

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Februar 2010 (11.02.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/015331 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 23/10 (2006.01) **C11C 3/00** (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01) **C10L 1/02** (2006.01)
C07C 67/03 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/005334

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. Juli 2009 (23.07.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 036 295.6
4. August 2008 (04.08.2008) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH** [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GRASSER, Stefan** [DE/DE]; Scharnhorststrasse 64, 51377 Leverkusen (DE). **MLECZKO, Leslaw** [PL/DE]; Quittenweg 1, 41542 Dormagen (DE). **DIETRICH, Wulf** [DE/DE]; Trajanstrasse 14, 50678 Köln (DE). **WU, Ren** [CN/DE]; Paul-Hindemith-Allee 4, 80939 München (DE).

(74) Anwalt: **BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH**; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CATALYST COMPOSITION FOR USE IN TRANSESTERIFICATION

(54) Bezeichnung: KATALYSATORZUSAMMENSETZUNG ZUR UMESTERUNG

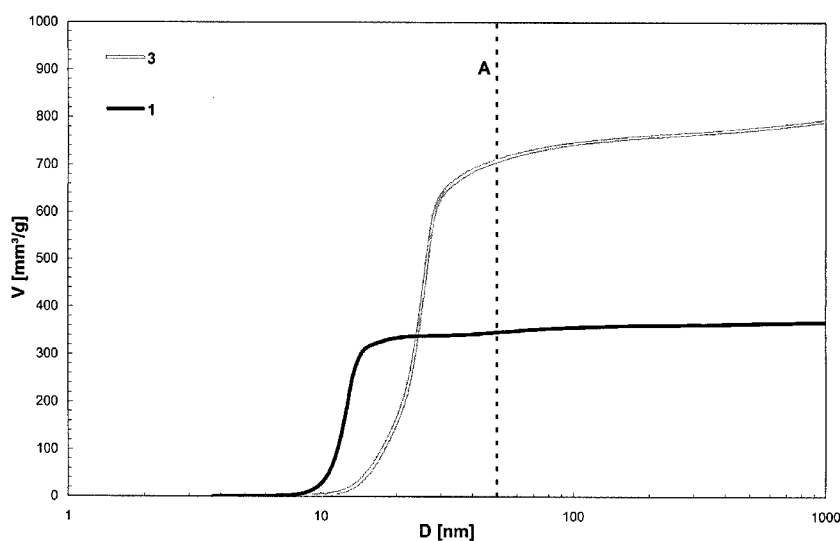


Fig. 1

(57) Abstract: The invention relates to a catalyst and to a method for producing the same. The invention also relates to the use thereof for the transesterification of fats and oils to fatty acid alkyl esters on a commercial scale for the combustion in diesel engines.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Katalysator und ein Verfahren zu dessen Herstellung, sowie seine Verwendung zur technischen Umesterung von Fetten und Ölen zu Fettsäurealkylestern zur Verbrennung in Dieselmotoren.

WO 2010/015331 A2



Veröffentlicht:

- *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)*

Katalysatorzusammensetzung zur Umesterung

Die Erfindung betrifft einen Katalysator und ein Verfahren zu dessen Herstellung, sowie seine Verwendung zur technischen Umesterung von Fetten und Ölen zu Fettsäurealkylestern zur Verbrennung in Dieselmotoren.

- 5 Die katalytische Umesterung von Glyceriden und insbesondere Triglyceriden von Fettsäuren mit Monoalkoholen zu Fettsäurealkylestern ist ein allgemein bekanntes Verfahren im Zusammenhang mit der Gewinnung von sogenanntem Biodiesel. Weit verbreitet sind hierbei homogen katalytische Verfahren (Mittelbach, M., Remschmidt, C.: „Biodiesel-The Comprehensive Handbook“, Boersdruck GmbH, Wien (2006); ISBN 3-200-00249-2).
- 10 Eine heterogen katalytische Umesterung bildet unter den bekannten Verfahren eine allgemein wirtschaftliche Vorgehensweise, da für solche Verfahren die Notwendigkeit einer Abtrennung und Neutralisierung des homogenen Katalysators entfällt. Es sind bereits eine große Anzahl von möglichen heterogenen Katalysatoren für die Umesterung von Glyceriden zu Fettsäuremonoestern vorgeschlagen und untersucht worden, um diesen Vorteil der heterogenen Verfahrensweise nutzen
- 15 zu können. Allgemein bevorzugte Katalysatoren sind durch Ihre basischen Eigenschaften gekennzeichnet. Gleichzeitig wurde aber für viele Katalysatoren gefunden, dass diese sich unter den Reaktionsbedingungen teilweise auflösen oder selber mit dem Reaktionsgemisch Reaktionsprodukte bilden, die im Reaktionsprodukt wiedergefunden werden („Leaching“). Insbesondere bei Katalysatorzusammensetzungen, die Magnesiumoxid (MgO) und/oder
- 20 Aluminiumoxid (Al₂O₃) umfassen, wurde ein Herauslösen und/oder unerwünschte Seifenbildung beobachtet. Die Neigung zur Bildung von Seifen ist offenbar unabhängig von den erzielbaren Ausbeuten und Selektivitäten, macht aber ein Verfahren durch die Notwendigkeit der Abtrennung der unerwünschten Nebenprodukte wirtschaftlich nicht verwertbar (Peterson, G.R., Scarrah, W.P.: „Rapeseed Oil Transesterification by Heterogeneous Catalysis“, Journal of the American Oil
- 25 Chemists' Society (1984) 61(10)).

Speziell im Zusammenhang mit der Erzeugung von Fettsäuremethylestern zur Verbrennung in Dieselmotoren existiert mit der europäischen Norm (DIN EN 14214) eine Vorschrift, nach der nicht mehr als 5 mg/kg Alkali und Erdalkali-Metalle in dem Kraftstoff ($\geq 96,5$ Gew.-% Fettsäuremethylester nach gleicher Norm) enthalten sein dürfen.

- 30 Damit ist allgemein zu schließen, dass heterogene Katalysatoren umfassend MgO zur Umesterung im Zusammenhang mit der Herstellung von Fettsäurealkylestern zur Verbrennung in Dieselmotoren nicht geeignet sind, da diese sicher zu einem erhöhten Anteil an Erdalkalimetallen in den Kraftstoffen führen würden. Dieser Anteil müsste entweder aufwendig abgetrennt werden,

was wirtschaftlich unvorteilhaft wäre, oder die Fettsäuremethylester sind zur Verbrennung in Dieselmotoren nicht zu verwenden.

In der WO 1998/56747 werden Katalysatoren zur heterogen katalytischen Umesterung von Glyceriden offenbart, die dadurch gekennzeichnet werden, dass sie Oxide von Erdalkalimetallen umfassen. Es wird weiter offenbart, dass die Katalysatoren bevorzugt gemischte Hydroxide eines
5 zweiwertigen Metalls und eines dreiwertigen Metalls umfassen, die bei Temperaturen über 200°C calciniert werden, um den gewünschten Katalysator zur Umesterung zu erhalten. Besonders bevorzugt sind Katalysatoren umfassend Magnesiumoxid (MgO). Mit den so erhaltenen Katalysatoren können Selektivitäten bezogen auf den erwünschten Ester von mehr als 85 % und
10 Umsätze von 100 % erzielt werden.

Es wird nicht offenbart, inwiefern die Katalysatoren resistent gegen eine Bildung von Seifen, oder ein Auflösen sind oder gemacht werden. Die Katalysatoren umfassen aber Magnesiumoxid, so dass ein „Leaching“ nicht auszuschließen ist und damit der Katalysator für die Herstellung von Fettsäurealkylestern zur Verbrennung in Dieselmotoren als nicht tauglich erscheint.

15 Die US 5,908,946 offenbart Katalysatoren und ein Verfahren zur Herstellung von Fettsäuremonoestern durch Umesterung von Ölen unter Verwendung der Katalysatoren. Die Katalysatoren sind Zinkoxide, Aluminiumoxide, oder Zinkaluminat der Formel $\text{ZnAl}_2\text{O}_4 \cdot x \text{ZnO} \cdot y \text{Al}_2\text{O}_3$. Es wird offenbart, dass die Katalysatoren durch Aluminiumoxid eine Stabilisierung der Zinkoxidphase erfahren, die ansonsten die Eigenschaft der oben beschriebenen Seifenbildung
20 aufweisen würden.

Es wird allerdings nicht offenbart, dass dies ausreichen kann, um ein „Leaching“ des ZnO, dass sich offenbar analog zu MgO verhält, soweit zu verhindern, dass bei analoger Anwendung der DIN EN 14214 auf Zink eine Zulassung des Reaktionsproduktes als Fettsäurealkylester zur Verbrennung in Dieselmotoren möglich wäre. Damit ist es zweifelhaft, ob die offenbarten
25 Katalysatoren vorteilhaft hierfür verwendet werden können. Dies gilt auch unabhängig von der DIN EN 14214, die sich gegenwärtig nicht auf Zink erstreckt, denn Reste von Zink könnten zu Ablagerungen in Verbrennungskraftmaschinen führen, die das dort verbrannte Reaktionsprodukt gegenüber reineren Produkten unvorteilhaft erscheinen lassen.

Eine besondere Ausführungsform eines Verfahrens zur Herstellung von Fettsäurealkylestern zur
30 Verbrennung in Dieselmotoren unter Verwendung der in US 5,908,946 offenbarten Katalysatoren wird in der WO 2006/127839 offenbart. Weiter ist gefunden worden, dass in der WO 1998/56747 offenbarte Katalysatoren zum „Leaching“ neigen. Weiter gilt auch in der WO 2006/127839 für das Reaktionsprodukt der gleiche Nachteil, der auf dem verwendeten Katalysator beruht, dass es

gegenüber reineren Produkten nachteilig ist, weil ein Anteil des Katalysators im Reaktionsprodukt wieder gefunden werden kann.

Die WO 2006/050925 nimmt Bezug auf die US 5,908,946 und es werden Katalysatoren zur Herstellung von Fettsäurealkylestern zur Verbrennung in Dieselmotoren aus Ölen und Fetten
5 mittels Umesterung offenbart, die in einer Vorläuferform als Stoffe der Zusammensetzung $[M(II)_1 \cdot xM(III)_x(OH)_2]^{x+}(A^n)_{x/n} \cdot m H_2O$ gekennzeichnet werden. Die offenbarten Katalysatoren werden bezüglich des erzielbaren Umsatzes als besser als jene der US 5,908,946 offenbart. M(II) umfasst hierbei alle Kationen divalenter Metalle und M(III) alle Kationen trivalenter Metalle. Die Variable x bezeichnet die Atomanteil von M(II) an der Summe der Atome M(II) und M(III). Stoffe dieser
10 Formel werden allgemein als Hydrotalcit-artige Stoffe offenbart, wenn M(II) Magnesium, M(III) Aluminium ist und x einen Wert kleiner 0,5 besitzt. Die Vorläuferstoffe führen nach Calcinieren bei 300°C bis 700°C zu den offenbarten Katalysatoren. Es wird weiter offenbart, dass mittels der offenbarten Katalysatoren Umsätze von bis zu 92 % erzielt werden. Dies gelte auch in Gegenwart von 10.000 ppm Wasser.

15 Es wird nicht offenbart, inwiefern die Katalysatoren resistent gegen eine Bildung von Seifen, oder ein Auflösen sind oder gemacht werden. Die Katalysatoren umfassen aber Magnesiumoxid, so dass ein „Leaching“ nicht auszuschließen ist und damit der Katalysator für die Herstellung von Fettsäurealkylester zur Verbrennung in Dieselmotoren als nicht tauglich erscheint.

In WO 2006/088254 werden fünf verschiedenen Katalysatortypen offenbart, die zur Umesterung im
20 Zusammenhang mit der Herstellung von Fettsäurealkylestern zur Verbrennung in Dieselmotoren verwendet werden können. Es wird offenbart, dass die Katalysatortypen besonders vorteilhaft seien, weil sie kein oder nur ein sehr vermindertes „Leaching“ aufweisen. Katalysatoren des Typs (I) umfassen hier Metalloxide mit einer Ilmenit und/oder Slyrankit-Struktur, wobei diese speziell mindestens zwei Metalle A und B umfassen, von denen eines bevorzugt Titan sei und das andere
25 ein Metall ausgewählt aus den Gruppen 7, 8, 9, 10 und 12 des Periodensystems. Katalysatoren des Typs (II) umfassen hierbei Oxide enthaltend ein Metall der Gruppe 12 und ein Metall der Gruppe 4. Katalysatoren des Typs (III) umfassen hierbei Mischoxide enthaltend ein Metall der Gruppe 12 und ein tetravalentes Übergangsmetall. Für Katalysatoren des Typs (II) und (III) wird offenbart, dass bevorzugt ein Verhältnis des Metalls der Gruppe 12 zu jenem der vierten Gruppe oder dem
30 tetravalenten Übergangsmetall von 0.05 bis 10 vorliegt. Wenn das Verhältnis oberhalb von 10 liegt, wird offenbart, dass „Leaching“ im verstärkten Maße auftreten würde. Im Zusammenhang mit Katalysatoren des Typs (I) bis (III) wird eine Verwendbarkeit von Lanthanoiden nicht offenbart.

Katalysatoren des Typs (IV) umfassen Metalloxide enthaltend Zirkonium und mindestens ein Metall der Gruppen 4, 5 und 8. Es wird weiter offenbart, dass auch andere Mischmetalloxide in Katalysatoren des Typs (IV) enthalten sein können. Unter diesen kann auch ein Lanthan-Vanadium-Mischoxid sein. Eine stabilisierende Wirkung gegen „Leaching“ wird in diesem
5 Zusammenhang nicht offenbart.

Katalysatoren des Typs (IV) zeigen in der Offenbarung der WO 2006/088254 zwar nur ein geringes oder kein „Leaching“ (vgl. Beispiel 9, 10, 13, 14, 15, 16), dafür sind die erzielten Ausbeuten der Fettsäuremonoester im Vergleich zu den anderen offenbarten Typen deutlich geringer. Die Katalysatoren der anderen Typen weisen höhere Ausbeuten, aber zugleich
10 Restgehalte an Metallen im Produkt oberhalb von 5 mg/kg auf, so dass diese aus den oben bereits dargelegten Gründen unvorteilhaft sind.

In der US 2003/0195367 wird die Möglichkeit der heterogenen Umesterung einer Fettsubstanz mit einem Alkohol aus der Liste bestehend aus Sterolen, Stanolen, 4-methylsterolen und deren hydrierten Homologen, sowie Triterpenalkoholen und deren hydrierte Homologe offenbart. Die
15 offenbarte Neuerung bezieht sich auf Verfahren im Zusammenhang mit pharmazeutischen Erzeugnissen, oder Nahrungsmitteln und ist explizit auf die vorgestellten besonderen Alkohole beschränkt. Die für das Verfahren als geeignet offenbarten Katalysatoren sind Oxide der Lanthanide oder Mischungen von Oxiden der Lanthanide. Als bevorzugter Katalysator wird ein Lanthanoxid (La_2O_3)-Katalysator offenbart.

20 Es wird nicht offenbart, ob der verwendete Katalysator ein „Leaching“ aufweist, bzw. besonders vorteilhaft durch nicht vorhandenes „Leaching“ ist. Weiter werden keine Mischoxide umfassend Lanthan offenbart.

In der WO 2007/025360 werden Katalysatoren und Verfahren zur Umesterung von Fetten und Ölen mit Methanol oder Ethanol zu Fettsäurealkylestern zur Verbrennung in Dieselmotoren
25 offenbart. Die offenbarten Katalysatoren können a) Hydrotalcite, bestehend aus Magnesium/Aluminium-Mischoxiden mit einem Verhältnis von Magnesium zu Aluminium zwischen 0,2 und 700 sein. Diese können mit Aluminiumoxid vermischt sein, das wiederum Additive in einer Menge von 5 bis 90% umfassen kann unter denen Magnesiumoxid (MgO) und Lanthanoxid (La_2O_3) sein kann. Der Anteil des Aluminiumoxids kann von 15 bis 99 % betragen.
30 Alternativ können die Katalysatoren b) aus Aluminiumoxid bestehen, dass mit Alkali- oder Erdalkalimetallen, sowie Lanthanoxid (La_2O_3) dotiert sein kann. Dotiert kann nach der Offenbarung der WO 2007/025360 einen Anteil von 3 % bis 70 % umfassen. Die jeweiligen Katalysatoren des Typs a) werden durch Kalzinieren der Mischungen bei 250°C bis 900°C

gewonnen, die Katalysatoren des Typs b) werden durch Kalzinieren der Mischungen bei 200°C bis 900°C gewonnen.

Es wird nicht offenbart ob und in welcher Weise die Katalysatoren eine Stabilität gegenüber „Leaching“ aufweisen. Weiter wird kein Vorhandensein von Mischoxiden offenbart, sondern nur das Mischen / dotieren von Oxiden. Insbesondere geht aus den Ausführungsbeispielen nicht hervor ob und in welcher Weise „dotierte Hydrotalcite“ mit weiteren Stoffen dotiert worden sind.

In der CN 1 966 142 werden Katalysatoren zur Umesterung für die Herstellung von Fettsäurealkylestern zur Verbrennung in Dieselmotoren offenbart, die aus Lanthanoxid (La_2O_3) oder einem Mischmetalloxid der Formel $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MO}_x$ bestehen können. Das Metall M kann hierbei Zink (Zn), Magnesium (Mg), Zirkonium (Zr) oder Calcium (Ca) sein. Der Anteil des Lanthanoxid am Katalysator soll 40-99 Gew.-% umfassen und der Anteil des Oxides des anderen Metalls M am gegebenenfalls verwendbaren Mischmetalloxidkatalysator soll zwischen 1 und 60 Gew.-% betragen. Der resultierende Katalysator wird durch Kalzinieren bei 450°C bis 800°C gewonnen. Die erzielten Ausbeuten betragen zwischen 97,9 % und 98,6 % bei einer Reaktionszeit von zehn Stunden und einer Temperatur von 65°C. Dies entspricht einer Aktivität von 2,3 g Fettsäurealkylester pro Gramm Katalysator und pro Stunde. Es wird weiter offenbart, dass die Katalysatoren leicht zu regenerieren seien, indem sie noch einmal kalziniert werden.

Es werden keine Mischmetalloxide umfassend mehr als ein weiteres Metall neben Lanthan offenbart. Weiter wird nicht offenbart, ob und in welcher Weise sich die Katalysatoren hinsichtlich einer Stabilität gegenüber „Leaching“ auszeichnen.

Die Offenbarung bezüglich der einfachen Möglichkeit der Regenerierung legt nahe, dass dies notwendig ist, was wirtschaftlich nachteilig ist und unter anderem auf einen Verlust der Aktivität z.B. durch „Leaching“ zurückschließen lassen könnte.

Zusammenfassend besteht also die Aufgabe einen Katalysator für die heterogene Umesterung von Fetten und/oder Ölen mit niederen Alkoholen zu Fettsäurealkylestern zur Verbrennung in Dieselmotoren bereitzustellen, der die hohen Aktivitäten der bekannten Katalysatoren besitzt, ohne dass dieser sich bei den Reaktionsbedingungen auflöst oder selber mit dem Reaktionsgemisch Reaktionsprodukte bildet, die im Reaktionsprodukt wiedergefunden werden („Leaching“). Insbesondere sollen durch den Katalysator im Reaktionsprodukt die Grenzwerte der DIN EN 14214 für alle Metalle des Katalysators eingehalten werden können, um Ablagerungen in den Verbrennungskraftmaschinen ausschließen zu können.

Es wurde überraschend gefunden, dass ein Katalysator zur Umesterung von Fetten und/oder Ölen mit niederen Alkoholen zu Fettsäurealkylestern zur Verbrennung in Dieselmotoren, der Lanthanoxid (La_2O_3) und Aluminiumoxid (Al_2O_3) und gegebenenfalls Magnesiumoxid (MgO) enthält und der **dadurch gekennzeichnet** ist, dass die Summe der Massenanteile an Lanthanoxid und Magnesiumoxid zwischen 2 und 20% liegt.

Fette und Öle bezeichnen im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung Ester von höheren, gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren mit Glycerin und deren Gemische mit den entsprechenden höheren, gesättigten und/oder ungesättigten freien Fettsäuren.

Bevorzugt sind Triglyceride der höheren, gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren, sowie Öle und Fette pflanzlichen oder tierischen Ursprungs. Besonders bevorzugt wird Rapsöl, Sojaöl, Palmöl oder Jatrophaöl.

Niedere Alkohole sind ein- oder mehrwertige Alkohole, enthaltend ein bis fünf Kohlenstoffatome. Einwertig bezeichnet das Vorhandensein von genau einer Hydroxylgruppe als Bestandteil des Alkohols. Mehrwertig bezeichnet demzufolge das Vorhandensein von mehr als einer Hydroxylgruppe als Bestandteil des Alkohols. Bevorzugt sind niedere einwertige Alkohole. Besonders bevorzugt sind einwertige Alkohole enthaltend maximal drei Kohlenstoffatome. Insbesondere bevorzugt ist der niedere Alkohol Methanol.

Fettsäurealkylester zur Verbrennung in Dieselmotoren bezeichnet im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung alle Stoffe, die z.B. gemäß DIN EN 14214 für die Verbrennung in Verbrennungskraftmaschinen zugelassen sind. Bevorzugt alle Stoffe gemäß DIN EN 14214, die einen Gehalt an Metallen kleiner als 5 mg/kg aufweisen.

Die Summen der Massenanteile an Lanthanoxid und Magnesiumoxid am erfindungsgemäßen Katalysator bezeichnen im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung Massenanteile von La_2O_3 und MgO an der Gesamtkatalysatormasse errechnet aus der Masse Lanthan und Magnesium im erfindungsgemäßen Katalysator. Die Massenanteile an Lanthanoxid und Magnesiumoxid sollen daher nicht als Beschränkung hinsichtlich des tatsächlichen Vorliegens der reinen Oxidphasen verstanden werden. Dies gilt im Folgenden auch für Angaben bezogen auf andere Bestandteile des erfindungsgemäßen Katalysators, wie etwa Aluminium als Aluminiumoxid (Al_2O_3).

Bevorzugt liegt die Summe der Massenanteile an Lanthanoxid und Magnesiumoxid zwischen 5 und 20 %. Besonders bevorzugt zwischen 8 und 15 %.

Der erfindungsgemäße Katalysator kann auch nur Lanthanoxid und Aluminiumoxid enthalten. Bevorzugt enthält der Katalysator aber Lanthanoxid, Magnesiumoxid und Aluminiumoxid.

Das Vorhandensein von allen drei Oxiden ist besonders vorteilhaft, da Aluminiumoxid als Träger mit gegenüber den anderen beiden Oxiden geringen basischen Eigenschaften dienen kann und mit beiden anderen Oxiden stabile Mischphasen bilden kann.

- 5 Besonders bevorzugt enthält der erfindungsgemäße Katalysator zwischen 5 und 15 Gew.-% an Lanthanoxid und zwischen 1 und 10 Gew.-% Magnesiumoxid, so dass in Summe aber nicht mehr als 20 Gew.-% der beiden Oxide vorhanden sind.

Ganz besonders bevorzugt enthält der Katalysator zwischen 8 und 12 Gew.-% Lanthanoxid und weniger Magnesiumoxid, als Lanthanoxid.

- 10 Solche Katalysatoren sind besonders vorteilhaft, da das Lanthanoxid mit Aluminiumoxid stabile Mischphasen bildet und auch das Magnesium- mit dem Aluminiumoxid stabile Mischphasen bilden kann, die zwar verglichen mit der Mischphase des Lanthanoxid mit dem Aluminiumoxid nicht so stabil gegenüber „Leaching“ ist, wie die zuvor genannte, aber durch die Lanthanoxid und Aluminiumoxid-Mischphase mit stabilisiert wird.

- 15 In einer bevorzugten Weiterentwicklung des erfindungsgemäßen Katalysators liegt daher Lanthan- und Aluminiumoxid zumindest teilweise in einer Perovskit-Mischphase vor und gegebenenfalls Magnesium- und Aluminiumoxid zumindest teilweise in einer Spinell-Mischphase vor. Besonders bevorzugt liegt Lanthan- und Aluminiumoxid zumindest teilweise in einer Perovskit-Mischphase vor und Magnesium- und Aluminiumoxid zumindest teilweise in einer Spinell-Mischphase.

- 20 Der Nachweis von solchen Mischphasen, oder den verschiedenen, reinen oxidischen Phasen erfolgt nach dem Fachmann allgemein bekannten Methoden, wie z.B. Röntgenbeugungsspektroskopie (XRD).

In einer ebenfalls bevorzugten Weiterentwicklung des erfindungsgemäßen Katalysators liegt das Aluminiumoxid zumindest teilweise als δ -Al₂O₃ vor und der Massenanteil von Magnesiumoxid beträgt 0%.

- 25 Diese Weiterentwicklungen sind besonders vorteilhaft, weil überraschend gefunden wurde, dass das Vorhandensein von Mischphasen und/oder δ -Al₂O₃ den erfindungsgemäßen Katalysator insbesondere gegen ein „Leaching“ stabilisiert und gleichzeitig eine hohe Aktivität des Katalysators für die heterogen, katalytische Umesterung von Fetten und/oder Ölen mit niederen Alkoholen zu Fettsäurealkylestern zur Verbrennung in Dieselmotoren ermöglicht.

In einer ebenfalls bevorzugten Weiterentwicklung des erfindungsgemäßen Katalysators, wird dieser gekennzeichnet durch einen Anteil von mindestens 80 % Mesoporen. Bevorzugt sind Katalysatoren mit einem Anteil von Mesoporen von mindestens 90 %.

Mesoporen bezeichnen im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung Poren eines
5 Durchmessers von 2 nm bis 50 nm.

Der Anteil an Mesoporen kann nach dem Fachmann allgemein bekannten Verfahren, wie etwa der Quecksilber- Porosimtrie in einfacher Weise ermittelt werden.

Ein solcher Anteil von Mesoporen ist besonders vorteilhaft, weil hierdurch ein Optimum an spezifischer Oberfläche des Katalysators im Vergleich zur einfachen Penetrierbarkeit des
10 Porenvolumens erzielt werden kann.

Sind nur wenig Mesoporen, aber viele Mikroporen vorhanden, so hat der Katalysator zwar eine hohe spezifische Oberfläche, die Porenkanäle sind aber so klein, dass die Reaktanden die aktiven Zentren des Katalysators langsamer erreichen, was einen schnellen Umsatz in Gegenwart des Katalysators negativ beeinflusst.

15 Sind wenig Mesoporen, aber viele Makroporen vorhanden, so können die Reaktanden den Katalysator zwar leicht penetrieren und somit die aktiven Zentren des Katalysators schnell erreichen, aber die spezifische Oberfläche des Katalysators ist geringer, so dass weniger aktive Zentren zur Verfügung stehen. Dies resultiert in der Notwendigkeit der Verwendung von mehr Katalysatormaterial, was wirtschaftlich nachteilig ist.

20 Die erfindungsgemäßen Katalysatoren, sowie ihre bevorzugten Ausführungsformen und Weiterentwicklungen sind insbesondere deshalb besonders vorteilhaft, weil sie eine Aktivität, berechnet aus Umsatz von Fetten und Ölen pro Zeit und pro Masse an Katalysator von mehr als $0,2 \text{ kg/kg}_{\text{Katalysator}} \cdot \text{h}$, in bevorzugten Ausführungsformen und Weiterentwicklungen von 2 bis $12 \text{ kg/kg}_{\text{Katalysator}} \cdot \text{h}$ ermöglichen.

25 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators, das **dadurch gekennzeichnet** ist, dass es mindestens die Schritte

a) Lösen eines Lanthansalzes in Wasser, erhaltend eine Lösung A,

b) Gegebenenfalls Vermengen von Lösung A mit Magnesiumoxid, erhaltend eine Mischung A,

30 c) Bereitstellen einer Säurelösung B,

- d) Vermengen von Lösung A oder Mischung A mit Säurelösung B und Aluminiumoxid, erhaltend eine Mischung B,
 - e) Abtrennen des Feststoffes aus Mischung B,
 - f) Trocknen des Feststoffes,
- 5 g) Aufheizen und nachfolgendes Kalzinieren des Feststoffes bei über 900°C

umfasst.

Die verwendeten Lanthansalze sind üblicherweise wasserlösliche Salze des Lanthans, wie z.B. Lanthanhalogenide oder Lanthannitrat. Bevorzugt ist Lanthannitrat.

- Die im Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte Lösung A enthält bevorzugt
- 10 einen Überschuss an Lanthansalz, so dass mehr Lanthan dissoziiert in der Lösung A vorliegt, als nachher im hergestellten, erfindungsgemäßen Katalysator in Form von Lanthanoxid wiedergefunden wird.

- Die Verwendung eines Überschusses an Lanthan ist vorteilhaft, weil hierdurch eine gleichmäßigere und schnellere Belegung des Aluminiumoxids und gegebenenfalls
- 15 Magnesiumoxids mit Lanthan erzielt werden kann, so dass die bevorzugt im erfindungsgemäßen Katalysator vorhandenen Mischphasen besser gebildet werden können.

Bevorzugt wird nach Schritt a) ein Vermengen gemäß Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens durchgeführt.

- Das Vermengen gemäß Schritt b) ist besonders vorteilhaft, weil hierdurch Magnesiumoxid im
- 20 erfindungsgemäßen Katalysator vorhanden ist, dass mit dem Aluminiumoxid Mischphasen bilden kann, die katalytisch für die heterogene Umesterung von Fetten und/oder Ölen mit niederen Alkoholen zu Fettsäurealkylestern zur Verbrennung in Dieselmotoren sehr aktiv sind. Gleichzeitig stabilisiert das Lanthan diese Mischphasen gegen Leaching.

- Die Säurelösung B ist üblicherweise eine Säurelösung einer Säure in Wasser. Bevorzugt sind
- 25 Säurelösungen von Säuren mit einem pKs-Wert von kleiner als 4 in Wasser. Besonders bevorzugt sind Säurelösungen von Säuren mit einem pKs-Wert von kleiner als 0 in Wasser. Ganz besonders bevorzugt sind Säurelösungen von Salpetersäure mit einem Anteil von 5 bis 10 Gew.-% Salpetersäure in Wasser.

Solche Säurelösungen B sind besonders vorteilhaft, weil sie besonders gut dazu geeignet sind das gegebenenfalls vorhandene Magnesiumoxid zumindest teilweise aufzulösen.

Säurelösung B kann mit Lösung A oder Mischung A sowie Aluminiumoxid gemäß Schritt d) des erfindungsgemäßen Verfahrens vermengt werden. Bevorzugt wird Säurelösung B mit Mischung A
5 und Aluminiumoxid vermengt.

Besonders bevorzugt wird hierbei soviel Aluminiumoxid eingesetzt, dass ein Molmassenverhältnis von Lanthan zu Aluminium von mindestens 0,01 in der Mischung B eingestellt ist. Bevorzugt beträgt das Molmassenverhältnis La/Al mindestens 0,02, Besonders bevorzugt 0,04 bis 0,05.

Diese Molmassenverhältnisse sind besonders vorteilhaft, weil hierdurch die Bildung einer
10 Mischphase aus Lanthan und Aluminiumoxid begünstigt wird. Insbesondere wird die Bildung einer Perovskitphase begünstigt, die stabilisierende Wirkung gegen Leaching hat.

Das Abtrennen gemäß Schritt e) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann durch Filtrieren, Zentrifugieren, oder andere dem Fachmann allgemein bekannte Verfahren zur Fest-Flüssig-Trennung erfolgen. Bevorzugt wird das Abtrennen durch Filtrieren durchgeführt.

15 Besonders bevorzugt wird ein Filtrieren durchgeführt, wobei die Mischung B auf ein Filterpapier oder einen Keramikfilter aufgebracht und bei einem Unterdruck von mindestens 990 hPa gegenüber dem Umgebungsdruck (1013 hPa) auf der Permeatseite solange filtriert wird, bis keine Flüssigkeit mehr von Filtratseite auf die Permeatseite übertritt.

Das Abtrennen durch Filtrieren ist besonders vorteilhaft, weil hierdurch auf einfache und
20 schonende Weise bereits eine große Menge an Flüssigkeit aus der Mischung B entfernt werden kann. Diese muss dann nicht mehr im nachfolgenden Schritt f) durch Trocknen entfernt werden, was energetisch vorteilhaft ist.

Das Trocknen gemäß Schritt f) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann thermisch und/oder durch Anlegen eines Unterdrucks geschehen. Bevorzugt ist ein rein thermisches Trocknen. Besonders
25 bevorzugt ist ein thermisches Trocknen bei Temperaturen von 50°C bis 150°C, insbesondere bevorzugt bei Temperaturen von etwa 100°C.

Das rein thermische Trocknen wird üblicherweise für einen Zeitraum von 2 bis 12 Stunden bei den oben genannten Temperaturen in Gegenwart von Umgebungsluft durchgeführt. Bevorzugt wird das rein thermische Trocknen für 3 bis 6 Stunden durchgeführt. Besonders bevorzugt wird das rein
30 thermische Trocknen für etwa vier Stunden durchgeführt.

In einer bevorzugten Weiterentwicklung des Schritt f) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Trocknen zweimal durchgeführt, wobei das erste Trocknen wie oben beschrieben durchgeführt wird und ein zweites Trocknen bei Umgebungsdruck (1013 hPa) nachgeschaltet wird.

Das zweite Trocknen wird üblicherweise bei Temperaturen oberhalb von 100°C ausgeführt.

- 5 Bevorzugt wird das zweite Trocknen bei Temperaturen von 120°C bis 180°C ausgeführt, besonders bevorzugt bei etwa 150°C.

Üblicherweise wird das zweite Trocknen für einen Zeitraum ausgeführt, der geringer ist, als der des ersten Trocknens. Bevorzugt wird das zweite Trocknen für einen Zeitraum von etwa drei Stunden ausgeführt.

- 10 Das zweite Trocknen ist vorteilhaft, weil hierdurch sichergestellt werden kann, dass bei Temperaturen oberhalb von 100°C unter Umgebungsdruck (1013 hPa) das restliche Wasser aus der Mischung B, das noch im Feststoff vorliegen kann verdampft wird. Damit ist für den nachfolgenden Schritt g) sichergestellt, dass die dort eingetragene Wärme für das Kalzinieren und die damit verbundenen Phasenübergänge verwendet wird. Dies wiederum ermöglicht eine
15 genauere Steuerung der Eigenschaften des erfindungsgemäßen Katalysators.

Das Aufheizen und Kalzinieren des Feststoffes gemäß Schritt g) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird üblicherweise so ausgeführt, dass zunächst ausgehend von der Temperatur des Feststoffes aus Schritt f) mit einer definierten Temperaturrampe der Feststoff auf eine Endtemperatur aufgeheizt wird.

- 20 Definierte Temperaturrampe bezeichnet im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung eine eingestellte Änderung der Temperatur pro Zeiteinheit von einer Starttemperatur auf die Endtemperatur. Üblicherweise verwendete Temperaturrampen betragen zwischen 2°C/min und 10°C/min. Bevorzugte Temperaturrampen betragen zwischen 5°C/min und 8°C/min.

- Niedrigere Temperaturrampen sind weniger vorteilhaft, weil hierdurch das Verfahren zur
25 Herstellung sehr lange dauert und damit gegebenenfalls unwirtschaftlich wird. Die untere Grenze stellt aber keine Limitierung des erfindungsgemäßen Verfahrens dar, da auch bei kleineren Temperaturrampen der erfindungsgemäße Katalysator mit den gewünschten Eigenschaften erhalten wird. Höhere Temperaturrampen sind unvorteilhaft, weil hierdurch Phasenbildungs-/Umwandlungsprozesse nicht vollständig oder fehlerhaft durchlaufen werden. Dies hat wiederum
30 negative Auswirkungen auf die Aktivität des resultierenden Katalysators.

Die Temperaturrampe endet üblicherweise bei einer Endtemperatur, die kleiner ist, als die spätere Kalziniertemperatur. Bevorzugt beträgt die Endtemperatur zwischen 500°C und 900°C, besonders

bevorzugt beträgt die Endtemperatur zwischen 600°C und 800°C. Die Endtemperatur wird üblicherweise für einen Zeitraum von ein bis vier Stunden gehalten, bevorzugt für einen Zeitraum von zwei bis drei Stunden.

- Das Halten der Endtemperatur des Aufheizens ist vorteilhaft, weil hierdurch sichergestellt werden kann, dass gegebenenfalls unvollständige Umlagerungs-/ Phasenbildungsvorgänge abgeschlossen werden können.

Das Kalzinieren erfolgt üblicherweise bei Temperaturen oberhalb von 900°C, bevorzugt bei Temperaturen von etwa 1000°C. Üblicherweise wird ein Kalzinieren für einen Zeitraum von zwei bis 6 Stunden ausgeführt, bevorzugt für etwa vier Stunden.

- 10 Das Kalzinieren des Feststoffes bei Temperaturen oberhalb von 900°C, bevorzugt bei etwa 1000°C ist besonders vorteilhaft, weil hierdurch der Feststoff weiteren Phasenbildungs-/Umwandlungsprozesse unterworfen wird, bei denen die bevorzugten Perovskit und/oder Spinell-Phasen des erfindungsgemäßen Katalysators gebildet werden, die den Katalysator besonders gegen Leaching stabilisieren.
- 15 Weiter ist das Kalzinieren des Feststoffes bei Temperaturen oberhalb von 900°C, bevorzugt bei etwa 1000°C besonders vorteilhaft, weil hierdurch auch unabhängig von der Bildung der Perovskit und/oder Spinell-Phasen insbesondere das Aluminiumoxid auch zumindest teilweise zu δ -Al₂O₃ umgewandelt werden kann. Dies ist ebenfalls besonders stabil gegen Leaching.

- Der mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte Katalysator kann für die Katalyse von Umesterungs- und/oder Veresterungsreaktionen verwendet werden. Bevorzugt findet der erfindungsgemäße Katalysator Anwendung bei der heterogen katalysierten Umesterung von Fetten und Ölen mit niederen Alkoholen zu Fettsäurealkylestern zur Verbrennung in Dieselmotoren. Besonders bevorzugt finden die hier offenbarten Katalysatoren Verwendung bei der Umesterung gemäß dem Schritt c) im Verfahren, wie es in der deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 10 2007 061872.9 beschrieben ist.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen näher erläutert, ohne sie jedoch hierauf zu beschränken.

- Teile der Erfindung werden durch Abbildungen näher erläutert, ohne die Erfindung hierdurch hierauf zu beschränken. Es zeigt Fig. 1 eine Messung der kumulativen Porengrößenverteilung gemäß der Beispiele 1 und 3, wobei die Gerade A die Porengröße von 50 nm bezeichnet, unterhalb jener die Poren als Mesoporen bis zu einer Größe von 2 nm bezeichnet werden. Die Kurve 1 zeigt

den gemessenen Verlauf des Katalysators gemäß Beispiel 1. Die Kurve 3 den gemessenen Verlauf gemäß Beispiel 3.

Beispiele:**Beispiel 1: Herstellung eines Katalysators mit Lanthanoxid und Magnesiumoxid**

174,9 g Lanthannitrat-Hexahydrat wurden in 60 g destilliertem Wasser gelöst und 31,2 g Magnesiumoxid zugegeben. Die resultierende Mischung wurde für 30 min bei Raumtemperatur
5 (23°C) gerührt.

24 g Salpetersäure (65 Gew.-% in Wasser) wurden in 216 g destilliertem Wasser gelöst. Diese Säurelösung wurde mit der zuvor hergestellten Mischung und 224 g trockenem Aluminiumoxid vereinigt. Die resultierende Mischung wurde für 75 min bei Raumtemperatur (23°C) gerührt.

Danach wurde der Feststoff durch Filtrieren über einen Papierfilter abgetrennt. Der resultierende,
10 feuchte Feststoff wurde bei 100°C für 4h an Umgebungsluft getrocknet.

Nachfolgend wurde für 3 h bei 150°C getrocknet. Anschließend wurde der Feststoff auf 700°C mit einer Temperaturrampe von 7°C/min. aufgeheizt. Die Endtemperatur von 700°C wurde für 2 h gehalten. Abschließend wurde der Feststoff für 4 h bei 1000 °C kalziniert.

Der erhaltene Katalysator wurde mittels Mikrowellenaufschluss (DIN EN 14084) in eine lösliche
15 Form überführt. Die Gehaltsbestimmung erfolgte mittels ICP-OES mit einem Gerät von Perkin Elmer (Optima 3300 XL) analog der DIN EN ISO 11885 und ergab die Zusammensetzung gemäß Tabelle 1.

Tabelle 1: Gehalt an Elementen des Katalysators analog zu DIN EN ISO 11885

Stoff	Mol-%	Gew.-%
Al	30,8	39
La	1,3	8,2
Mg	4,4	5
O	63,5	47,8
Σ	100	100

Aus den erhaltenen Anteilen ergeben sich die theoretischen Anteile der korrespondierenden Oxide
20 gemäß Tabelle 2:

Tabelle 2: theoretische Anteile der korrespondierenden Oxide

Stoff	Gew.-%
Al ₂ O ₃	80,4
La ₂ O ₃	10,5
MgO	9,1
Σ	100

Das Pulver wurde mittels Pulver-Röntgenbeugungsspektroskopie (p-XRD) charakterisiert. Hierbei wurde ein Theta-Theta-Reflexionsdiffraktometer Siemens D 5000 eingesetzt. Die Messparameter gemäß Tabelle 3 wurden verwendet.

Tabelle 3: Messparameter des Theta-Theta-Reflexionsdiffraktometer Siemens D 5000

Messparameter	Wert
Strahlungsquelle	Kupfer, K-alpha
Wellenlänge	1,5406 Å
Messbereich (in 2 Θ)	2-80°

- 5 Es wurde festgestellt, dass das analysierte Pulver aus den Phasen gemäß Tabelle 4 bestand:

Tabelle 4: Bestandteile des Katalysators gemäß Beispiel 1

Phasenname	Formel	Nummer*
Aluminiumoxid	Al_2O_3	00-001-1303
Crawfordit (Spinell)	$\text{Mg}_{0,36}\text{Al}_{2,44}\text{O}_4$	01-077-0729
Magnesiumoxid (Periklas)	MgO	00-045-0946
Lanthan-Aluminiumoxid (Perovskit)	LaAlO_3	01-070-6996
Lanthanoxid	La_2O_3	01-074-2430

*: gemäß Nomenklatur des „International Centre for Diffraction Data“

Das gemäß der Nomenklatur des „International Centre for Diffraction Data“ mit 00-001-1303 bezeichnete Aluminiumoxid ist $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

- 10 Das erhaltene Katalysatorpulver wurde des Weiteren zur Bestimmung seines Anteils an Mesoporen mittels Quecksilberporosimetrie untersucht. Hierfür wurden 0,3287 g des erhaltenen Katalysatorpulvers in ein Quecksilberporosimeter (Typ: Kombination des Pascal 140/440 Porosimeter; Fa.: Thermo Electron Corp.) eingefüllt und von 140 mbar bis 4000 bar in einer Intrusions- mit anschließender Extrusionsmessung von Quecksilber in die Porenvolumina
- 15 untersucht. Das Ergebnis der Intrusionsmessung ist in Fig. 1 als durchgezogene schwarze Linie 1 dargestellt. Man erkennt, dass in der aufgetragenen kumulativen Darstellung des eingedrungenen Quecksilbervolumens pro Gramm Katalysator in Abhängigkeit der Porengröße, die unter Annahme eines Randwinkels von 141° zwischen Katalysator und Quecksilber und unter Annahme zylinderförmiger Poren aus dem gemessenen Druck ermittelt werden kann, die Verteilung bereits
- 20 bei einem Porengrößenwert von etwa 15 nm ihr Plateau erreicht, während bei Größen kleiner gleich 2 nm kein eindringendes Quecksilber gemessen werden kann. Hieraus lässt sich feststellen,

dass der Katalysator beinahe keine Mikroporen besitzt und dass er (unter Verwendung der Grenze gemäß Linie A, 50 nm) einen Anteil von nur etwa 4 % Poren mit einem Durchmesser größer als 50 nm besitzt. Somit besitzt der erfindungsgemäße Katalysator einen Anteil von etwa 96 % Mesoporen.

Beispiel 2: Verwendung des Katalysators gemäß Beispiel 1 zur Umesterung

Ein 1L-Rührkessel wurde mit 400 g Rapsöl-Raffinat, 333 g Methanol sowie 40 g Katalysator gemäß Beispiel 1 befüllt. Der Rührkessel wurde unter Rühren auf 200°C erwärmt. Die Rührgeschwindigkeit betrug 1000 rpm.

- 5 Nach 135 min. bei 200°C betrug der Rapsölmethylester-Anteil an der Ölphase 90,3 Gew.-%. Der Anteil wurde nach der DIN EN 14103 bestimmt. Daraus ergibt sich eine Aktivität von 4 kg/kg_{Katalysator}·h.

- Der Metallgehalt in der Rapsölmethylester-Phase wurde mittels ICP-OES (Perkin Elmer, Optima 3300 XL) gemäß der DIN EN ISO 11885 bestimmt, nachdem die Rapsölmethylester-Phase mittels
- 10 Mikrowellenaufschluss (DIN EN 14084) in eine wasserlösliche Form überführt worden war. Die Konzentrationen aller Katalysatormetalle (La, Al, Mg) in der Rapsölmethylester-Phase waren kleiner 1 ppm.

Es konnte somit gezeigt werden, dass der Katalysator gemäß Beispiel 1 überraschenderweise eine hohe Aktivität und zugleich kein Leaching aufweist.

15 **Beispiel 3: Herstellung eines Katalysator ohne Magnesiumoxid**

Ein Stoff, der unter dem Handelsnamen PURALOX TH 100/150 L4 (Fa. Sasol) vertrieben wird und der nach Angaben des Herstellers aus 96,0 % Al₂O₃ und 4,0 % La₂O₃ besteht, wurde zunächst auf 700°C aufgeheizt (Rampe ca. 7°C/min) und anschließend bei 1000°C kalziniert.

- Das entstandene Pulver des Katalysators wurde analog zu Beispiel 1 mittels Pulver-
- 20 Röntgenbeugungsspektroskopie (p-XRD) charakterisiert. Es wurde unterscheidend zu Beispiel 1 festgestellt, dass das analysierte Pulver des Katalysators die folgende Phase umfasste:

Phasenname	Formel	Nummer*
Aluminiumoxid	Al ₂ O ₃	00-046-1131

*: gemäß Nomenklatur des „International Centre for Diffraction Data“

Das Aluminiumoxid hatte demnach die Kristallstrukturmodifikation des δ -Al₂O₃. Es konnten keine Perovskit-Phasen und/oder Spinell-Phasen nachgewiesen werden.

- 25 Es wurden weiter 0,3139 g des erhaltenen Katalysatorpulvers einer Quecksilberporosimetrie analog zu Bsp. 1 unterzogen. Das Ergebnis der Intrusionsmessung ist in Fig. 1 als gepunktete graue Linie 3 dargestellt. Man erkennt, dass in der aufgetragenen kumulativen Darstellung des eingedrungenen Quecksilbervolumens pro Gramm Katalysator in Abhängigkeit der Porengröße, die unter Annahme eines Randwinkels von 141° zwischen Katalysator und Quecksilber und unter

- Annahme zylinderförmiger Poren aus dem gemessenen Druck ermittelt werden kann, die Verteilung bereits bei einem Porengrößenwert von etwa 30 nm ihr Plateau erreicht, während bei Größen kleiner gleich 2 nm kein eindringendes Quecksilber gemessen werden kann. Hieraus lässt sich feststellen, dass der Katalysator beinahe keine Mikroporen besitzt und dass er (unter
- 5 Verwendung der Grenze gemäß Linie A, 50 nm) einen Anteil von nur etwa 8 % Poren mit einem Durchmesser größer als 50 nm besitzt. Somit besitzt der erfindungsgemäße Katalysator einen Anteil von etwa 92 % Mesoporen.

Beispiel 4: Verwendung des Katalysators gemäß Beispiel 3 zur Umesterung

Der Katalysator gemäß Beispiel 3 wurde analog zu Beispiel 2 zur Umesterung eingesetzt.

- 10 Der Rapsölmethylester-Anteil an der Ölphase betrug ebenfalls 90,3 Gew.-%. Der Metallgehalt (La, Al) in der Rapsölmethylester-Phase war ebenfalls kleiner 1 ppm. Daraus ergibt sich eine Aktivität von $4 \text{ kg/kg}_{\text{Katalysator}} \cdot \text{h}$.

Es konnte somit gezeigt werden, dass der Katalysator gemäß Beispiel 3 überraschenderweise ebenfalls eine hohe Aktivität und zugleich kein Leaching aufweist.

15 Beispiel 5 : Herstellung eines Katalysators mit geringerer Kalziniertemperatur

87,46 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden in 100g destilliertem Wasser gelöst und hierzu 6 g pulverförmiges MgO gegeben. Die Mischung wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde gleichzeitig eine Lösung enthaltend 24g HNO_3 (65 wt%) in 216 g destilliertem Wasser hergestellt. Lösung und Mischung werden zusammen mit 282 g trockenem Al_2O_3 -Pulver vermengt und für 75 min. gerührt.

- 20 Der Feststoff wurde durch Filtrieren über einen Papierfilter abgetrennt. Der resultierende, feuchte Feststoff wurde bei 100°C für 4h an Umgebungsluft getrocknet. Es folgte eine weitere Trocknung des Feststoffes bei 150°C für 3 h.

Der Feststoff wurde zunächst mit ca. 7°C/min. auf 700°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 2 h behandelt. Nachfolgend wurde der Feststoff auf 850 °C mit ca. 7°C/min. aufgeheizt. Diese

- 25 Temperatur wurde 4 h gehalten, so dass das Kalzinieren insgesamt für 6 h ausgeführt wurde.

Beispiel 6: Verwendung der Katalysatoren gemäß Beispiel 5 zur Umesterung

Der Katalysator gemäß Beispiel 5 wurden analog zu Beispiel 2 zur Umesterung eingesetzt.

Der Rapsölmethylester-Anteil an der Ölphase betrug nur 82,3 Gew.-%. Der Metallgehalt (La, Mg, Al) in der Rapsölmethylester-Phase war jeweils kleiner als 1 ppm. Daraus ergibt sich eine Aktivität

30 von $3,5 \text{ kg/kg}_{\text{Katalysator}} \cdot \text{h}$.

Es zeigt sich also, dass der nach Beispiel 5 hergestellte Katalysator zwar stabil gegenüber Leaching ist, aber geringere Umsätze unter identischen Prozessbedingungen ergibt.

Patentansprüche:

1. Katalysator zur Umesterung von Fetten und/oder Ölen mit niederen Alkoholen zu Fettsäurealkylestern zur Verbrennung in Dieselmotoren, der Lanthanoxid (La_2O_3) und Aluminiumoxid (Al_2O_3) und gegebenenfalls Magnesiumoxid (MgO) enthält und der
5 **dadurch gekennzeichnet** ist, dass die Summe der Massenanteile an Lanthanoxid und Magnesiumoxid zwischen 2 und 20% liegt.
2. Katalysator nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass er Lanthanoxid, Magnesiumoxid und Aluminiumoxid enthält.
3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Summe der
10 Massenanteile an Lanthanoxid und Magnesiumoxid zwischen 5 und 20 %, bevorzugt zwischen 8 und 15 % liegt.
4. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass er zwischen 5 und 15 Gew.-% an Lanthanoxid und zwischen 1 und 10 Gew.-% Magnesiumoxid umfasst, so dass in Summe aber nicht mehr als 20 Gew.-% der beiden
15 Oxide enthalten sind.
5. Katalysator nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Aluminiumoxid zumindest teilweise als δ - Al_2O_3 vorliegt und der Massenanteil von Magnesiumoxid 0% beträgt.
6. Katalysator nach einem der vorigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass er einen
20 Anteil von mindestens 80 % Mesoporen enthält.
7. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Umesterung von Fetten und/oder Ölen mit niederen Alkoholen zu Fettsäurealkylestern zur Verbrennung in Dieselmotoren, **dadurch gekennzeichnet**, dass es mindestens die Schritte
 - a) Lösen eines Lanthansalzes in Wasser, erhaltend eine Lösung A,
 - 25 b) Gegebenenfalls Vermengen von Lösung A mit Magnesiumoxid, erhaltend eine Mischung A,
 - c) Bereitstellen einer Säurelösung B,
 - d) Vermengen von Lösung A oder Mischung A mit Säurelösung B und Aluminiumoxid, erhaltend eine Mischung B,

- e) Abtrennen des Feststoffes aus Mischung B,
- f) Trocknen des Feststoffes,
- g) Aufheizen und nachfolgendes Kalzinieren des Feststoffes bei über 900°C

umfasst.

- 5 8. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Säurelösung B eine Säurelösung von Säuren mit einem pKs-Wert von kleiner als 4 in Wasser ist.
- 9. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass soviel Aluminiumoxid eingesetzt wird, dass ein Molmassenverhältnis von Lanthan zu Aluminium von mindestens 0,01 in der Mischung B eingestellt ist.
- 10 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Aufheizen des Feststoffes gemäß Schritt g) mit einer Temperaturrampe zwischen 2°C/min und 10°C/min ausgeführt wird.
- 11. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Temperaturrampe bei einer Endtemperatur endet, die kleiner ist, als die nachfolgende Temperatur des Kalzinierens.
- 15 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Kalzinieren bei Temperaturen von etwa 1000°C für einen Zeitraum von zwei bis 6 Stunden ausgeführt wird.
- 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass 20 Magnesiumoxid gemäß Schritt b) mit Lösung A zu Mischung A vermennt wird.
- 14. Verwendung eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 5, oder eines nach einem der Ansprüche 6 bis 12 hergestellten Katalysators zur Katalyse von Umesterungs- und/oder Veresterungsreaktionen.

Abbildungen:

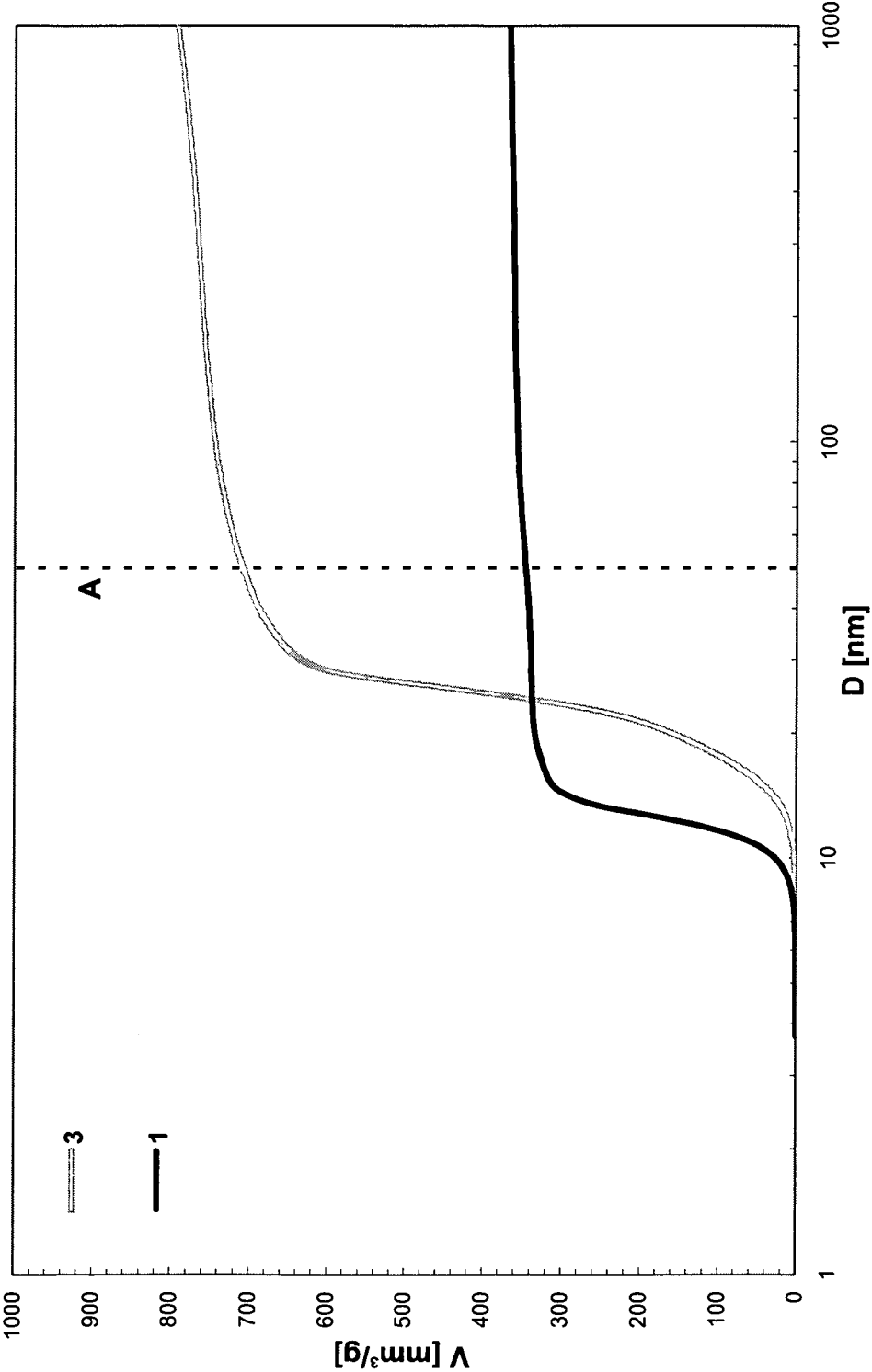


Fig. 1