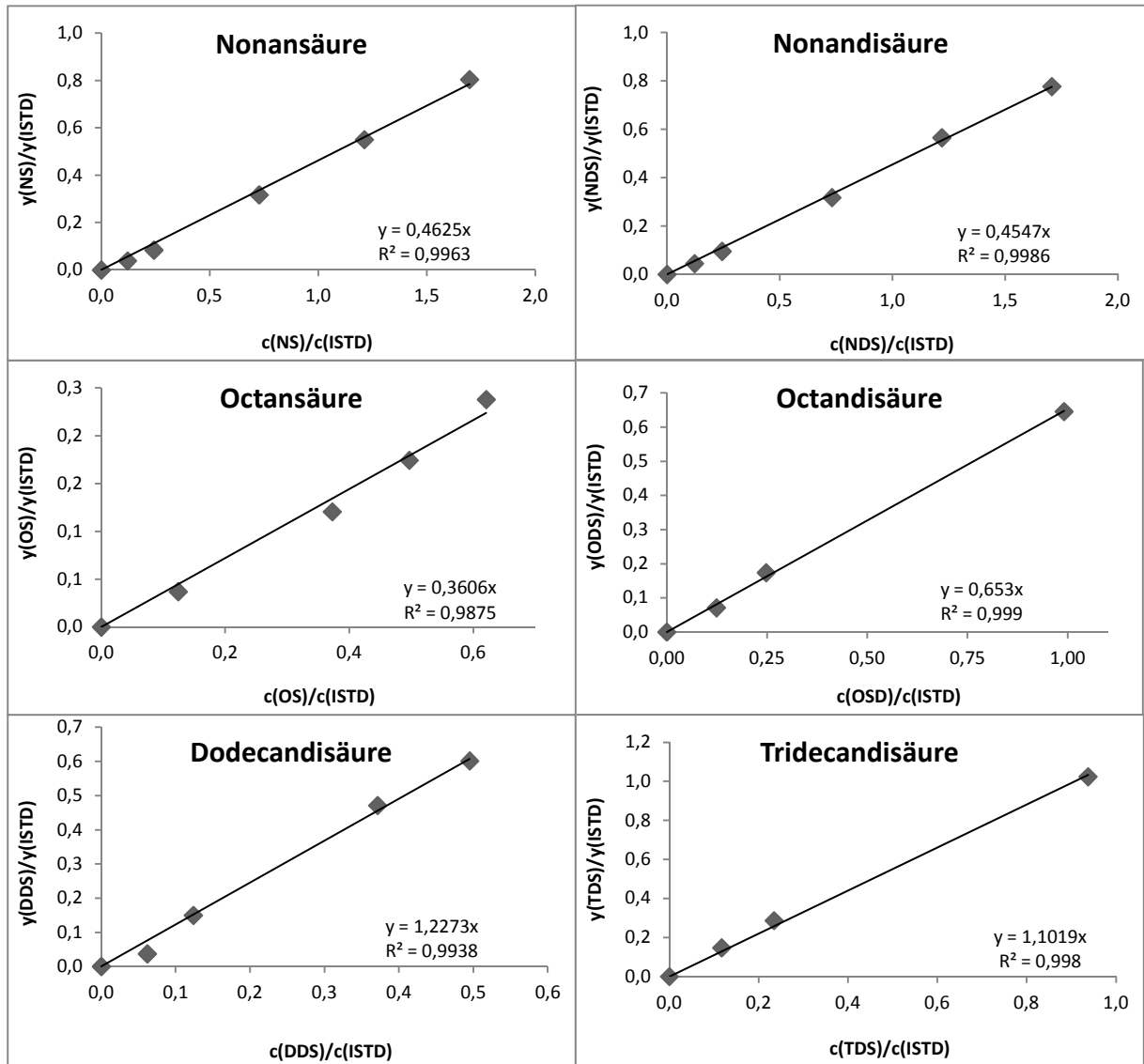


Katalysator	Au-Beladung [Gew.-%]	Thioladsorption			spez. Oberfläche $a_s$ [m <sup>2</sup> /g]
		$c_{\text{DDT}}^{\text{Träger}}$ [μmol/l]	$c_{\text{DDT}}^{\text{Au/Träger}}$ [μmol/l]	$n_s^{\text{A}}$ [μmol/g <sub>Au</sub> ]	
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DPN1	0,64	1506	1293	1663	169
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DPN2	2,13	1427	329	2573	246
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DPN3	3,20	1427	12	2210	216
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DPU	0,91	305	234	394	50
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -IMP	0,41	220	111	1333	140
Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DAE	0,42	220	76	1718	174
Au/TiO <sub>2</sub> -DPN	0,85	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Au/TiO <sub>2</sub> -DPU	0,86	422	348	432	54
Au/CeO <sub>2</sub> -DPU	0,92	366	54	1692	172
Au/CeO <sub>2</sub> -IMP	0,36	1847	1762	1184	127
Au/ZrO <sub>2</sub> -DPN*	0,29	1905	1655	4154	370
Au/Mg(OH) <sub>2</sub> - DPU	0,18	498	317	5037	436
Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -DPN*	1,06	2335	1900	1407	147

## B: Ethylenglykol-Oxidation – HPLC (Kap. 3.4)



## Oxidative Spaltung – GC-MS (Kap. 3.5)



## 10 VERÖFFENTLICHUNGEN

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht und auf Tagungen vorgestellt oder befinden sich diesbezüglich in Vorbereitung:

**Publikationen**

A. Köckritz, A. Janz, A. Kulik, A. Martin

“Synthesis of azelaic acid from vegetable oil-based feedstocks”

Eur. J. Lip. Sci. Techn., in press.

S. Wohlrab, A. Janz, M.-M. Pohl, S. Kreft, D. Enke, A. Köckritz, A. Martin, B. Lücke

“Inverse replica of porous glass as catalyst support”

10<sup>th</sup> International Symposium “Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts”,

E.M. Gaigneaux, M. Devillers, S. Hermans, P. Jacobs, J. Martens and P. Ruiz (Editors), Elsevier

**2010.**

A. Janz, A. Köckritz, A. Martin

„Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Dicarbonsäuren und Monocarbonsäuren durch katalytische Spaltung von oxidierten Derivaten pflanzlicher Öle und Fette mit molekularem Sauerstoff“

Deutsche Patentanmeldung, Aktenz. 102010002603.4 (2010).

A. Janz, A. Köckritz, L. Yao, A. Martin

“Fundamental Calculations on the Surface Area Determination of Supported Gold

Nanoparticles by Alkanethiol Adsorption”

Langmuir **2010**, 26, 6783-6789

**Vorträge**

A. Köckritz, A. Janz, A. Martin

„Gold-catalyzed aerobic cleavage of methyl 9,10-dihydroxystearate”

3<sup>rd</sup> Workshop „Fats and Oils as Renewable Feedstock for the Chemical Industry“, 14.-16. März 2010, Emden.

A. Köckritz, G. Walther, A. Janz, A. Martin

„Monomere für neuartige Polymere aus Fettsäuren und Fettsäureestern“

*Fachkongress Biobasierte Kunststoffe*, 15.-16. Juni 2010, Berlin

### Poster-Präsentationen

S. Wohrab, A. Janz, M.-M. Pohl, S. Kreft, D. Enke, A. Köckritz, A. Martin, B. Lücke

“Inverse replica of porous glass as catalyst support“

*10th International Symposium “Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts”*, 11.-15. Juli 2010, Louvain-la-Neuve, Frankreich.

A. Janz, A. Köckritz, L. Yao, A. Martin

„Bestimmung von spezifischen Metalloberflächen an geträgerten Goldkatalysatoren“

*43. Jahrestagung Deutscher Katalytiker*, 10.-12. März 2010, Weimar.

A. Janz, W. Freyer, A. Köckritz, A. Martin

“Gold Surface Area Determination of Supported Au-Catalysts“

*Europacat IX “Catalysis for a Sustainable World”*, 30. August - 4. September 2009, Salamanca, Spanien.

A. Janz, W. Freyer, A. Köckritz, A. Martin

„Chemisorption schwefelhaltiger Sondenmoleküle an geträgerten Goldkatalysatoren“

*42. Jahrestagung Deutscher Katalytiker*, 10.-13. März 2009, Weimar.

A. Janz, M.-M. Pohl, A. Köckritz, A. Martin

“Support impact on nano-gold catalysis”

*Tag der Chemie*, 23.-24. April 2008, Berlin

A. Janz, M.-M. Pohl, A. Köckritz, A. Martin

“Support impact on nano-gold catalysis”

*41. Jahrestagung Deutscher Katalytiker*, 27.-29. Februar 2008, Weimar.

## 11 ERKLÄRUNG

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit einschließlich Tabellen, Schemata und Abbildungen, die anderen Werken im Wortlaut oder Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat, dass sie noch nicht veröffentlicht worden ist und dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt.

Alexander Janz