

Untersuchungen zur Optimierung von Hydrierprozessen zur Herstellung von Fettalkoholen



**Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Bergischen Universität Wuppertal genehmigte Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
-Doktor der Naturwissenschaften-
(Dr. rer. nat.)**

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Anne-Kathrin Thom
aus Langenfeld (Rhld.)
Wuppertal, November 2015

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20160229-152611-2

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20160229-152611-2>]

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Mai 2011 bis August 2014 am Lehrstuhl *Kommunikation und Management Chemischer Prozesse in der Industrie* an der Bergischen Universität Wuppertal unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Hans-Willi Kling durchgeführt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Hans-Willi Kling

2. Gutachter: Prof. Dr. Thorsten Benter

Erklärung

Die hier vorgelegte Dissertation mit dem Titel

„Untersuchungen zur Optimierung von Hydrierversuchen zur Herstellung von Fettalkoholen“

habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die verwendeten Quellen und Hilfsmittel sind vollständig angegeben. Die Dissertation wurde in der vorliegenden oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keinen erfolglosen Promotionsversuch unternommen.

Wuppertal, im November 2015

(Anne-Kathrin Thom)

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. Hans-Willi Kling für die interessante Themenstellung und die Betreuung dieser Arbeit. Zudem möchte ich ihm für die vielen Anregungen, die ständige Diskussionsbereitschaft sowie für das große Vertrauen in mein Handeln danken.

Herrn Professor Dr. Thorsten Benter möchte ich für die freundliche Übernahme des Koreferats danken.

Dem Kooperationspartner danke ich für die finanzielle Unterstützung sowie für die Durchführung der experimentellen Versuchsreihen.

Weiterhin danke ich Frau M.Sc. Stephanie Seidel, Frau M.Sc. Katrin Netzel, Herrn Dr. Andreas Witt und Herrn Dr. Alexander Jablonka für die zahlreichen fachlichen und persönlichen Gespräche, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Allen Kolleginnen und Kollegen der Arbeitskreise „Management Chemischer Prozesse in der Industrie“ und „Analytische Chemie“ sowie den Mitarbeitern des Zentralen Chemikalienlagers und der Werkstatt der Fachgruppe danke ich für die gute Zusammenarbeit und eine schöne Zeit in Wuppertal.

Mein größter Dank gilt meiner Familie für die Rücksichtnahme und die liebevolle Unterstützung, die mir das Studium sowie die Promotion erst ermöglicht haben.

Abschließend danke ich meinem Freund Matthias von ganzem Herzen für sein unendliches Verständnis und die stetige Motivation.

*Das Schönste, was wir erleben können, ist das Geheimnisvolle.
Es ist das Grundgefühl, das an der Wiege von wahrer Kunst
und Wissenschaft steht.*

Albert Einstein

Für meine Mutter

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Theoretischer Teil.....	3
2.1 Nachwachsende Rohstoffe.....	3
2.1.1 Fette & Öle	4
2.1.2 Fettalkohole	6
2.2 Katalyse	10
2.2.1 Definition	10
2.2.2 Heterogene Katalyse	12
2.2.3 Desaktivierung fester Katalysatoren	15
2.3 Gaschromatographie	18
2.3.1 Multidimensionale Gaschromatographie.....	18
2.3.2 Orthogonalität.....	20
2.3.3 Modulation.....	21
2.3.4 Detektoren	25
2.3.5 Datenanalyse	28
3 Aufgabenstellung	29
4 Ergebnisse und Diskussion.....	30
4.1 Analytik	31
4.1.1 GCxGC-Methodenoptimierung	32
4.2 Experimentelle Untersuchungen	43
4.2.1 Reaktionskonzept und Motivation	44
4.2.2 Versuchsreihe I	46
4.2.3 Versuchsreihe II	95
4.2.4 Versuchsreihe III	98
4.2.5 Versuchsreihe IV.....	114
4.3 Reaktionsnetzwerk.....	115

4.3.1	Verbindungsklassen.....	116
4.3.2	Reaktionsverläufe	117
5	Ausblick	135
6	Zusammenfassung	137
7	Experimenteller Teil	139
7.1	Probenvorbereitung.....	139
7.1.1	Identifizierung von Nebenkomponenten	139
7.1.2	Quantifizierung von Nebenkomponenten	139
7.2	Geräte und Materialien	152
7.3	Chemikalien	153
8	Verzeichnisse	156
8.1	Abkürzungsverzeichnis	156
8.2	Literaturverzeichnis.....	160
8.3	Abbildungsverzeichnis.....	166
8.4	Tabellenverzeichnis	175
8.5	Schemataverzeichnis.....	178
8.6	Anhang	180

1 Einleitung

Die stoffliche Nutzung von Produkten auf Basis nachwachsender Rohstoffe rückt immer näher in das Bewusstsein unserer Gesellschaft.^[1] Inzwischen sind viele dieser Produkte für unser alltägliches Leben von zentraler Bedeutung. Dazu gehört u.a. der immer größer werdende Anteil an Biokraftstoffen, aber auch Kosmetik aus pflanzlichen Inhaltsstoffen sowie biologisch abbaubare Verpackungsmaterialien aus Milchsäure, die über Fermentation aus Stärke oder Zucker gewonnen wird, sind seit längerem verfügbar.^[2] Dabei bezieht sich die öffentliche Diskussion nicht nur auf die ökologischen Aspekte, sondern tritt auch verstärkt zum Thema Wirtschaftlichkeit und gesellschaftlichem Nutzen auf. Diese drei Forderungen, die im Begriff Nachhaltigkeit zusammengefasst sind, gelten als Innovationsmotor für den Rohstoffwandel.^[3]

Innerhalb der chemischen Industrie führt die bestehende Problematik der Endlichkeit fossiler Ressourcen zwangsläufig zu einer intensiveren Auseinandersetzung mit erneuerbaren Ressourcen zur Erweiterung des Produktportfolios bis hin zur vollständigen Substitution erdölbasierter Basisstoffe. Prognosen zufolge werden die Erdöl-, Erdgas- und Kohlevorräte teilweise weitere 200 Jahre bis zur völligen Erschöpfung vorliegen.^[4] Auf dem Weg zu einer konkurrenzfähigen Alternative können nachwachsende Rohstoffe ihren wahren Wert jedoch erst entfalten, wenn die geforderten Produktqualitäten gesichert sind und durch wettbewerbsfähige Preise bestehen.

Nach diesem Prinzip werden neben den forschungsintensiven Untersuchungen zur Stoffnutzung mithilfe innovativer chemischer oder biotechnologischer Verfahren, auch bereits bestehende Produktionsverfahren hinsichtlich Prozess- und Ressourceneffizienz kontinuierlich weiterentwickelt und ausgebaut. Die Hydrierung von Fettsäuremethylester aus Fetten und Ölen zur Herstellung von Fettalkoholen gehört seit ihrer Entdeckung im Jahre 1931 zu den etabliertesten Prozessen im Bereich chemischer Verfahren aus nachwachsenden Rohstoffen.^[5] Der Anteil an nativen Fettalkoholen ist von 50 % im Jahr 2000 auf 65 % im Jahr 2010 gestiegen.^[6] Obwohl die Vorgänge während der Hydrierung aus verfahrenstechnischer Sicht in den letzten Jahrzehnten stetig optimiert wurden, konnten die beschriebenen Modelle keine Aussagen zur Nebenkomponentenbildung im Spurenbereich

liefern. Die Bedürfnisse nach einer Reduzierung des Nebenkomponentenanteils stehen im Einklang mit dem Ziel, den Produktionsprozess kosteneffizienter und energieärmer zu gestalten. Die Produktaufarbeitung, welche z.T. die Entfernung dieser Nebenkomponenten beinhaltet, um unerwünschte Nebenreaktionen in Folgeprodukten zu minimieren, stellt dabei den kostenintensivsten Faktor im Prozess dar.

Vor diesem Hintergrund wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit mithilfe der komprehensiven zweidimensionalen Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GCxGC-MS) versucht, das komplexe Reaktionsnetzwerk zur Bildung von Nebenkomponenten anhand experimenteller Untersuchungen aufzuklären, da nur mit dem Blick auf das gesamte Spektrum Gründe zur Umsatzlimitierung gefunden werden können. Das GCxGC-MS-Verfahren bietet hierbei durch die dreidimensionale Informationstechnik die nötige analytische Unterstützung, um Strukturinformationen und Konzentrationen von Nebenkomponenten selbst im Spurenbereich zu erhalten.

2 Theoretischer Teil

2.1 Nachwachsende Rohstoffe

Eine der größten Herausforderungen für die chemische Industrie stellt die Sicherung der Rohstoffbasis dar. Um dem stetigen Preisanstieg durch Verknappung fossiler Ressourcen sowie der hohen Nachfrage aus Asien entgegenzuwirken, richtet sich der immer stärker werdende Fokus auf die stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe.^[1,2,7,8] Langfristig ist der Rohstoffwandel von fossilen zu regenerativen Kohlenstoffquellen ein konstanter Prozess, doch ist auf kurzfristige Sicht die Wettbewerbsfähigkeit von nachwachsenden Rohstoffen aufgrund der höheren Investitions- und Produktionskosten als gering einzuschätzen.^[8] Der Rohstoffverbrauch zur stofflichen Nutzung betrug im Jahr 2011 innerhalb der deutschen chemischen Industrie 21,6 Millionen Tonnen (Mt). Dabei nehmen fossile Rohstoffe, bestehend aus Erdöl, Erdgas und Kohle, mit ca. 87 % den größten Teil ein. (Abbildung 2.1). Der Verbrauch an nachwachsenden Rohstoffen betrug 2,7 Mt und teilt sich in Fette und Öle, Stärke, Zucker, Cellulose und weiteren biogenen Rohstoffen wie beispielsweise Lignin auf. Tierische Bestandteile wie Talg, Schmalz oder Fischöl werden heutzutage nur noch zu einem sehr geringen Anteil (ca. 1 % der Gesamtrohstoffmenge) in der chemischen Industrie eingesetzt.^[1]

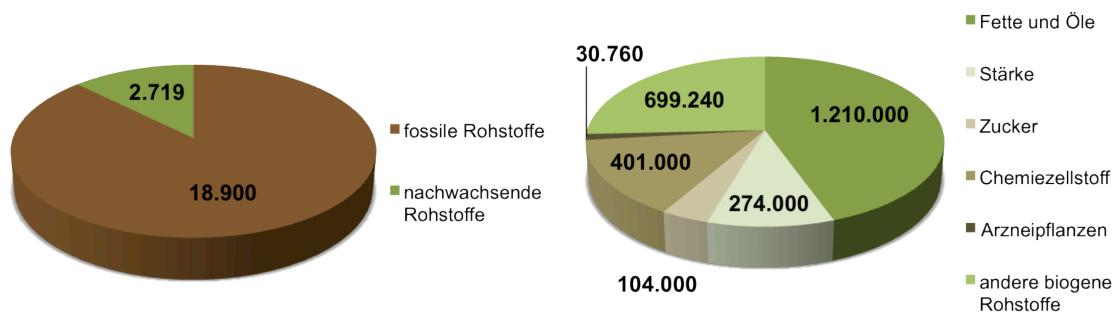


Abbildung 2.1: Gesamter Rohstoffverbrauch zur stofflichen Nutzung deutschlandweit (2011) sowie der Anteil an nachwachsenden Rohstoffen in t

Laut einer Schätzung der Deutschen Akademie der Technikwissenschaften wird der Anteil an biobasierten Rohstoffen im Jahr 2030 weit über ein Drittel der gesamten industriellen

Produktion in Deutschland betragen.^[9] Der prognostizierte Anteil an Energien, Kraftstoffen und organischen Chemikalien aus nachwachsenden Rohstoffen soll für die USA von 9 % im Jahr 2001 auf 50 % im Jahr 2030 ansteigen.^[4] Wachstumsmotor für den Anstieg an Produkten aus nachwachsenden Rohstoffen sind vor allem ökonomische Aspekte sowie die Möglichkeit der technischen Anwendung durch innovative Verfahren. Die stoffliche Nutzung ist jedoch in Folge der hohen Subventionierung durch das *Gesetz für den Ausbau erneuerbarer Energien* einem Wettbewerb mit der energetischen Nutzung ausgesetzt, obwohl die Wertschöpfung zur stofflichen Nutzung mit einem Faktor von vier bis neun weitaus höher liegt.^[7,10]

2.1.1 Fette & Öle

Pflanzliche Fette und Öle sind für die chemische Industrie die wichtigsten nachwachsenden Rohstoffe.^[6] Der jährliche globale Verbrauch betrug im Bezugszeitraum 2010/2011 insgesamt 176,5 Mt mit Palmöl (47,7 Mt), Sojaöl (42,4 Mt) und Rapsöl (24,7 Mt) als meistproduzierteste Pflanzenöle.^[1] Der weltweite Konsum betrug im Jahre 2010 171,4 Mt, wobei 126,5 Mt im Nahrungsmittelbereich verwendet wurden, 20,0 Mt zur Energieproduktion, 17,2 Mt zur Herstellung von Chemikalien sowie 7,7 Mt für sonstige Verwendungsbereiche wie beispielsweise Futtermittel.^[1] In Deutschland wurden Fette und Öle im Jahr 2011 mit insgesamt 1,0 Mt als Rohstoffe für chemisch-technische Anwendungen wie Chemikalien, Kunststoffe, Schmierstoffe, Reinigungsmittel sowie Farben und Lacke eingesetzt.^[1]

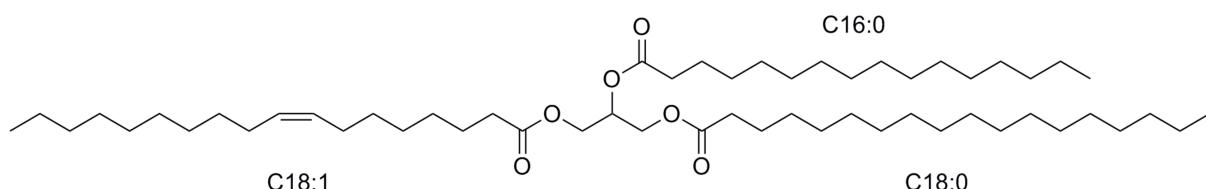


Abbildung 2.2: Chemische Struktur von Triglyceriden

Native Fette und Öle bestehen aus Estern des dreiwertigen Alkohols Glycerin, den sogenannten Triglyceriden (Abbildung 2.2). Die Fettsäuren können sich innerhalb eines Triglyceridmoleküls in der Kettenlänge sowie des Sättigungsgrads unterscheiden. Die folgende Tabelle 2.1 enthält eine Übersicht der wichtigsten Pflanzenöle mit ihren jeweiligen Fettsäurespektrien.

Die technische Verarbeitung von Fetten und Ölen als biobasierte Rohstoffe hängt im Wesentlichen vom spezifischen Fettsäurespektrum ab. Sowohl die Länge der Kohlenstoffkette als auch ihr Sättigungsgrad bestimmen chemische und physikalische Eigenschaften und somit über deren Einsatzgebiete.

Tabelle 2.1: Fettsäurezusammensetzung industriell wichtiger Fette und Öle in Gew-% (DB = Anzahl der Doppelbindungen) (nach^[1])

Fettsäure Trivialname	C-Kette:DB	Kokos- öl	Palm- kernöl	Palm- öl	Rapsöl	Sonnen- blumen öl	Olivens- öl	Sojaöl
Capron-	6:0	0-1	Spuren	-	-	-	-	-
Capryl-	8:0	5-10	3-6	-	-	-	-	-
Caprin-	10:0	5-10	3-5	-	-	-	-	-
Laurin-	12:0	45-53	40-52	-	-	-	-	-
Myristin-	14:0	15-21	14-18	0-2	0-1	Spuren	0-1	Spuren
Palmitin-	16:0	7-11	6-10	38-48	2-5	3-10	7-16	7-12
Stearin-	18:0	2-4	1-4	2-6	0-3	1-10	1-3	2-3
Arachin-	20:0	-	-	0-1	0-2	0-1	0-1	0-3
Behen-	22:0	-	-	-	0-1	0-1	-	Spuren
Palmitolein-	16:1	-	-	-	Spuren	0-1	-	Spuren
Olein-	18:1	6-8	9-16	38-44	11-60	14-65	65-85	20-30
Gadolein-	20:1	-	-	-	0-14	Spuren	-	-
Eruca-	22:1	-	-	-	2-52	Spuren	-	-
Linol-	18:2	1-3	1-3	9-12	12-24	20-75	4-15	45-58
Linolen-	18:3	-	-	-	6-15	0-1	1-15	4-10



Laurine Sterine Oleine Andere

Das Fettsäurespektrum von Kokosöl und Palmkernöl umfasst eine C-Kettenverteilung von Capronsäure (C6:0) bis Myristinsäure (C14:0), mit einem hohen Anteil an Laurinsäure (C12:0). Diese Öle gehören zu den sogenannten Laurinen und werden weitestgehend zur Herstellung von Tensiden für Wasch- und Reinigungsmittel eingesetzt.^[11,12] Gesättigte Fettsäuren der C-Kettenverteilung von Palmitinsäure (C16:0) bis Behensäure (C22:0) gehören zur Gruppe der Stearine. Aufgrund ihrer rheologischen Eigenschaften sowie der vollständigen biologischen Abbaubarkeit werden diese Fettsäuren insbesondere für Schmierstoffe und Hydraulikflüssigkeiten eingesetzt.^[2,13] Zudem finden Stearine als Emulgatoren in kosmetischen Formulierungen Anwendung. Palmöl gehört mit einem Massenanteil von 38 - 42 % an Palmitinsäure zu den wichtigsten Quellen.^[1] Industrieprodukte aus monoungesättigten Fettsäuren der Kettenlängen C16:1 bis C22:1 (Oleine) und polyungesättigten Fettsäuren wie beispielsweise Linol- und Linolensäure (C18:2/C18:3) verfügen im Vergleich zu den gesättigten Fettsäuren über einen weitaus niedrigeren Schmelzpunkt. Diese Eigenschaft führt zu einem Einsatz von Schmierstoffen, die bei niedrigen Temperaturen verwendet werden können.^[14]

Ausgehend von bereits raffinierten Ölen und Fetten existieren derzeit vier großtechnische Basisverfahren zur Herstellung oleochemischer Grundstoffe.^[4] Die folgende Abbildung 2.3 fasst die wichtigsten Reaktionstypen sowie deren Derivate zusammen. Die Fettspaltung erfolgt durch die Hydrolyse des Triglycerids zu freien Fettsäuren und Glycerin (P1). Fettsäuremethylester (FSME) werden sowohl durch die Umesterung von Triglyceriden mit

Methanol (P2) als auch durch die Veresterung der Spaltfettsäuren mit Methanol (P3) zugänglich. Der vierte Prozess umfasst die Hydrierung von Fettsäuremethylester zu Fettalkoholen (P4).

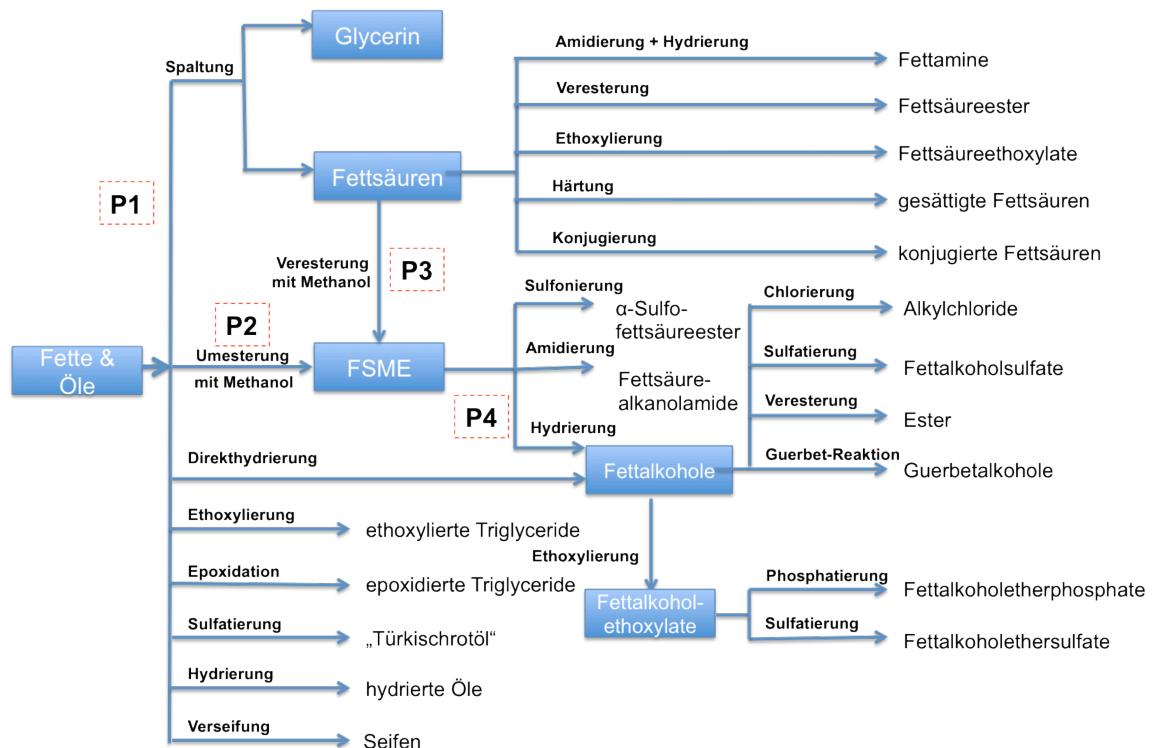


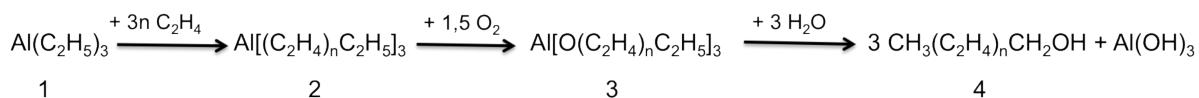
Abbildung 2.3: Wertschöpfungskette der Oleochemie (modifiziert nach [4])

Die oleochemischen Basisstoffe finden in einer Vielzahl von Folgereaktionen Anwendung. Über 90 % der oleochemischen Reaktionen werden an der Carboxylgruppe der Fettsäuren durchgeführt. Die weiteren Umsetzungen erfolgen an ungesättigten Fettsäureketten, wobei insbesondere Funktionalisierungen und C-C-Verknüpfungsreaktionen wie beispielsweise Metathese-Reaktionen aufzuführen sind.^[6,12] Darüber hinaus fallen bei der Spaltung bzw. Umesterung pro umgesetzten Triglycerid ca. 10 % des Koppelprodukts Glycerin an. Die Etablierung von Glycerin als Plattformchemikalie zur Herstellung von beispielsweise Acrolein oder Epichlorhydrin stellt daher ein weiteres wichtiges Forschungsziel der Oleochemie dar.^[15]

2.1.2 Fettalkohole

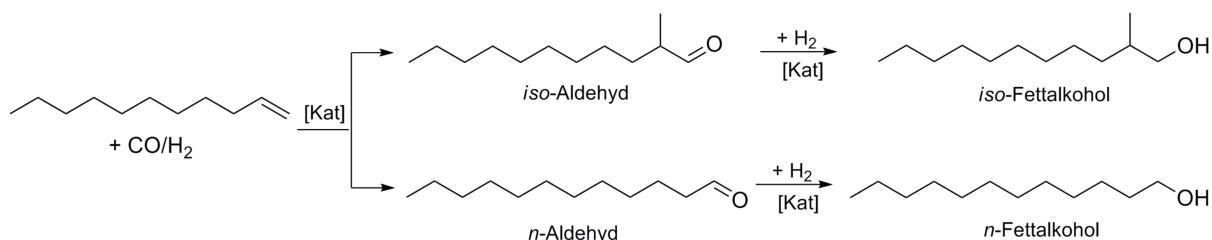
Prinzipiell lassen sich gesättigte, lineare Fettalkohole über drei großtechnische Verfahren herstellen. Auf petrochemischer Basis erfolgt die Gewinnung zum einen über den Ziegler-ALFOL-Prozess sowie über die Hydroformylierung von Alkenen.

Beim Ziegler-ALFOL-Prozess erfolgt zunächst die Kettenaufbaureaktion durch die Insertion von Ethen in die Al-C-Bindung des Triethylaluminiums (Schema 2.1, 1→2). Die anschließende Oxidation führt zu Aluminiumalkoholaten (2→3), welche im letzten Schritt unter hydrolytischen Bedingungen zu linearen Fettalkoholen und Aluminiumhydroxid umgesetzt werden (3→4).^{[4][16]}



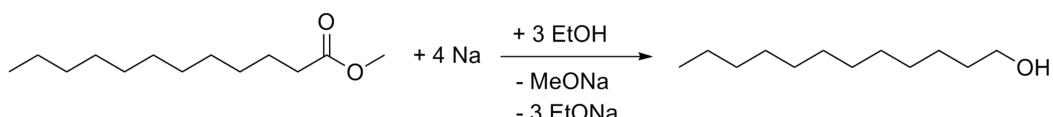
Schema 2.1: Herstellung von geradkettigen Fettalkoholen über den Ziegler-ALFOL-Prozess (modifiziert nach^[4])

Eine weitere alternative Methode stellt die Hydroformylierung dar, die 1938 von ROELEN entdeckt wurde.^[17] Bei diesem Reaktionstyp erfolgt im ersten Schritt die homogen katalysierte Addition von Synthesegas ($\text{CO}/\text{H}_2 = 1:1$) an ein langkettiges endständiges Alken und wird zu einem Gemisch isomerer Aldehyde umgesetzt. Die anschließende Hydrierung führt zum entsprechenden Fettalkohol (Schema 2.2).^[18]



Schema 2.2: Herstellung von gesättigten Fettalkoholen über die Hydroformylierung von endständigen Alkenen zu *iso*- und *n*-Aldehyden und anschließender Hydrierung (modifiziert nach^[4])

Anfang des 20. Jahrhunderts wurden von BOUVEAULT und BLANC ein Verfahren zur Reduktion von Carbonsäureestern aus nativen Fetten und Ölen zu den entsprechenden Alkoholen mittels metallischen Natrium und Ethanol entwickelt (Schema 2.3).^[19] Das Verfahren wies jedoch einige Nachteile auf, da zum einen die Ausbeuten gering ausfielen sowie Schwierigkeiten in der technischen Umsetzung auftraten.^[5]

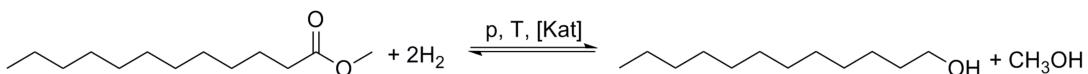


Schema 2.3: Allgemeines Reaktionsschema der Bouveault-Blanc-Reduktion

Die katalytische Umsetzung von gesättigten und ungesättigten Estern aus nativen Fetten und Ölen zu Fettalkoholen mittels Hochdruckhydrierung wurde 1931 zeitgleich von ADKINS, SCHRAUTH und NORMANN beschrieben. Die experimentellen Befunde ergaben bei allen drei Forschern eine hohe Übereinstimmung bezüglich eines geeigneten aktiven

Zentrums auf der Katalysatoroberfläche. Der Einsatz von Kupferkatalysatoren, wie beispielsweise Kupferchromit oder Kupfer-Kieselgur-Katalysatoren, zeigten unter optimalen Reaktionsbedingungen eine hohe Selektivität hinsichtlich der Hydrierung von Carboxylgruppen.^[20-22]

Die heterogen katalysierte Hydrierung von Fettsäuremethylestern aus nachwachsenden Rohstoffen stellt somit den dritten großtechnischen Syntheseweg zur Herstellung von Fettalkoholen dar. Die allgemeine Reaktionsgleichung ist in Schema 2.4 dargestellt. Hierbei werden formal betrachtet zwei Wasserstoffmoleküle an die Carboxylgruppe der Esterfunktion addiert und unter Abspaltung von Methanol zum Alkohol reduziert.^[23] Es handelt sich hierbei um eine Gleichgewichtsreaktion, wobei unter den gegebenen Reaktionsbedingungen das Gleichgewicht auf der Produktseite liegt.^[24-26]



Schema 2.4: Herstellung von gesättigten Fettalkoholen über die Hydrierung von Fettsäuremethylestern aus nativen Fetten und Ölen

Dieser Produktionsprozess ist mit einem Anteil von 25 % einer der bedeutsamsten Reaktionen zur Herstellung von oleochemischen Basischemikalien.^[6] Ein weiterer oleochemischer Syntheseweg zur Herstellung von Fettalkoholen besteht in der Direkthydrierung von Triglyceriden, wobei nicht das wertvolle Koppelprodukt Glycerin, sondern 1,2-Propandiol anfällt.^[27]

Es werden hauptsächlich Kokosöl und Palmkernöl zur Produktion von Fettalkoholen der Alkylkettenlängen C12 und C14 und Palmöl für Fettalkohole der Alkylkettenlängen C16 und C18 eingesetzt.^[28] Insgesamt wurde in den letzten Jahren ein verstärkter Trend hin zur Fettalkoholproduktion aus nachwachsenden Rohstoffen beobachtet.^[29] Der Anteil belief sich im Vergleich zur petrochemischen Gewinnung auf 50 % im Jahr 2000 und stieg auf 65 % im Jahr 2010 an.^[6,30] Diese Entwicklung ist nicht nur allein auf die technische und ökonomische Wettbewerbssituation gegenüber fossilen Ressourcen zurückzuführen, sondern ebenfalls unter dem Aspekt der Nachhaltigkeit sowie dem steigenden gesellschaftlichen Interesse an Produkten aus nachwachsenden Rohstoffen zu betrachten.

Der großtechnische Prozess wird mittels eines kontinuierlichen Verfahrens in einem Festbettreaktor durchgeführt, wobei zumeist kupferhaltige Katalysatoren Verwendung finden. Weitere aktive Metallkatalysatoren, wie beispielsweise Nickel, Kobalt, Palladium und Platin, sind für die Hydrierung von Fettsäuremethylestern weniger geeignet, da sie eine höhere Hydrieraktivität besitzen und eine sogenannte Durchhydrierung bis zu den entsprechenden Alkanen katalysieren.^[5]

Die folgende Abbildung 2.4 zeigt den schematischen Prozessverlauf der katalytischen Hydrierung von Fettsäuremethylestern. Aufgrund der hohen Luftempfindlichkeit erfolgt die Aktivierung des Katalysators unmittelbar vor Prozessbeginn, indem Wasserstoff zur Reduktion eingeleitet wird.^[31] Unter drastischen Reaktionsbedingungen von 200 bis 250 °C Reaktionstemperatur und Drücken zwischen 200 und 300 bar wird der im Überschuss verwendete komprimierte Wasserstoff vor dem Reaktoreintritt mit flüssigem Fettsäuremethylester gemischt (a) und gemeinsam über den Katalysator geleitet (b). Das Produktgemisch, welches im Wesentlichen aus Fettalkoholen und Methanol besteht, wird abgekühlt und entspannt (c) und mittels eines Abscheiders in eine flüssige und eine gasförmige Phase getrennt (d). Die Gasphase beinhaltet hauptsächlich überschüssigen Wasserstoff und wird über eine Kreisführung ins Reaktionssystem wieder eingeführt. Das in der Flüssigphase befindliche Produkt wird anschließend in einer Verdampferanlage (e) vom kondensierten Methanol abgetrennt.^[20]

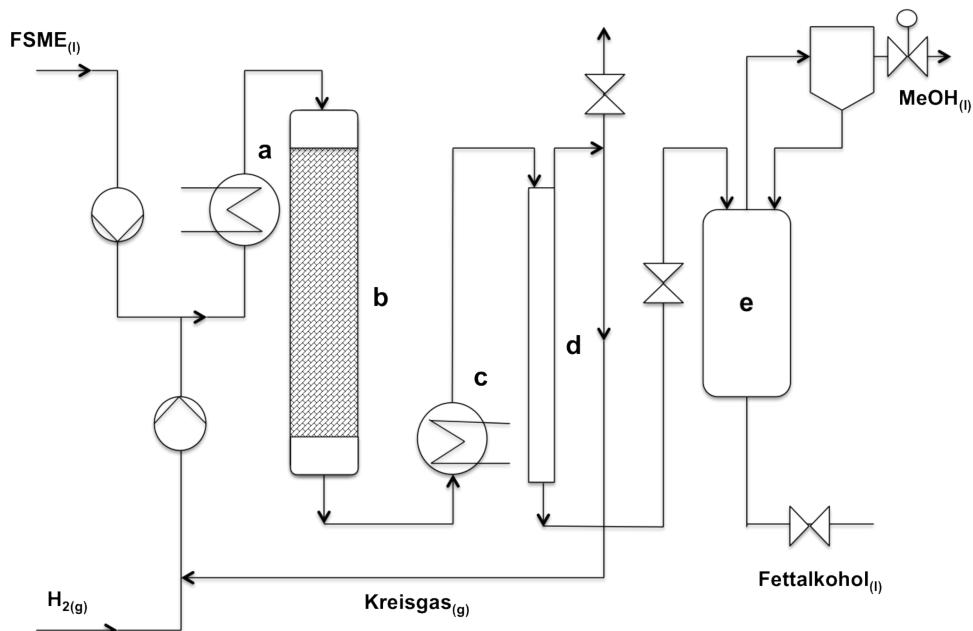
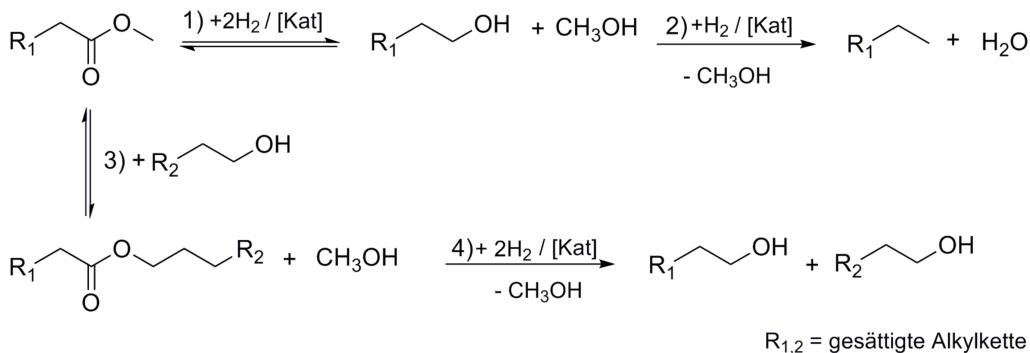


Abbildung 2.4: Fließschema der heterogen katalysierten Hydrierung von gesättigten Fettsäuremethylester im Festbettreaktor (nach^[4])

Die Vermeidung von Ausbeuteverlusten ist ein primäres Ziel, da die Hochdruck-Hydrierung aufgrund der energiereichen Reaktionsbedingungen einen sehr kostenintensiven Prozess darstellt.^[32] Das folgende Schema 2.5 beschreibt die wichtigsten Haupt- und Nebenreaktionen im gesamten Reaktionsnetzwerk.^[26]

Schema 2.5: Vereinfachtes Reaktionsnetzwerk der Fettsäuremethylester-Hydrierung (nach^[26])

Neben der gewünschten Reaktion zum Zielprodukt (Reaktion 1) treten Nebenreaktionen auf, die zu Ausbeute- und Energieverlusten führen.^[33] Die vollständige Hydrierung der Alkylkette führt zur Bildung von Alkanen (Reaktion 2) und nimmt mit ansteigender Temperatur zu. HAIDEGGER und HOLOSSY zeigten anhand experimenteller Untersuchungen, dass die Aktivierungsenergie E_A für die Bildung von Fettalkoholen mit 17 kcal/mol geringer ausfällt, als für die Bildung von Alkanen mit 27 kcal/mol. Ein Anstieg der Reaktionstemperatur resultiert daher in einer höheren Beschleunigung der Reaktion 2.^[34] Die Umesterung von Fettsäuremethylestern mit Fettalkoholen stellt ebenfalls eine unerwünschte Nebenreaktion dar (Reaktion 3). Einerseits wird das bereits gebildete Produkt zu Wachsestern umgesetzt und durch eine erneute Energiezufuhr zu zwei Fettalkoholmolekülen hydriert (Reaktion 4). Andererseits erfolgt keine vollständige Hydrierung der Wachsester zu Fettalkoholen, sodass diese Nebenreaktion ebenfalls mit Ausbeuteverlusten verbunden ist. THAKUR *et al.* konnten anhand experimenteller Befunde bestätigen, dass die Konzentration an Wachsestern im Produkt zunimmt, je langsamer die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung verläuft.^[35,36] Darüber hinaus zeigten TAKANORI *et al.*, dass die Umesterung bereits durch die Anwesenheit von Fettalkoholen unkatalysiert stattfindet.^[37]

2.2 Katalyse

2.2.1 Definition

Die ersten experimentell untersuchten katalytischen Prozesse wurden Ende des 18. Jahrhunderts durchgeführt, wobei die Erkenntnis erworben wurde, dass einige chemische Reaktionen erst durch Hinzufügen eines Hilfsstoffes möglich sind, der nach Beendigung der Reaktion jedoch unverändert vorliegt.^[38] Der Begriff Katalyse (griech.: *katalysisis* = Aufhebung) wurde 1835 von BERZELIUS zur Beschreibung dieses Phänomens

eingeführt.^[39] Die Katalyse soll dabei in Analogie zum Wort Analyse (griech.: *analysis* = Aufteilung) verstanden werden, das wiederum die Trennung von Stoffen beschreibt. OSTWALD erweiterte 1894 den bis heute allgemein akzeptierten Begriff um die kinetische Komponente und beschrieb den Katalysator als „*einen Stoff, der die Geschwindigkeit, mit der ein System den Gleichgewichtszustand erreicht, erhöht, ohne selbst verbraucht zu werden.*“^[40] Bis heute wurden insgesamt elf Chemie-Nobelpreise für Forschungen auf dem Gebiet der Katalyse verliehen, u.a. 1912 an SABATIER, um seine Entdeckungen auf dem Gebiet der Hydrierung ungesättigter Verbindungen mittels fein verteilter Metallpartikel zu würdigen.^[38]

Das Wirkungsprinzip eines Katalysators ist in Abbildung 2.5 im Vergleich zu einer unkatalysierten Reaktion schematisch dargestellt.

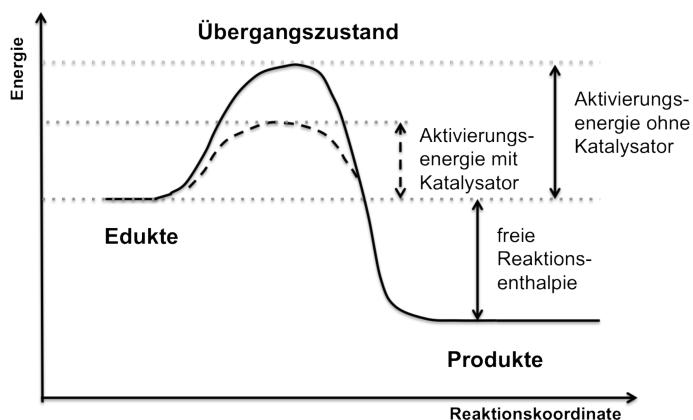


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Energieverhältnisse von unkatalysierten und katalysierten Reaktionen (modifiziert nach^[41])

Zur Umsetzung einer thermodynamisch möglichen Reaktion wird ein Mindestbetrag an Energie, die sogenannte Aktivierungsenergie E_A , benötigt. Der Katalysator bewirkt eine Absenkung der Aktivierungsenergie und ermöglicht somit eine schnellere Reaktionsgeschwindigkeit ohne das thermodynamische Gleichgewicht zu beeinflussen.^[42]

Die technische und wirtschaftliche Leistungsfähigkeit eines Katalysators wird über verschiedene Verfahrensgrößen festgelegt. Als Aktivität wird die Fähigkeit eines Katalysators bezeichnet, die Reaktionsgeschwindigkeit bis zur Einstellung des Gleichgewichts zu beschleunigen. Darüber hinaus dient der Einsatz eines Katalysators in einem Netzwerk aus verschiedenen thermodynamisch möglichen Reaktionen zur selektiven Umsetzung zu einem gewünschten Hauptprodukt. Die Betriebsdauer eines Katalysators wird als Standzeit bezeichnet und hat einen bedeutenden Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit eines katalytischen Prozesses. Hohe Empfindlichkeiten gegenüber mechanischen, thermischen oder chemischen Einflüssen vermindern die Standzeit und resultieren in einem

frühzeitigen Katalysatorwechsel bzw. -regeneration.^[4] Im Abschnitt 2.2.3 wird auf diese Thematik näher eingegangen.

Der anwendungstechnische Bereich der Katalyse lässt sich in drei Teilgebiete unterteilen.^[42] In der homogenen Katalyse liegen unter Reaktionsbedingungen Katalysator und Reaktanten in einer einzigen Phase vor (Gas, Flüssigkeit oder überkritisches Fluid). Hierbei werden hauptsächlich metallorganische Komplexverbindungen als Katalysatoren in flüssigen Reaktionslösungen eingesetzt. Ein großtechnisches homogenkatalytisches Verfahren stellt die bereits im Abschnitt 2.1.2 vorgestellte Hydroformylierung zur Herstellung von aliphatischen Aldehyden aus Olefinen mit Synthesegas dar. Als Katalysator wird vor allem ein Rhodium-Triphenylphosphankomplex zur selektiven Umsetzung verwendet.^[38]

Die heterogene Katalyse zeichnet sich durch mindestens zwei verschiedene Aggregatzustände zwischen Katalysator und Reaktionsgemisch aus. Es werden überwiegend feste Katalysatoren eingesetzt und mit gasförmigen, flüssigen oder überkritisch fluiden Reaktanten in Kontakt gebracht. In technischen Anwendungen beläuft sich der Anteil an heterogen katalysierten Reaktionen auf ca. 80 %.

Den kleinsten Anteil mit 5 % nimmt derzeit die Biokatalyse ein. Hierbei werden Enzyme als Katalysatoren zur Synthese von organischen Substraten eingesetzt, deren Umsetzung unter sehr milden Bedingungen bei gleichzeitig hohen Aktivitäten und Selektivitäten erfolgt. Das aktive Zentrum besteht überwiegend aus einem von Proteinfragmenten koordinierten Metallatom. Als Beispiel sei hier das Enzym Katalase aufgeführt, das den Zerfall von Wasserstoffperoxid um den Faktor 10^2 schneller katalysiert als die entsprechenden chemischen Katalysatoren.^[43]

2.2.2 Heterogene Katalyse

Bei der heterogenen Katalyse werden die Ausgangsstoffe über die Ausbildung reversibler Adsorptionskomplexe mit aktiven Zentren auf der Katalysatoroberfläche in einen reaktionsfähigen Zustand überführt. Die Reaktanten liegen assoziiert oder dissoziiert vor und können im Folgenden entweder im adsorbierten Zustand umgewandelt werden oder durch den Zusammenstoß von zwei Molekülen weiterreagieren. Nach dem Prinzip von SABATIER sollte die chemisorptive Bindungskraft zwischen Adsorbat (Reaktant) und Substrat (Katalysatoroberfläche) nicht zu schwach bzw. zu stark vorliegen. Eine schwache Wechselwirkung resultiert in einer nicht hinreichenden Molekülaktivierung, hingegen bei einer starken Adsorption Produktmoleküle nicht mehr desorbieren können.^[44]

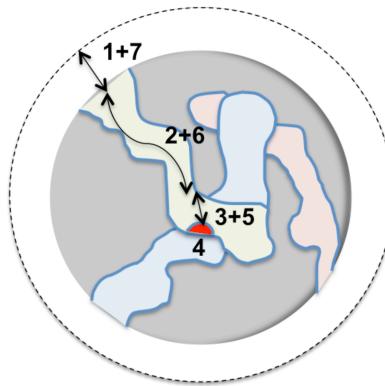
Die Eignung eines heterogenen Katalysators hängt daher im Wesentlichen von seiner Festkörperoberfläche ab, da ein Aktivitätsanstieg zu verzeichnen ist, je höher die Anzahl an aktiven Zentren ist. Im Gegensatz zu Kompaktkatalysatoren, deren spezifische Oberflächen bei $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ liegen, werden überwiegend poröse Feststoffe für heterogen katalysierte Prozesse eingesetzt, da ihre spezifischen Oberflächen Werte von ca. 100 bis $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ aufweisen. Sie unterscheiden sich in ihrem Porendurchmesser d_p und werden in Mikroporen ($d_p < 2,0 \text{ nm}$), Mesoporen ($2,0 \text{ nm} \leq d_p \leq 50 \text{ nm}$) und Makroporen ($d_p > 50 \text{ nm}$) eingeteilt.^[42] Des Weiteren können poröse Feststoff-Katalysatoren in Vollkatalysatoren und Trägerkatalysatoren unterteilt werden. Bei Vollkatalysatoren besteht das gesamte Katalysatormaterial aus der aktiven Spezies. Hierzu zählen Feststoffe mit einer großen inneren Oberfläche wie Kieselgur, Aluminiumoxid, bestimmte Silikate und Aktivkohle. Da die überwiegende Zahl der katalytisch aktiven Stoffe jedoch nicht in poröser Form vorliegt, werden diese fein verteilt auf porösen Trägern aufgetragen. Wichtigstes Ziel bei der Herstellung dieser Katalysatoren ist eine Dispersion von 100 % zu erreichen, damit möglichst viele Atome der aktiven Spezies auf der Oberfläche verteilt und für die Reaktanten zugänglich sind. Die folgende Tabelle 2.2 gibt einen Überblick der verschiedenen festen Katalysatorklassen sowie die Einteilung nach ihrer chemischen Natur:

Tabelle 2.2: Einteilung heterogener Katalysatoren (nach^[4])

Katalysatorklassen	Beispiele
Metalle	Pt- und Ag-Netze, nanokristallines Au, Raney-Ni
Metalle auf Trägern	Pt/ Al_2O_3 , Ru/ SiO_2 , Co/Kieselgur
Metall-Legierungen	Pt-Re, Ni-Cu, Pt-Au
Metalloxide	Cr_2O_3 , MoO_3 , V_2O_5 , NiO , CuO
Säuren	SiO_2 , Al_2O_3 , Zeolithe
Basen	CaO , MgO , K_2O , Na_2O
Bifunktionelle Katalysatoren	Pt/ Al_2O_3 , Pt/Zeolith, Pd/Zeolith, Bi_2O_3 / MoO_3

In Abbildung 2.6 sind die sieben Teilschritte einer katalytischen Reaktion an einem porösen Katalysatorkorn schematisch dargestellt.

Der zeitliche Ablauf einer Mehrphasenreaktion wird, neben der im adsorbierten Zustand ablaufenden mikrokinetischen Reaktion auf der inneren Oberfläche des Katalysators (Schritte 3-5), zusätzlich durch physikalische Stofftransportvorgänge beschrieben (Schritte 1+7; 2+6). Ausgehend von einem fluiden oder gasförmigen Reaktionsmedium bezieht der makrokinetische Ansatz die Phasen- und Porendiffusion mit ein.^[45]



1. **Filmdiffusion** der Reaktantmoleküle aus dem Reaktionsmedium an die äußere Katalysatoroberfläche
2. **Porendiffusion** der Reaktantmoleküle
3. **Bildung des Adsorptionskomplexes** auf der inneren Katalysatoroberfläche
4. **Chemische Reaktion** der adsorbierten Reaktanten untereinander oder mit Reaktanten aus der Gasphase
5. **Desorption** der Produkte
6. **Porendiffusion** der Produkte
7. **Filmdiffusion** der Produkte von der äußeren Katalysatoroberfläche in das Reaktionsmedium

Abbildung 2.6: Teilschritte einer heterogen katalysierten Reaktion (nach [45])

Bei bimolekularen Gasreaktionen werden für den mikrokinetischen Schritt 4 zwei Reaktionsverläufe unterschieden. Der Ansatz nach LANGMUIR-HINSHELWOOD in Abbildung 2.7a besagt, dass die benachbarten Reaktionspartner A und B chemisorbiert auf der Katalysatoroberfläche vorliegen und aus diesem Zustand heraus miteinander reagieren. Das Produkt P liegt ebenfalls zuerst chemisorbiert vor und desorbiert im nächsten Schritt. Für einige Prozesse, wie beispielsweise die Hydrierung von Ethylen an Kupferkatalysatoren sowie die Methanol-Synthese an Zinkkatalysatoren wurde dieser Mechanismus nachgewiesen.

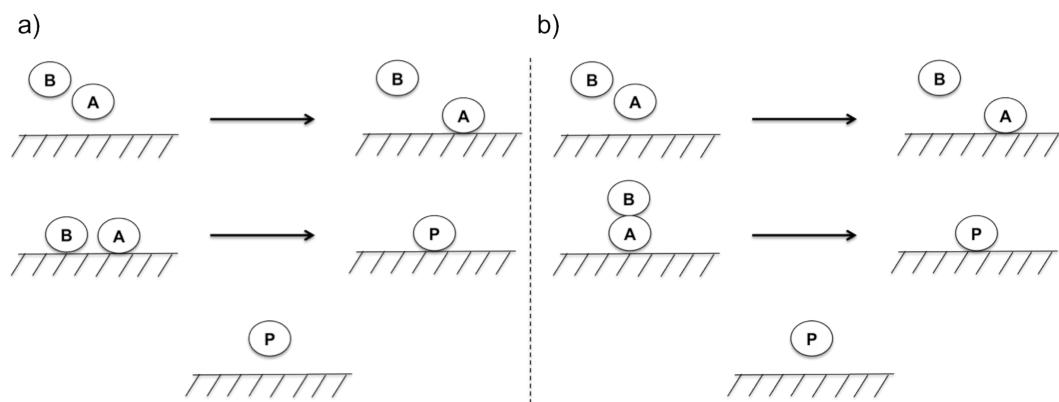


Abbildung 2.7: Verlauf der bimolekularen Reaktion von Edukt A und B zu Produkt P nach LANGMUIR-HINSHELWOOD (a) und ELEY-RIDEAL (b) (nach [42])

Der ELEY-RIDEAL-Mechanismus in Abbildung 2.7b hingegen basiert auf der Annahme, dass nur ein Reaktionspartner chemisorbiert vorliegt und mit einem Reaktionspartner aus

der Gasphase reagiert. Das Produkt P ist auch hier zunächst im adsorbierten Zustand und desorbiert anschließend. Als Beispiele seien hier die Reduktion von Kohlenstoffdioxid (CO_2) mit adsorbierten Wasserstoff sowie die Oxidation von Ethylen zu Ethylenoxid genannt.^[42]

2.2.3 Desaktivierung fester Katalysatoren

Eine hohe Langzeitstabilität ist für Katalysatoren in großtechnischen Prozessen ein wichtiger wirtschaftlicher Faktor, da die Regenerierung sowie der Austausch von desaktiviertem Katalysatormaterial durch den Produktionsstillstand mit hohen Kosten verbunden sind.^[42,46] Kenntnisse über die Zusammenhänge zwischen Katalysatormaterial und Desaktivierungsmechanismen, die zum Verlust an Aktivität, Selektivität und Formstabilität führen, sind von großem Interesse. Die Ursachen für die Reduzierung der chemischen Katalysatorstabilität hängen einerseits von intrinsischen Einflussfaktoren ab, wie beispielsweise zu hohe Temperaturen oder Drücke. Andererseits können sie aber auch durch äußere Einflüsse, wie Verunreinigungen und Begleitstoffe im Reaktionsmedium (Fremdvergiftung), oder durch die Bildung von Reaktionsintermediaten während der Reaktion (Selbstvergiftung) hervorgerufen werden.^[47] Die einzelnen Mechanismen, die zu einer Abnahme der Katalysatoraktivität führen, können chemischer, thermischer oder mechanischer Natur sein und lassen sich in folgende Vorgänge unterteilen:

Tabelle 2.3: Auftretende Desaktivierungsmechanismen bei heterogenen Katalysatoren (nach^[46,47])

chemisch	
a)	Vergiftung
	temporäre oder permanente Desaktivierung des Katalysators, durch die Bildung stark adsorptiver Bindungen eines Stoffes an der Aktivkomponente
b)	Verkokung
	Blockierung aktiver Zentren durch Koksablagerungen (zumeist bei katalytischen Umsetzungen von Kohlenwasserstoffen und weiteren organischen Verbindungen)
c)	Austrag von Aktivkomponente
	Verlust von katalytisch aktivem Material durch Verdampfung (Bildung von flüchtigen Verbindungen mit gasförmigen Reaktanten) oder Lösen in flüssigen Strömen (<i>leaching</i>)
thermisch	
d)	thermisches Sintern
	Reduzierung der aktiven Katalysatoroberfläche durch Agglomeration von Katalysatorpartikeln
e)	Phasenumwandlungen im Feststoff
	Abnahme der spezifischen Oberfläche durch thermisch bedingte Phasenumwandlungen des Trägermaterials
mechanisch	
f)	mechanische Effekte
	mechanische Zerstörung der Partikel durch Abrieb oder Erosion

In großindustriellen Prozessen werden überwiegend kupferbasierte Trägerkatalysatoren zur Hydrierung von gesättigten Fettsäuremethylester verwendet.^[23,48] Im Vergleich zu Nickel- oder Platin-Katalysatoren liegen ihre Vorteile in milderen Reaktionsbedingungen sowie teilweise niedrigeren Rohstoffpreisen bei einer gleichzeitig hohen Hydrierselektivität hinsichtlich der Carboxylfunktion.^[49] Als Katalysatorsysteme kommen hauptsächlich Kupferchromit und Kupferzinkoxid zum Einsatz, wobei Kupferchromit aufgrund seiner hohen Toxizität gerade für Produktanwendungen im kosmetischen Bereich seit längerem nicht mehr verwendet wird. Trotz der Beimischung von Promotoren und Stabilisatoren, die einer vorzeitigen Katalysatordesaktivierung entgegenwirken sollen, besitzen Kupferkatalysatoren hohe Empfindlichkeiten gegenüber unterschiedlichen Desaktivierungsmechanismen.^[50]

Die thermische Stabilität von Metallkatalysatoren wird über die Hüttig-Temperatur (Gleichung 2.1) charakterisiert und beschreibt die Temperaturgrenze, oberhalb derer die Diffusion der Metallatome auf dem Trägermaterial einsetzt.

$$T_{\text{Hüttig}} \approx 0,3 \cdot T_{\text{Schmelzpunkt}} \quad (2.1)$$

Kupferkatalysatoren sind aufgrund ihrer niedrigen Schmelztemperatur (1084°C) im Gegensatz zu Nickel (1455°C) oder Eisen (1535°C) sehr anfällig für thermisches Sintern.^[49] Großtechnische Verfahren, bei denen der Kupfer-Katalysator auf eine hohe Langzeitstabilität ausgelegt ist, werden daher bei Temperaturen unterhalb von 300°C betrieben. Aufgrund dieser Reaktionsbedingungen werden Desaktivierungen durch Verkokung zumeist nicht beobachtet.

Im Gegensatz dazu ist die Blockierung der katalytisch aktiven Zentren durch Verunreinigungen oder Begleitstoffe im Reaktionsmedium ein besonders kritischer Punkt bei der Verwendung kupferbasierter Trägerkatalysatoren. Bedingt durch die niedrigen Betriebstemperaturen ist eine Anreicherung von Katalysatorgiften an der Katalysatoroberfläche thermodynamisch favorisiert. Bereits geringe Konzentrationen im ppm- oder ppb-Bereich führen zu einer wesentlichen Reduzierung der katalytischen Aktivität.^[42,49]

2.2.3.1 Vergiftung

Vergiftungen gehören aufgrund der Vielzahl an Begleitstoffen im gasförmigen oder fluiden Feedströmen zu den häufigsten Ursachen der Katalysatordesaktivierung. Der Desaktivierungsmechanismus erfolgt über die kompetitiven Adsorptionsvorgänge zwischen

Reaktanten und Katalysatorgiften um aktive Zentren auf der Katalysatoroberfläche und äußert sich u.a. in einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit.^[42,46] Zudem können auch Reaktanten und Reaktionsprodukte bzw. -intermediate eine stärkere Chemisorption mit der Katalysatoroberfläche eingehen und aktive Zentren blockieren. Je nach Adsorptionsstärke wird zwischen permanenten und temporären Katalysatorgiften unterschieden.

Temporäre Katalysatorgifte gehen eine schwache, reversible Bindung mit der Oberfläche ein und reduzieren die Aktivität während der Betriebszeit. Bei gegebener Temperatur stellt sich an der Phasengrenzfläche zwischen Katalysatoroberfläche und gasförmigen bzw. fluiden Reaktionsmedium ein adsorptives Gleichgewicht der Katalysatorgifte ein. Bei einer Reduzierung der Katalysatorgiftkonzentration im Reaktionsmedium werden aktive Zentren wieder freigegeben, da gemäß des Adsorptionsgleichgewichtes ein Teil des adsorbierten Katalysatorgifts desorbiert.^[42] Bei der Hydrierung von Fettsäuremethylester mittels Kupferkatalysatoren können polyole Begleitstoffe im Edukt, wie beispielsweise Glycerin oder Monoglyceride, eine temporäre Vergiftung hervorrufen.^[23,36]

Bei einer permanenten Vergiftung ist die Adsorption so stark, dass keine Desorption des Katalysatorgiftes erfolgt und daher das aktive Zentrum dauerhaft blockiert ist. Zu den häufigsten permanenten Katalysatorgiften zählen Halogenide, schwefel-, phosphor- und siliziumhaltige Verbindungen sowie die metallischen Dämpfe der Elemente Zink, Zinn und Blei sowie Arsen und Quecksilber.^[23,36]

Darüberhinaus können weitere Effekte auf der Katalysatoroberfläche durch Vergiftungen hervorgerufen werden, die zu einer permanenten Abnahme der katalytischen Aktivität führen. In Abhängigkeit des Katalysatorgiltradius können gleichzeitig mehrere aktive Zentren blockiert werden. Zudem ist einerseits durch eine starke chemische Bindung die Möglichkeit der elektronischen Modifizierung von Nachbaratomen gegeben sowie die Umstrukturierung der Katalysatoroberfläche. Beide Effekte führen zu einer Veränderung der Katalysatorfähigkeiten bezüglich der Adsorption von Reaktanten bzw. zur Desorption von Produkten. Darüber hinaus können Katalysatorgifte den Zugang von adsorbierten Reaktanten zueinander verhindern. Ein weiterer Effekt äußert sich in der Reduzierung oder Blockierung der Oberflächendiffusion von adsorbierten Reaktanten.^[49]

2.3 Gaschromatographie

Gaschromatographische Trennverfahren zählen sowohl in der Forschung als auch in der Industrie zu den wichtigsten Analysemethoden für die simultane Bestimmung organischer Probenbestandteile. Dabei beruht die Trennung eines Probengemisches auf der Ausbildung von Verteilungsgleichgewichten zwischen einer flüssigen bzw. festen stationären Phase und einer gasförmigen mobilen Phase. Bedingt durch stoffspezifische Eigenschaften, wie beispielsweise Dampfdruck oder Polarität, ist die Verweildauer eines Analyten von der unterschiedlich starken Wechselwirkung mit der stationären Phase abhängig. Der Stofftransport innerhalb der stationären Phase wird durch die Geschwindigkeit der mobilen Phase bestimmt.^[51]

Die große Akzeptanz der Gaschromatographie (GC) beruht auf der hohen Trennleistung leicht- bis schwerflüchtiger Komponenten in einem weiten Konzentrationsbereich. Trotz der Vielzahl an stationären Phasen mit unterschiedlichen Trennselektivitäten gelangt die konventionelle eindimensionale Gaschromatographie (1D-GC) bei komplexen Probengemischen an die Grenzen einer effizienten Auflösung. Aufgrund von ähnlichen Stoffeigenschaften können Coelutionen die Folge sein. Eine Steigerung der Trennleistung kann durch die serielle Schaltung von zwei oder mehr Trennsäulen erzielt werden. Diese sogenannte mehrdimensionale Gaschromatographie zeichnet sich dadurch aus, dass entweder nur bestimmte Probenabschnitte oder die gesamte Probe unterschiedliche Trennmechanismen durchläuft und somit die Gesamtauflösung gesteigert wird.^[52]

2.3.1 Multidimensionale Gaschromatographie

In der Regel werden im Bereich der multidimensionalen GC-Analysen zwei Trennsäulen in Reihe geschaltet. Das Ziel der seriellen Säulenkopplung ist hierbei die Erhöhung der Peakkapazität n_c zur Verbesserung der Trennleistung.^[53] Für die zweidimensionale GC (GC-GC) ergibt sich die Peakkapazität n_c nach Gleichung 2.2 aus der Summe der einzelnen Peakkapazitäten 1n_c und 2n_c .^[54]

$$n_{c,GC-GC} = ^1n_c + ^2n_c \quad (2.2)$$

In Abbildung 2.8 ist der schematische Aufbau der GC-GC dargestellt. Bei dieser Art der Zielkomponentenanalyse, die auch unter dem Namen Heart-Cutting bekannt ist, erfolgt im ersten Schritt eine klassische Probenauf trennung auf der ersten Dimension. Einzelne Probenfragmente, innerhalb derer eine Coelution auftritt, werden über eine Ventil-Schaltung

oder ein Deans-Switch-System auf eine zweite Trennkapillare transferiert und dort mittels einer unterschiedlichen Trennselektivität nach weiteren Stoffeigenschaften getrennt.^[55]

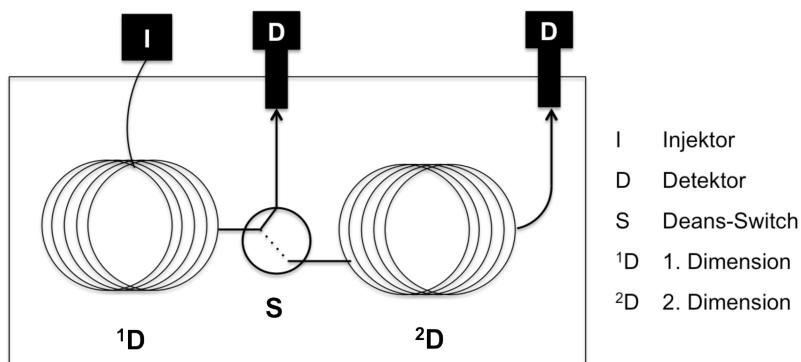


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der zweidimensionalen Gaschromatographie (GC-GC) (nach^[55])

Das Deans-Switch-System wurde 1968 von DEANS eingeführt und realisierte erstmals einen Probentransfer ohne mechanische Umschaltventile.^[56] Dieses System basiert auf der Regelung von Gasflüssen, die entweder einen Probentransfer von der ersten Dimension zum Detektor oder auf die zweite Dimension ermöglichen.

Die GC-GC-Technik wird erfolgreich bei Analysen, die auf bestimmte Stoffe ausgerichtet sind (Target-Analysen) oder bei Chiralitätsuntersuchungen eingesetzt. Die Nachteile dieser Methode beruhen einerseits auf Probendiskriminierungen durch die Säulenschaltung, andererseits ergibt sich eine hohe Gerätekomplexität, die eine einfache Anwendung limitiert. Darüber hinaus erfolgt die Trennung in der zweiten Dimension auf einer ebenfalls langen Trennsäule und resultiert in einer Verlängerung der Analysenzeiten. Zudem führt die Sequenzierung einzelner Chromatogrammabschnitte, aufgrund von Druckunterschieden am Ende der ersten Dimension, im Vergleich zur eindimensionalen GC zu einer Verschiebung der Retentionszeiten. Infolgedessen sind, in Abhängigkeit des eingesetzten Detektors, mehrere Messungen für eine eindeutige Peakzuordnung nötig.^[55]

Eine weitere Methode aus dem Bereich der mehrdimensionalen Gaschromatographie ist die komprehensive zweidimensionale Gaschromatographie (GCxGC).^[57-59] Diese Technik wurde Anfang der 1990er erstmalig von LIU und PHILIPS vorgestellt und diente u.a. zur Analyse von Erdölfraktionen.^[60] Das GCxGC-Verfahren zeichnet sich durch eine serielle Schaltung zweier Trennkapillaren mit unterschiedlichen stationären Phasen aus, bei der die gesamte Probe aus der ersten Dimension in die zweite Dimension überführt wird. Diese Art der Kopplung ermöglicht einen multiplikativen Anstieg der einzelnen Peakkapazitäten nach Gleichung 2.3.^[54]

$$n_{c,GCxGC} = {}^1n_c \cdot {}^2n_{\square} \quad (2.3)$$

In der ersten Dimension wird eine 15 bis 30 m lange Säule verwendet, deren Innendurchmesser zwischen 0,25 und 0,32 mm beträgt und eine Filmdicke von 0,1 bis 1 µm aufweist. Die Säule in der zweiten Dimension weist mit 0,5 bis 2 m eine deutlich kürzere Länge auf und besitzt einen geringeren Innendurchmesser von 0,10 bis 0,18 mm und einer Filmdicke von 0,10 bis 0,18 µm. Für eine orthogonale bzw. unabhängige zweidimensionale Stofftrennung werden bezüglich des Phasenmaterials unterschiedliche Trennselektivitäten benötigt.^[61] Der Begriff der Orthogonalität wird in Abschnitt 2.3.2 näher erläutert.

Die folgende Abbildung 2.9 zeigt den schematischen Aufbau eines GCxGC-Systems. Der Einbau der Trennsäulen kann einerseits in einem GC-Ofen erfolgen oder bezüglich der zweiten, kurzen Säule in einem separaten Ofen, der eine unabhängige Temperaturkontrolle der zweiten Dimension ermöglicht.^[55]

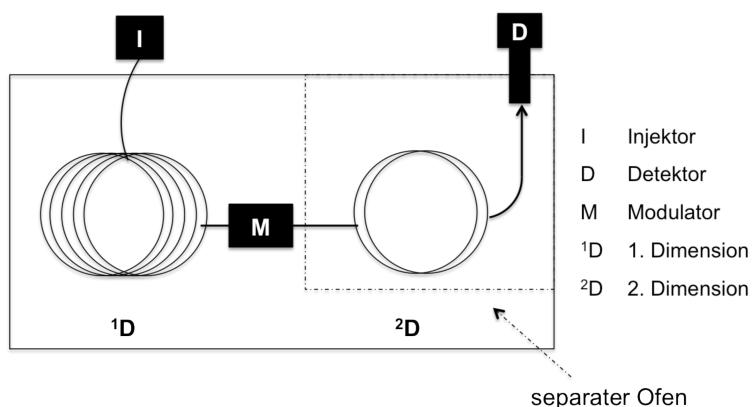


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der komprehensiven zweidimensionalen Gaschromatographie (GCxGC) (nach^[55])

Die beiden Trennkapillaren sind über eine Schnittstelle, dem sogenannten Modulator, miteinander verbunden. Die prinzipielle Funktionsweise eines Modulators beruht auf der Unterstützung des Probentransfers von der ersten auf die zweite Dimension, indem eine kurzweilige Fokussierung einzelner Probenfragmente erfolgt, bevor diese auf die zweite Dimension reinjiziert werden. Eine detaillierte Beschreibung der Funktionsweise erfolgt in Abschnitt 2.3.3.

2.3.2 Orthogonalität

Es besteht ein orthogonales Trennsystem, wenn ein Probengemisch nach zwei voneinander unabhängigen Selektivitäten aufgelöst wird.^[62] Innerhalb der zweidimensionalen Gaschromatographie ist dieses Konzept allerdings nur bedingt durchführbar, da jede

Trennung, unabhängig vom gewählten Phasenmaterial, sowohl auf dem Dampfdruck der Analyten beruht, als auch auf deren Wechselwirkung mit der stationären Phase.^[63]

Bei einer klassischen GCxGC-Säulenkombination befindet sich in der ersten Dimension eine unpolare stationäre Phase, indem entweder eine 100 %-Dimethylpolysiloxanphase oder eine 5 %-Phenyl/95 %-Dimethylpolysiloxanphase verwendet wird. Hierbei erfolgt die Substanztrennung hauptsächlich aufgrund von unterschiedlichen Dampfdrücken, wobei unpolare Analyten eine stärkere Wechselwirkung mit der stationären Phase eingehen. Zur Einhaltung des orthogonalen Systems sollte daher in der zweiten Dimension eine Trennung nach einer weiteren Stoffeigenschaft erfolgen. Hierbei werden häufig mäßig polare Phasen wie 35 - 50 % Phenyl-/65 - 50 %-Dimethylpolysiloxanphasen oder hochpolare Polyethylen-glykolphasen eingesetzt.^[61]

Im Gegensatz zur GC-GC ist die Länge der zweiten Dimension auf 0,5 – 2 m begrenzt. In Kombination mit einem kleineren Säuleninnendurchmesser hat dies zur Folge, dass nur eine sehr kurze Analysendauer im Sekundenbereich (2 – 8 s) benötigt wird und die Trennung somit unter isothermischen Bedingungen erfolgt. Die einzelnen Analytsegmente weisen daher kurz vor der Reinjektion auf die zweite Dimension einen identischen Dampfdruck auf. Die Trennung basiert somit ausschließlich auf unterschiedlichen Polaritätsverhältnissen und das Orthogonalitätsprinzip kann realisiert werden.^[55]

Die Verwendung eines orthogonalen Trennsystems hat eine systematische Anordnung strukturähnlicher Analyten im GCxGC-Chromatogramm zur Folge. Bei der Identifizierung von unbekannten Verbindungen können somit strukturelle Eigenschaften bereits bestimmt werden.^[64] Zudem führen auch unkonventionelle Säulenkombinationen, wie beispielsweise der Reversed-Phase-Modus (polar/unpolar) zu einer effektiven Trennung komplexer Probengemische.^[65,66]

2.3.3 Modulation

Die Aufgabe eines Modulators besteht im Wesentlichen aus dem Transfer der Probe von der ersten in die zweite Dimension. Darüber hinaus werden an den Modulator, unabhängig von der Bauart des eingesetzten Systems, folgende Anforderungen gestellt:^[61]

- kontinuierliche Akkumulation des Eluates von der ersten Dimension
- Fokussierung der akkumulierten Analytsegmente
- schnelle Remobilisierung und Injektion der akkumulierten Analytsegmente als schmale Banden in die zweite Dimension

Das Peaksignal für einen Analyten aus der ersten Dimension wird durch den Modulationsprozess in mehrere Segmente unterteilt, wobei jedes Segment einzeln über die zweite Dimension eluiert.^[64] Um die Trennung aus der ersten Dimension zu erhalten, sollte ein Signal mindestens dreifach moduliert werden. Die Aufteilung des einzelnen ¹D-Signals führt zur Reinkjection von schmalen Peakbanden, die im Bereich von 50 – 600 ms liegen. Der Modulationsprozess sollte daher innerhalb eines Zeitraumes von 2 – 8 s abgeschlossen sein.^[55]

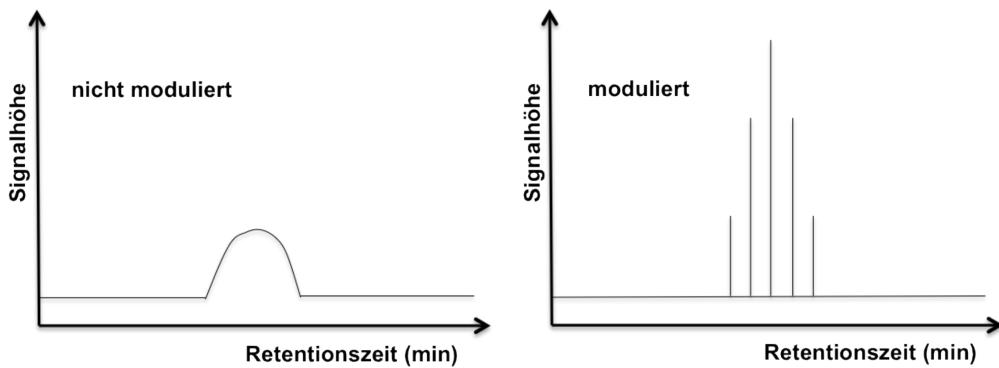


Abbildung 2.10: Vergleich der Peaksignale im nicht modulierten und modulierten Modus (nach^[55])

Der Fokussierungsschritt bewirkt somit eine größere Trenneffizienz isovolatiler Analyten sowie eine niedrigere Bestimmungsgrenze aufgrund der gestiegenen Peakhöhe (Abbildung 2.10).^[67] Die Trennung in der zweiten Dimension ist beendet, bevor die darauffolgende Fraktion injiziert wird. Bei einer zu starken Retardierung eines Analyten innerhalb der zweiten Dimension wird ein Signalumbruch (*wrap around*) beobachtet und eine vollständige Elution wird erst im nächsten Modulationsschritt erfolgen. Dieses Phänomen ist zumeist unerwünscht und kann zu Coelutionen führen.^[61]

Seit Beginn der GCxGC-Technik im Jahr 1991 sind insgesamt drei unterschiedliche Modulatortypen (Thermo-, Kryo- und Ventilmodulatoren) entwickelt worden, deren Fokussierungsschritt durch unterschiedliche Techniken realisiert wird.^[68]

Der erste kommerziell erhältliche Modulator wurde Ende der 1990er von PHILIPS *et al.* entwickelt und basiert auf dem Prinzip der Fokussierung von Analyten durch eine starke Retardation auf einer 10 cm langen Modulationskapillare, die wiederum mit einer stationären Phase von 3,5 µm Filmdicke belegt ist. Bei diesem sogenannten Thermo-Sweeper-Modulator handelt es sich um ein System, bei dem ein rotierender Heizstab mit einer Temperatur von 100 °C oberhalb der Ofentemperatur über die zusätzlich eingebaute Modulationskapillare zwischen erster und zweiter Dimension fährt (Abbildung 2.11a). Durch die höhere Temperatur des Heizstabes werden die akkumulierten Analyten remobilisiert und gelangen in die Gasphase. Mithilfe des Trägergases und des rotierenden

Heizstabes werden die Analyten über das Säulensegment in die zweite Dimension überführt.^[69]

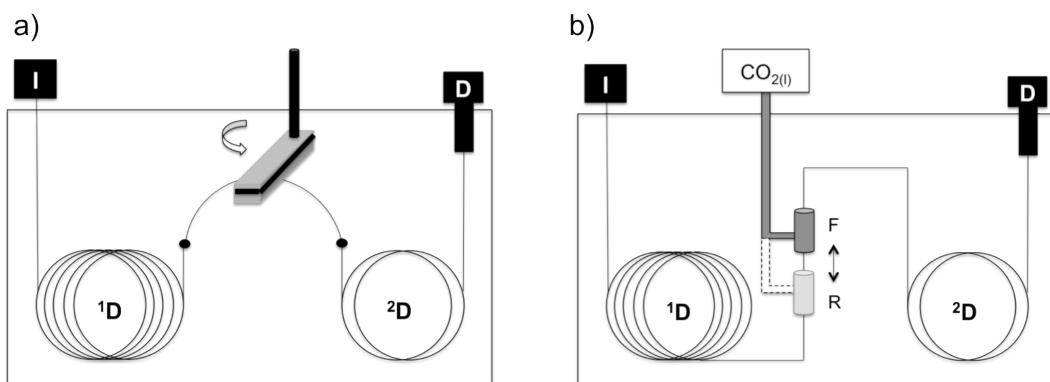


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung des Thermo-Sweeper-Modulators (a) und LMCS-Modulators (b); F: Fokussierung; R: Remobilisierung (nach^[61])

Thermische Modulatorsysteme weisen erhebliche Nachteile auf, da die Anwendung auf einen bestimmten Flüchtigkeitsbereich begrenzt ist.^[55] Einerseits ist die Fokussierung leichtflüchtiger Stoffe nicht möglich, da die Starttemperatur bereits sehr hoch ist und eine Retardierung jener Stoffe nicht erfolgen kann. Zudem resultiert die vorgegebene Temperaturdifferenz von 100 °C zwischen Heizstab und Säulenofen in einer Limitierung der maximalen Ofentemperatur, um einer Beschädigung des Säulenmaterials vorzubeugen.^[63]

Der Einsatz eines Kryomodulators wurde Ende der 1990er von KINGHORN und MARRIOTT beschrieben und basiert auf der Fokussierung von Analyten durch kryogekühlte Flüssigkeiten.^[70] Die Funktionsweise dieses longitudinal modulierten Kryosystems (*longitudinally modulated cryogenic system*, LMCS) ist in Abbildung 2.11b dargestellt. Zu Beginn des Kühlzyklus werden die Analyten in Position F mittels einer mit flüssigen Kohlenstoffdioxid (CO_2) umspülten Kühlfaße auf der Trennsäule fokussiert. Anschließend wird die Kühlfaße longitudinal abwärts bewegt und die akkumulierten Fraktionen werden durch die umgebende Ofentemperatur remobilisiert (Position R), um auf die zweite Dimension zu gelangen. Zu den Nachteilen dieses Systems zählt die ineffiziente Modulation von leichtflüchtigen Analyten unterhalb des Siedepunktes von Hexan, aufgrund der relativ hohen Temperatur des Kühlsystems (ca. -70 °C).^[55] Darüber hinaus wurden auch bei diesem System, ähnlich zum Thermo-Sweeper-Modulator, wartungsintensive bewegliche Teile eingebaut, die für einen Dauerbetrieb nicht geeignet sind.

Um den Einsatz beweglicher Teile zu vermeiden, wurden Anfang 2000 drei unterschiedliche Arten von kryodüsenbasierten Modulatoren entwickelt.^[71-73] Die Funktionsweise dieser Modulatoren basiert auf dem Prinzip, die akkumulierten Analytsegmente von der ersten Dimension mittels Abkühl- und Aufwärmzyklen zu fokussieren und innerhalb kürzester

Zeit in die zweite Dimension zu reinjizieren. Die Unterschiede liegen zum einen in der Anzahl der verwendeten Düsen (ein, zwei oder vier Düsen), um einen Abkühl- und Aufwärmzyklus durchzuführen, sowie der kryogenen Flüssigkeit zur Fokussierung (CO_2 oder N_2). Am Beispiel des im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Quadjet-Modulatorsystems der Fa. Zoex wird das allgemeine Prinzip näher erläutert.

Der Quadjet-Modulator wird mit zwei Kühl- und Heißdüsenpaaren (engl.: *jets*) betrieben, wobei die alternierenden Abkühl- und Aufwärmphasen manuell einstellbar sind und für die Länge einer Modulationsperiode jeweils einmal aktiviert werden. Die Kühlung des Säulensegments erfolgt durch einen gasförmigen Stickstoffstrom, der wiederum mit flüssigem Stickstoff auf ca. $-180\text{ }^\circ\text{C}$ heruntergekühlt wird. Die Erwärmung hingegen wird durch einen heißen Luftstrom realisiert.^[71]

In der folgenden Abbildung 2.12 sind die einzelnen Schritte des Modulationsprozesses dargestellt.

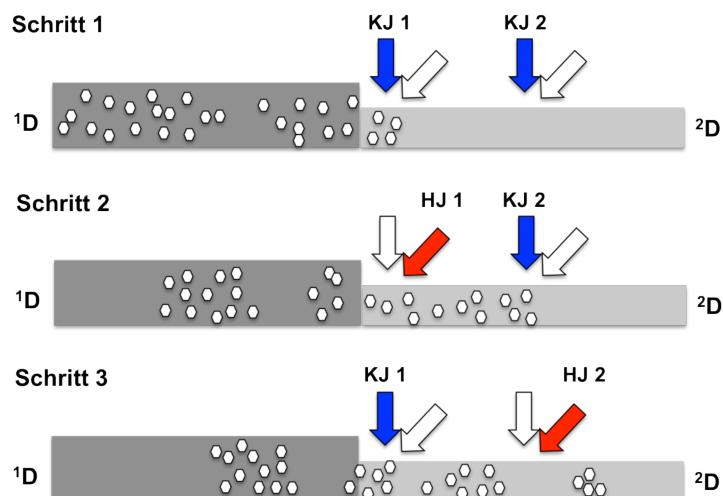


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Quad-Jet-Modulators; Kühljet (KJ) an: blau, Heißjet (HJ) an: rot; inaktiver Jet: weiß (nach^[55])

Zu Beginn der zweiten Trennsäule erfolgt im ersten Schritt die Fokussierung mittels des Kühljets (KJ) 1. Der Heißjet (HJ) 1 im zweiten Schritt bewirkt die Remobilisierung und die Analyten wandern zum zweiten aktivierte Kühljet (KJ 2), um dort wiederum zu akkumulieren. Der letzte Schritt beinhaltet eine erneute Remobilisierung durch den zweiten Heißjet (HJ 2), wodurch die Analyten auf die zweite Dimension überführt werden. Währenddessen wird über den ersten Kühljet der nächste Modulationsschritt eingeleitet. Durch dieses zweistufige System kann das Durchbrechen von Analyten verhindert werden, da mindestens ein Kühljet zur Fokussierung stets aktiv ist.^[55,64]

Ventil-Modulatoren beruhen auf dem Prinzip der schnellen Ventilumschaltung von Gasflüssen und arbeiten rein mechanisch.^[64] Der erste ventilbasierte Modulator wurde 1998 von BRUCKNER *et al.* entwickelt und bestand aus einem beheizbaren Sechswegeventil als Schnittstelle, wobei vier Ventile für den Modulationsprozess genutzt wurden.^[74] Dabei wird das Eluat nach erfolgter Trennung auf der ersten Dimension in einem Ventilsystem für die Dauer einer Modulation gesammelt und anschließend durch das schnelle Umschalten eines Ventils mit hohem Druck auf die zweite Dimension überführt. Die Problematik bei diesem System besteht in dem niedrigen Probentransfer von 10 – 20 % und ist daher zur Spurenanalytik ungeeignet. Als alternatives Verfahren wurde von SEELEY *et al.* eine Probenschleife eingebaut, um alle sechs Ventile zu nutzen.^[75] Mithilfe dieses Systems konnte der Probentransfer auf 80 % gesteigert werden. Der Vorteil der Ventil-Modulatoren liegt in der kostengünstigen Bauweise. Darüber hinaus können schnelle Modulationszeiten von einer Sekunde erreicht werden. Nachteilig zeigen sich zum einen die Temperaturbegrenzung, bedingt durch das Ventilmaterial, sowie die hohen Flussraten, die eine Detektion mittels Massenspektrometrie nicht ermöglicht.^[55]

2.3.4 Detektoren

Zu den Leistungsmerkmalen der GCxGC-Technik zählt vor allem die höhere Empfindlichkeit gegenüber konventionellen GC-Systemen. Bedingt durch Fokussierungseffekte während der Modulation werden schmale, nah beieinander liegende Peaks mit Basisbreiten von 50 – 600 ms generiert. Um die Detektion jedes einzelnen Peaks zu gewährleisten, werden hohe Anforderungen an das Detektionssystem gestellt. Dazu gehört neben einem geringen internen Volumen eine kurze Ansprechzeit, um die Vielzahl an Signalen mit hoher Genauigkeit zu registrieren.^[64] Darüber hinaus benötigt der verwendete Detektor eine hohe Datenaufnahmerate von 100 – 200 Hz, um die schmalen Peaks rekonstruieren zu können und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu reduzieren. Unter Berücksichtigung dieser Anforderungen werden im nicht-spektrometrischen Bereich u.a. Flammenionisationsdetektoren (FID), sowie Mikro-Elektroneneinfangdetektoren (μ -ECD) mit einem GCxGC-System gekoppelt.^[57] Diese Detektoren erweisen sich jedoch bei Analysen von unbekannten Substanzen als ungeeignet, da keine strukturellen Informationen erhältlich sind. Zu diesem Zweck werden massenselektive Detektoren erfolgreich eingesetzt.^[55]

Die typischen Kopplungen von Gaschromatographen mit Massenanalysatoren, wie beispielsweise Quadrupol-, Ionenfallen- und Sektorfeldanalysatoren, haben im Bereich der GCxGC-Technik keine große Bedeutung, da ihre Scanraten für die komplexen Substanzgemische häufig unzureichend sind.^[57] Fest etabliert hat sich allerdings der Flugzeitmassenanalysator (*Time-of-Flight*, TOF), da die hohe Datenaufnahmerate von bis zu

500 Spektren/s in Kombination mit einer leistungsstarken Datendekonvolutionssoftware die Trennung von coeluierenden Peaks, selbst im Spurenbereich, ermöglicht.^[64]

Anhand von Abbildung 2.13 soll die grundlegende Funktionsweise eines Massenspektrometers näher erläutert werden.

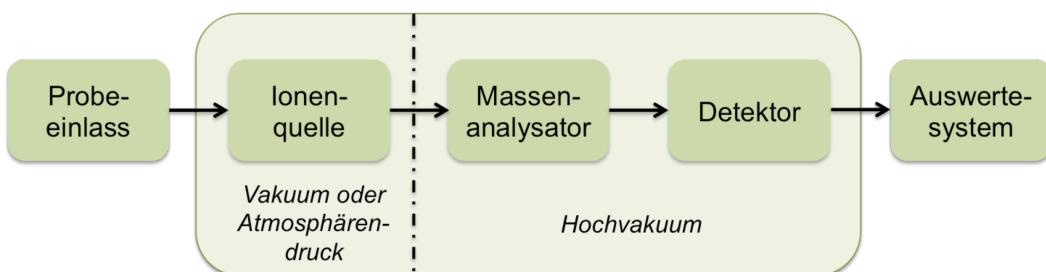


Abbildung 2.13: Schematischer Aufbau eines Massenspektrometers

Im Anschluss an die gaschromatographische Trennung erfolgt die Überführung der Analyten über eine Transferkapillare in eine unter Vakuum oder Atmosphärendruck stehende Ionenquelle. Dort werden die neutralen Analyten in Abhängigkeit der gewählten Ionisationsmethode ionisiert.^[76] Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete GCxGC-(TOF)MS-System der Fa. LECO verfügt über eine Elektronenstoßionisation (EI). In Abbildung 2.14 sind die einzelnen Schritte dieser Ionisationstechnik innerhalb der Ionenquelle schematisch dargestellt.

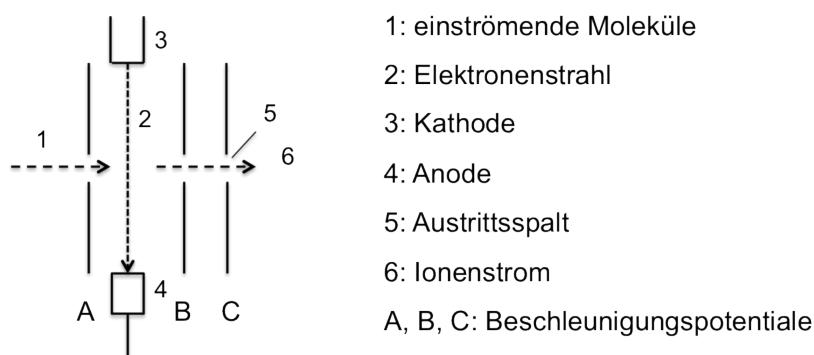


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung einer EI-Ionenquelle (nach^[77])

Die Bildung positiver Molekül-Ionen wird bei der Elektronenstoßionisation mithilfe einer hinreichend hohen Energie zur Entfernung eines Elektrons aus der höchst besetzten Elektronenschale realisiert. Dabei tritt zunächst eine Wechselwirkung zwischen dem einfließenden Molekülstrom (1, Abbildung 2.14) und dem senkrecht dazu stehenden Elektronenstrahl (2) ein, der von einer Glühkathode (3) zu einer Anode (4) hin beschleunigt wird. Infolgedessen wird die notwendige Energie zur Abspaltung eines Elektrons auf das

neutrale Molekül nach Gleichung 2.4 übertragen und es entsteht u.a. das Molekülradikalkation $M^{+\cdot}$.^[77]



Die Beschleunigungsspannung zwischen Glühkathode und Anode beträgt 70 V. Die dadurch generierte Elektronenenergie von 70 eV bewirkt, dass neben der notwendigen Energie (7 – 15 eV) zur Ionisation zusätzlich eine hohe Überschussenergie im Molekül vorliegt.^[76] Die Umwandlung dieser Anregungsenergie in Schwingungsenergie führt zu Fragmentierungsreaktionen. Darüber hinaus kann bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV eine maximale Ionenausbeute generiert werden, was wiederum zu einer hohen Reproduzierbarkeit der Massenspektren führt. Dies erleichtert zudem die Vergleichbarkeit von Spektren, die mit einem anderen Massenspektrometer aufgenommen wurden bzw. aus Datenbanken stammen.^[76]

Der Ionenstrom durchläuft ein Potentialgefälle (A-C, Abbildung 2.14), die sogenannte Beschleunigungsspannung U , wodurch die Ionen der Masse m und der Ladung $q = z \cdot e$ beschleunigt werden und mit einer hohen kinetischen Energie E_{kin} in den Flugzeitmassenanalysator eintreten. Dort erfolgt die Trennung der Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (m/z). Für einfach geladene Ionen ($q = 1$) gilt:

$$E_{kin} = z \cdot e \cdot U = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 \quad (2.5)$$

E_{kin} = kinetische Energie	z = Ladungszahl	e = Elementarladung
U = Beschleunigungsspannung	m = Masse	v = Geschwindigkeit

Alle Ionen besitzen beim Eintritt in den Massenanalysator unabhängig von ihrer Masse die gleiche kinetische Energie. Die Geschwindigkeit v der Ionen ist während der Flugzeit bei konstanter Spannung U umgekehrt proportional zur Quadratwurzel ihrer Masse m .

$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot e \cdot U}{m}} \quad (2.6)$$

Das Ende des Flugrohrs wird bei leichteren Ionen daher schneller erreicht, als bei schwereren Ionen. Im Anschluss werden die getrennten Ionen durch einen Kollektorspalt geleitet und treffen dort auf einen Auffänger, wo sich die Ionen entladen. Die Anzahl der Elektronen wird durch einen Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) erhöht und gleichzeitig registriert.^[78] Die Messdaten werden beim Flugzeitmassenspektrometer in Form eines

Totalionenstroms (*Total Ion Current, TIC*) wiedergegeben, der die Gesamtzahl der durch den Analysator tretenden Ionen darstellt. Für weitere Informationen bezüglich der Funktionsweise von Flugzeitmassenspektrometern sei auf Fachliteratur verwiesen.^[79, 81]

2.3.5 Datenanalyse

Nachdem der zeitabhängige Datenstrom den Detektor passiert hat, erfolgt die softwaregesteuerte Visualisierung anhand eines zweidimensionalen Konturplot-Chromatogramms.^[64]

Wie bereits in Abschnitt 2.3.2 erläutert, werden aus dem Rohchromatogramm (A, Abbildung 2.15) separate Chromatogrammabschnitte (B) generiert, die auf der jeweiligen Modulationsperiode basieren. Die sequentielle Anordnung (C) dieser Abschnitte führt zu einer zweidimensionalen Fläche (D), deren Achsen jeweils die Retentionszeiten in Sekunden anzeigen.^[55] Für ein dreidimensionales Chromatogramm (E) wird die Fläche um die z-Achse erweitert. Die unterlegten Farben des Kontur-Plots kennzeichnen die Intensitätsverhältnisse der einzelnen Peaks, wobei rot den höchsten Wert darstellt.

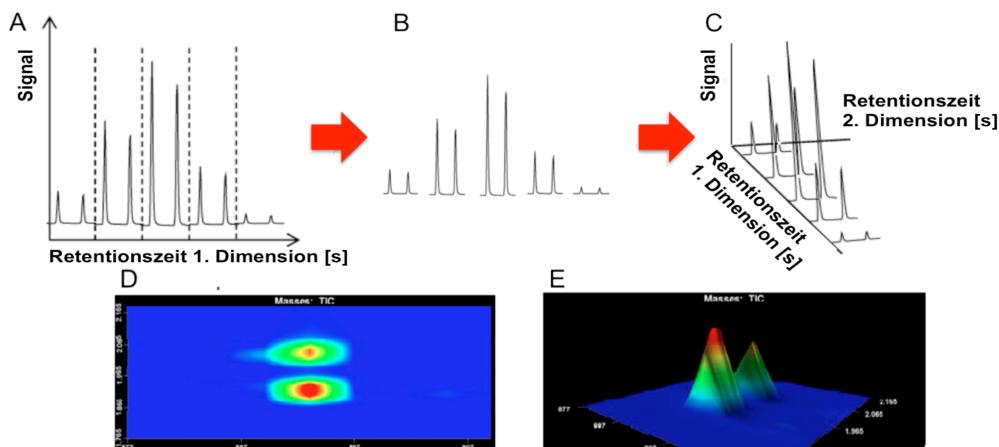


Abbildung 2.15: Konzept der komprehensiven zweidimensionalen Datenanalyse (modifiziert nach^[81])

3 Aufgabenstellung

Die Hydrierung von Fettsäuremethylestern zu Fettalkoholen ist von einer Vielzahl an Parallel- und Folgereaktionen begleitet. Dabei resultiert insbesondere bei großtechnischen Prozessen im Tonnenmaßstab der Verlust an Wertprodukt in einem wirtschaftlichen Schaden in Höhe von mehreren Millionen Euro pro Jahr.

Um eine nachhaltige Prozessoptimierung zur Steigerung der Gesamteffizienz anzustreben, können aus verfahrenstechnischer Sicht unterschiedliche Strategien durchgeführt werden. Die Aufreinigung des Feeds, zur Entfernung kritischer Begleitstoffe, zählt zu den kostenintensivsten Verfahrensschritten. Darüber hinaus kann neben der Anpassung der Reaktionsführung durch das Prinzip „Versuch und Irrtum“, das Screening geeigneter Katalysatoren eine Reduzierung des Nebenkomponentenanteils erzielen. Als Alternative hierzu dient ein intensives Prozessverständnis, insbesondere um Bildungswege von Nebenkomponenten über die Aufklärung von Einflüssen verschiedenster Begleitstoffe im Feed auf die Reaktionsausbeute zu überprüfen.

Vor diesem Hintergrund ist eine geeignete Analysemethode, sowohl zur Identifizierung als auch zur Quantifizierung von Nebenkomponenten, die bis in den Spurenbereich hinein gebildet werden, zu entwickeln, zu standardisieren und validieren, um somit ein analytisches Werkzeug zur Durchführung von verschiedenen Optimierungsversuchen zu erhalten. Ausgehend von ersten Voruntersuchungen sollte hier auf die GCxGC-(TOF)MS, aufgrund ihrer äußerst hohen Leistungsfähigkeit, zurückgegriffen werden.

In Kooperation werden verschiedene Labor- und Großversuche durchgeführt, um unterschiedliche technische Verfahrensgrößen im Hinblick auf Ausbeuteverluste und Reaktionskomponenten zu untersuchen.

Im Anschluss daran soll aufbauend auf den Erkenntnissen der experimentellen Befunde ein Reaktionsnetzwerk aufgestellt werden, um eine Weiterentwicklung des chemischen Verständnisses, bezüglich der Einflüsse zur Bildung von Nebenkomponenten, anzustreben.

4 Ergebnisse und Diskussion

Bei der industriellen Herstellung von gesättigten Fettalkoholen aus nachwachsenden Rohstoffen werden anhand von Parallel- und Folgereaktionen Nebenkomponenten gebildet, deren Abtrennung nur unter einem erhöhten Aufwand in Anbetracht kostenintensiver Faktoren erfolgt. Eine Prozessintensivierung hinsichtlich ressourcenschonender Optimierungsschritte lässt sich daher nur über Kenntnisse möglicher Ursachen effizient gestalten. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen die Reaktionsverläufe dieser Nebenkomponenten während der Hydrierung von Fettsäuremethylestern mittels komprehensiver zweidimensionaler Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GCxGC-MS) untersucht werden, um der Bildung von Nebenkomponenten gezielt entgegenzuwirken. Der Anstieg der chromatographischen Empfindlichkeit durch eine höhere Auflösung sowie einer größeren Peakkapazität ermöglichen es dieser Analysentechnik, einen deutlich höheren Informationsgehalt gegenüber der konventionellen eindimensionalen Gaschromatographie (1D-GC) zu erhalten und stellt somit ein unverzichtbares Werkzeug zur Optimierung von großtechnischen Verfahren dar. Der erste Abschnitt dieses Kapitels beschäftigt sich daher mit der methodischen Entwicklung des analytischen Verfahrens, um das große Potential der GCxGC-MS-Technik bezüglich der vorliegenden Probenkomplexität auszuschöpfen.

Bei der Hydrierung von Fettsäuremethylestern handelt es sich um einen heterogen katalysierten Prozess. Dabei nehmen sowohl Katalysatoreigenschaften als auch Begleitstoffe im Feed Einfluss auf die Bildung von Nebenkomponenten. Im zweiten Abschnitt dieses Kapitels werden die experimentellen Befunde der einzelnen Versuchsreihen vorgestellt und diskutiert. Der Fokus der Versuchsreihen I und II liegt auf der Untersuchung einzelner Begleitstoffe und deren Einfluss auf die Bildung von Nebenkomponenten. In den weiteren Versuchsreihen III und IV wird das Reaktionsnetzwerk eines neuen Hydrierkatalysators untersucht und mit dem bereits etablierten System in Bezug gesetzt.

Ein intensiveres Verständnis hinsichtlich des komplexen Reaktionsnetzwerkes ist für die Optimierung chemischer Prozesse unvermeidlich. Der letzte Abschnitt behandelt daher die Postulierung von Reaktionsmechanismen zur Bildung von Nebenkomponenten.

4.1 Analytik

Produkte aus nachwachsenden Rohstoffen stellen hoch komplexe Gemische dar. Neben den gewünschten Hauptkomponenten beinhalten sie Substanzen, die teilweise im Spurenbereich liegen und mittels 1D-GC nicht ausreichend nachweisbar sind.^[82] Die analytische Herausforderung der vorliegenden Arbeit liegt in der Entwicklung einer Messmethodik, die einerseits einen maximalen Informationsgehalt der einzelnen Proben hinsichtlich ihres Nebenkomponentenspektrums zulässt, jedoch auch industrierelevant bzw. zeitschonend angewandt werden kann. Daher sollte einerseits die Etablierung einer in früheren Arbeiten entwickelten GCxGC-Methode durch systematische Untersuchungen durchgeführt und ggf. optimiert werden. Ein weiterer Schwerpunkt liegt in der Entwicklung einer geeigneten GCxGC-Methodik zur Quantifizierung einzelner Nebenkomponenten. Diese Thematik wird im Abschnitt 4.2.2.2 näher betrachtet.

Für den Einsatz der GCxGC-Technik zur Bestimmung von Nebenkomponenten in nativen Fettalkoholen stehen spezifische Parameter zur Steigerung der Trenneffizienz und Erhöhung der Sensitivität zur Verfügung. Neben Parametern, die auch in der 1D-GC zur Erhöhung der Trenneffizienz genutzt werden (Heizrate, Haltezeit der Ofenstarttemperatur, Trägergasgeschwindigkeit), stehen insbesondere die Auswahl einer geeigneten Trennsäulenkombination sowie Modulationsparameter im Vordergrund der Optimierung.^[83] Da schon Vorarbeiten zur Trennung von Nebenkomponenten in Fettalkoholen mittels GCxGC-(TOF)MS von BRAUN durchgeführt worden sind, wurden einige Parameter, wie beispielsweise Injektionstemperatur, Trägergasgeschwindigkeit und Start- und Endtemperatur, für die vorliegende Arbeit übernommen.^[84] Die Unterschiede zur vorangegangen Arbeit liegen sowohl in der höheren Komplexität der Proben als auch im verwendeten Splitverhältnis. Die Proben in der vorliegenden Arbeit werden im splitlosen Modus vermessen, sodass, im Gegensatz zum zuvor angewandten Splitverhältnis von 1:100, mehr Nebenkomponenten durch die höhere Empfindlichkeit nachweisbar sind und einige Parameter somit erneut überprüft werden müssen.

Die nachfolgenden Methodenoptimierungen werden unmittelbar an der Fettalkoholprobe V5 durchgeführt, da eine Abbildung des gesamten Nebenkomponentenspektrums durch eine Standardlösung nicht realisierbar ist. Eine detaillierte Beschreibung dieser Probe ist in Kapitel 4.2.2 zu finden.

4.1.1 GCxGC-Methodenoptimierung

Säulenauswahl

Bei einer klassischen GCxGC-Säulenkombination wird in der ersten Dimension eine 15 – 30 m lange Säule mit einer unpolaren stationären Phase verwendet, um die Analyten anhand ihrer unterschiedlichen Dampfdrücke zu trennen. In der vorliegenden Arbeit wurde für die erste Dimension eine ZB-5MSi-Säule der Fa. Phenomenex mit 5 %-Phenyl-/95 %-Dimethylpolysiloxan (Länge $l = 30 \text{ m}$; Innendurchmesser $d_i = 0,25 \text{ mm}$; Filmdicke $d_f = 0,25 \mu\text{m}$) als stationäre Phase verwendet. Laut Herstellerangaben ist diese Trennsäule besonders für massenspektrometrische Analysen geeignet und weist eine Maximaltemperatur von 370 °C auf.

In der zweiten Dimension erfolgt die weitere Auftrennung des Probengemisches auf einer sehr kurzen ($l = 1 - 2 \text{ m}$), mäßig polaren Säule, um die akkumulierten Analytsegmente ähnlichen Dampfdrucks auf die zweite Dimension innerhalb einer kurzen Modulationsperiode von wenigen Sekunden zu reinjizieren. Die Verwendung von Säulen mit hochpolaren stationären Phasen, wie beispielsweise Polyethylenglykol, ist für eine zweidimensionale Trennung in einem breiten Flüchtigkeitsbereich nicht geeignet, da diese Trennsäulen lediglich Maximaltemperaturen von bis zu 260 °C aufweisen. In Anlehnung an frühere Arbeiten wurde daher eine mäßig polare Trennsäule mit einem Verhältnis von 50 %-Phenyl-/50 %-Dimethylpolysiloxan als stationäre Phase verwendet, die eine maximale Betriebstemperatur von 340 °C aufweist.

Die Analyse der Fettalkoholprobe V5 ergab eine Vielzahl an Nebenkomponenten im hochsiedenden Bereich. Bedingt durch die relativ niedrige Maximaltemperatur (340 °C) der stationären Phase in der zweiten Dimension konnte nicht vollkommen ausgeschlossen werden, dass weitere Analyten bei höheren Siedepunkten eluieren. Hierbei wird die Problematik von klassischen Säulenkombinationen innerhalb der komprehensiven zweidimensionalen Analytik deutlich. Die finale Temperatur des verwendeten Temperaturregelmessers wird durch die höhere Phasenpolarität in der zweiten Dimension begrenzt. Der Betrieb von Trennsäulen nahe oder oberhalb der maximalen Arbeitstemperatur führt jedoch zum sogenannten Säulenbluten und äußert sich durch den kontinuierlichen Abbau des Polymerfilms, in Folge dessen eine dauerhafte Schädigung des Säulenmaterials eintritt. Der Einsatz einer Trennsäule mit einer niedrigeren Polarität in der zweiten Dimension hebt zwar einerseits die maximale Betriebstemperatur an, andererseits hat dies jedoch Auswirkungen auf das orthogonale System und resultiert in einer Reduzierung des Trennverhaltens.

Zur Untersuchung des Trennverhaltens in der zweiten Dimension wurden drei verschiedene mäßig polare Trennsäulen der Fa. Phenomenex getestet (Tabelle 4.1):

Tabelle 4.1: Auflistung der getesteten mäßig polaren stationären Phasen für die zweite Dimension

Nr.	Säulenbezeichnung (stationäre Phase)	T_{\max} [°C]	Länge l [m]	Innendurchmesser d_i [mm]	Filmdicke d_f [μm]	Phasenverhältnis β
1	ZB-50 (50 %-Phenyl-/50 %-Dimethylpolysiloxan)	340	1	0,10	0,10	250
2	ZB-35 (35 %-Phenyl-/65 %-Dimethylpolysiloxan)	360	1	0,10	0,10	250
3	ZB-35 HT (35 %-Phenyl-/65 %-Dimethylpolysiloxan)	400	1	0,18	0,18	250

Die Polarität der Trennsäule ZB-35 (2) ist im Vergleich zur ZB-50 (1) um 30 % reduziert, die Temperaturstabilität steigt jedoch auf 360 °C an. Darüber hinaus wurde zusätzlich eine Hochtemperatursäule (HT-Säule) getestet, die ebenfalls ein Polaritätsverhältnis von 35 %-Phenyl-/65 %-Dimethylpolysiloxan (3) aufweist und deren Temperaturobergrenze 400 °C beträgt. Da diese Trennsäule im Vergleich zu 1 und 2 nicht in denselben Dimensionen erhältlich ist, beträgt der Innendurchmesser $d_i = 0,18 \text{ mm}$ und die Filmdicke $d_f = 0,18 \mu\text{m}$.

Das Phasenverhältnis β ist gemäß Gleichung 4.1 ein dimensionsloser Faktor und ist durch das Verhältnis zwischen Säulenradius r und Filmdicke d_f definiert. Der Retentionsfaktor k steht im Zusammenhang mit β und verhält sich indirekt proportional (Gleichung 4.2).^[85] Für die Auflösung von Analyten bedeutet dies, dass eine stärkere Retardierung eintritt, wenn das Phasenverhältnis kleiner wird, indem entweder die Filmdicke zunimmt oder ein kleinerer Innendurchmesser verwendet wird.^[86] Die Beurteilung der Leistungsfähigkeit erfolgt unabhängig vom Phasenverhältnis, da die drei untersuchten Säulen ein Verhältnis von $\beta = 250$ aufweisen.

$$\beta = \frac{r}{2d_f} \quad (4.1)$$

$$K_c = k\beta = k \left(\frac{r}{2d_f} \right) \quad (4.2)$$

$$K_c = \frac{c_s}{c_m} \quad (4.3)$$

r = Säulenradius in μm

d_f = Filmdicke in μm

K_c = Verteilungskonstante

c_s = Analytkonzentration in der stationären Phase

c_m = Analytkonzentration in der mobilen Phase

Die Trennung der Probe V5 ist in der folgenden Abbildung 4.1 für die drei verschiedenen Säulenkombinationen dargestellt. Neben der Anforderung nach einer höheren Maximaltemperatur, dienen als Ausgangspunkt zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit die Peakform und das Trennverhalten innerhalb der zweiten Dimension.

Zunächst wurden die beiden Säulenkombinationen ZB-5MSi/ZB-50 (1) und ZB-5MSi/ZB-35 (2) (Abbildung 4.1a+b) miteinander verglichen, um den Einfluss der verminderten Phasenpolarität zu untersuchen. Im vorderen und mittleren Retentionsbereich ist hinsichtlich der Peakform ein identisches Verhalten zu erkennen. Im Gegensatz dazu kann für Säulenkombination 2 im Bereich der hochsiedenden Analyten eine stärkere Retardierung der Analyten durch die Verbreiterung der Peakfläche innerhalb der zweiten Dimension beobachtet werden. Gemäß der niedrigeren Phasenpolarität von ZB-35 reduziert sich das Trennverhalten in der zweiten Dimension.

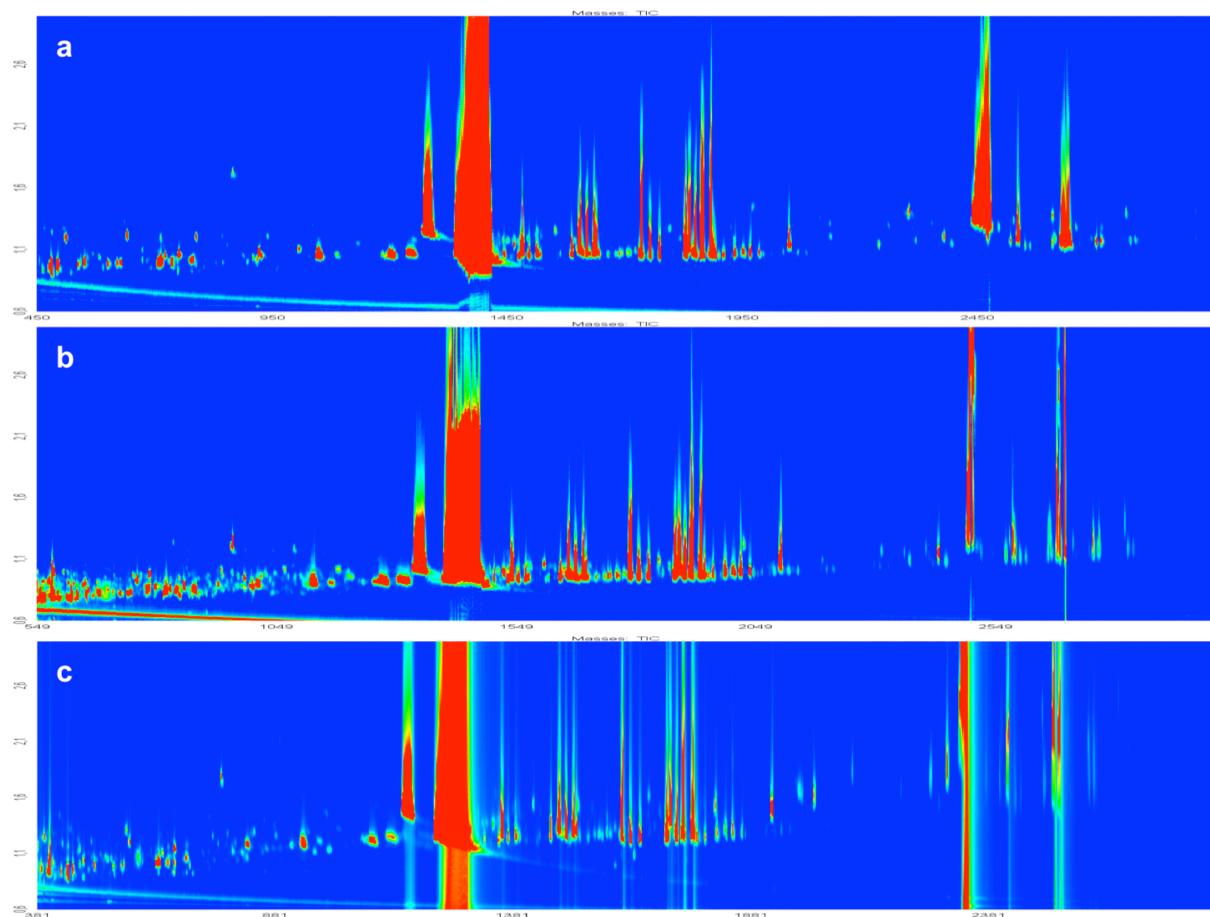


Abbildung 4.1: Vergleich der getesteten mäßig polaren stationären Phasen anhand Probe V5 mit ZB-50 (a), ZB-35 (b) und der Hochtemperatursäule ZB-35 HT (c) in der zweiten Dimension

In Abbildung 4.2 ist zusätzlich ein Ausschnitt der GCxGC-Chromatogramme dargestellt. Die Retentionszeit der polaren Analyten, wie beispielweise Tetradecansäuremethylester (C14-FSME) ist sehr stark vermindert und wirkt sich negativ auf das Trennverhalten aus.

Darüber hinaus führt eine Anhebung der maximalen Arbeitstemperatur auf 360 °C nicht zur Elution weiterer Analyten.

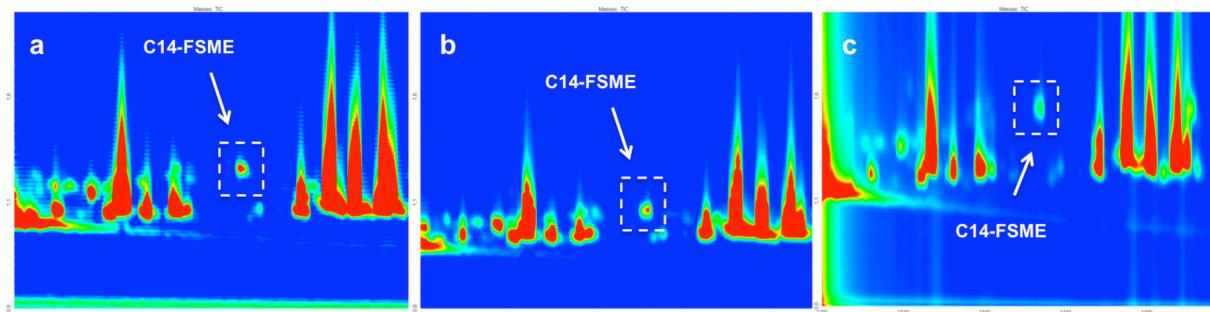


Abbildung 4.2: Vergleich der Retentionszeiten t_r für C14-FSME mit ZB-50 $t_{r1}=1551$; $t_{r2}=1,26$ (a), ZB-35 $t_{r1}=1608$; $t_{r2}=1,07$ (b) und der Hochtemperatursäule ZB-35 HT $t_{r1}=1425$; $t_{r2}=1,54$ (c)

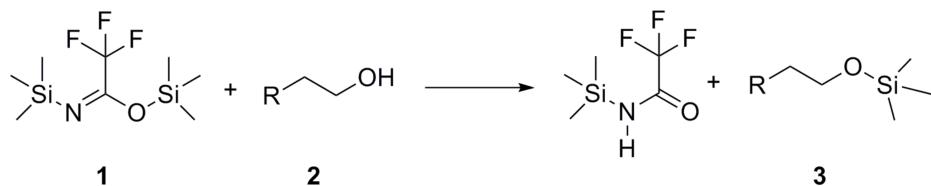
Im Gegensatz dazu ist bei der Säulenkombination ZB-5MSi/ZB-35HT (3) in Abbildung 4.1c ersichtlich, dass die Analyten schon ab dem mittleren Retentionsbereich stärker retardieren und die Hochsieder in der zweiten Dimension, je nach Konzentration, teilweise einen Signalumbruch eingehen. Dieser sogenannte *wrap around* könnte zur Coelution von Analyten führen. Die Auswertung des 3D-Chromatogrammes ergab für die Analyten in diesem Bereich eine Reduzierung der Peakhöhe bei gleichzeitiger Verbreiterung der Peakfläche. Dieser Effekt kann auf mehrere Ereignisse zurückgeführt werden. Bei klassischen GCxGC-Anwendungen sollte die Säule in der ersten Dimension einen größeren Säuleninnen-durchmesser aufweisen als in der zweiten Dimension, um durch den zusätzlichen Druckanstieg des Trägergases beim Übergang von der ersten zur zweiten Dimension eine schnellere Elution zu gewährleisten. Die geringere Druckdifferenz zwischen erster Säule ($d_i = 0,25$ mm) und zweiter Säule ($d_i = 0,18$ mm) innerhalb der Säulenkombination 3 ergibt vermutlich die Verbreiterung in der zweiten Dimension. Darüber hinaus beeinflusst die Filmdicke das Retentionsverhalten. Für die Trennung schwerflüchtiger Analyten werden dünnerne Filme bevorzugt, da die geringere Phasenbelegung die langketigen gelösten Teilchen kürzer retardiert und die resultierende Peakform dadurch schmäler wird.^[86] Es wird daher angenommen, dass die Filmdicke von 0,18 µm den Effekt der Verbreiterung unterstützt. Trotz der niedrigeren Polarität im Vergleich zur ZB-50 konnte eine effiziente Trennung in der zweiten Dimension beobachtet werden.

Anhand von Abbildung 4.2c wird ersichtlich, dass die Auflösung des polaren Analyten Tetradecansäuremethylester (C14-FSME) im Vergleich zur ZB-35 in Abbildung 4.2b verbessert wurde. Die Untersuchung der Realprobe ergab weiterhin, dass keine weiteren Hochsieder bis 400 °C eluieren.

Für die folgenden Messungen zur Identifizierung und Quantifizierung von Nebenkomponenten in Fettalkoholproben wird daher die mäßig polare Säule ZB-50 als zweite Dimension eingesetzt.

Probenvorbereitung

Substanzgruppen mit einer hohen Polarität, wie Fettalkohole, Fettsäuren und Polyhydroxylverbindungen, lassen sich nur bedingt gaschromatographisch analysieren. Daher wurde in Anlehnung an frühere Arbeiten für jede Probe eine Derivatisierung mittels *N,O*-Bis-(trimethylsilyl)trifluoroacetamid (BSTFA) und *N*-Methyl-*N*-(trimethylsilyl)-trifluoroacetamid (MSTFA) im Volumenverhältnis von 5:1 für 60 min bei 80 °C durchgeführt.^[84, 87, 88] Während der Silylierung werden azide Wasserstoffe der Hydroxyl- und Carboxylgruppen durch Trimethylsilylgruppen substituiert und bilden apolare Trimethylsilylether bzw. -ester.^[78] Die Derivatisierung einer Hydroxylgruppe mittels BSTFA ist in Schema 4.1 dargestellt. Weitere Details zur Probenvorbereitung können dem Kapitel 7.1 entnommen werden.



Schema 4.1: Allgemeines Reaktionsschema der Silylierung von Hydroxylgruppen (2) mittels BSTFA (1) zur Bildung von Trimethylsilylether (3)

Die Nachteile der Silylierung bestehen für die vorliegende Arbeit in der fehlenden Detektion von Analyten in einem niedrigen Massenbereich (bis 180 amu), da diese durch den Überschuss an Silylierungsreagenz im Chromatogramm überlagert werden.

GCxGC-Parameter

Ausgehend von der Methode nach BRAUN wurden weitere Schritte zur Optimierung, Standardisierung und Validierung der GCxGC-MS-Analytik durchgeführt. Im ersten Schritt wurde daher für eine leistungsfähige Trennung in der ersten Dimension die Heizrate des Temperaturprogramms variiert (3, 5, 7 und 10 °C/min). Abbildung 4.3 zeigt den Vergleich eines Chromatogrammausschnitts bei unterschiedlichen Heizraten. Bei einer schnellen Heizrate von 10 °C/min wird deutlich, dass sehr breite Signale generiert werden und Coelutionen die Folge sind. Je niedriger die Heizrate, desto präzisere, basisliniengetrennte

Peaksignale treten auf. Allerdings beläuft sich bei einer Heizrate von 3 °C/min die Analysenzeit auf 93 min pro Messung. Hohe Probendurchsätze können somit nicht gewährleistet sein. Ein Kompromiss zwischen effizienter Trennleistung und angemessener Analysenzeit tritt daher bei einer Heizrate von 5 °C/min und einer Analysenzeit von 65 min auf.

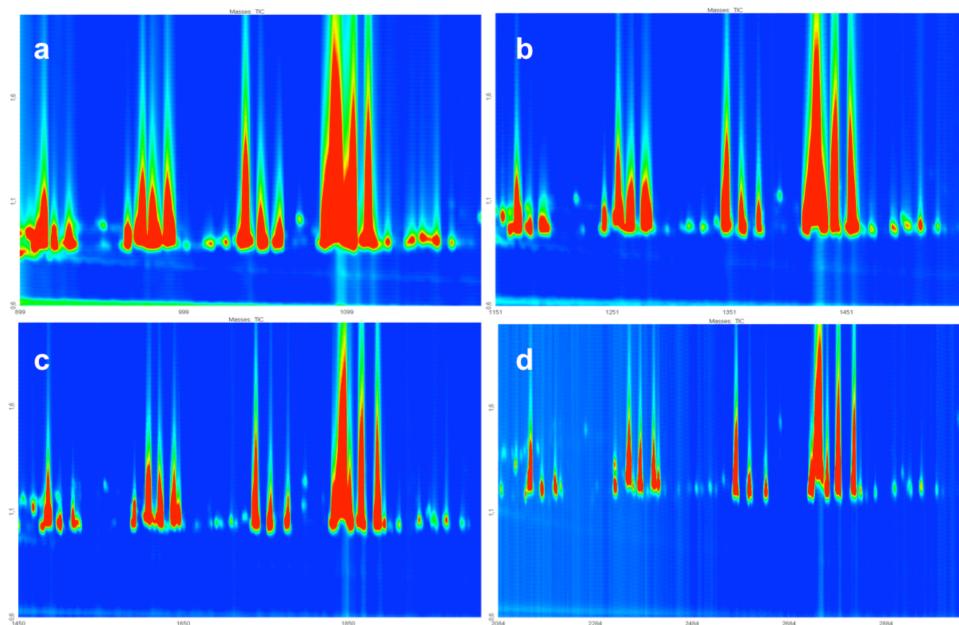


Abbildung 4.3: Ausschnitte der GCxGC-Chromatogramme im Retentionszeitbereich zwischen 1400 und 2200 s; Optimierung der eindimensionalen Trennung anhand verschiedener Heizraten mit 10 °C/min (a), 7 °C/min (b), 5 °C/min (c) und 3 °C/min (d)

Bei dem GCxGC-System der Fa. LECO handelt es sich um einen Gaschromatographen mit zwei thermostatisierten Säulenöfen, die separat angesteuert werden können. Um eine schnellere Elution der Analyten auf der zweiten Dimension zu ermöglichen, kann zwischen dem ersten und zweiten Säulenofen eine Temperaturdifferenz eingestellt werden. Dieser Effekt wird durch die Veränderung der Retentionszeit in der zweiten Dimension sichtbar. Zur Optimierung der Trenneffizienz wurden drei verschiedene Temperaturdifferenzen (10, 20 und 30 °C) untersucht. Die folgende Abbildung 4.4 zeigt die Trennung der Nebenkomponenten im mittleren Retentionszeitbereich. Es wird deutlich, dass eine Differenz von 10 °C für niedrig konzentrierte Analyten die schärfsten Signale liefert und gleichzeitig die effizienteste Trennung im kurz- bis mittelkettigen Bereich darstellt.

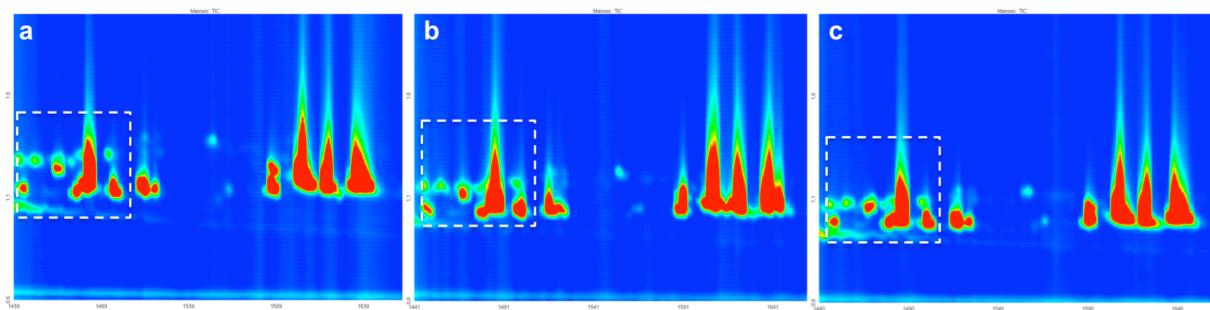


Abbildung 4.4: Ausschnitte der GCxGC-Chromatogramme im Retentionszeitbereich zwischen 1400 und 1600 s zur vergleichenden Analyse der mittelkettigen Analyten; Optimierung der Temperatur-differenz zwischen ersten und zweiten Ofen mit 10 °C (a), 20 °C (b) und 30 °C (c)

Ein Vergleich der Hochsieder in Abbildung 4.5 zeigt jedoch die weniger effektive Trennleistung bei einem niedrigen Temperaturunterschied. Eine größere thermische Differenz ermöglicht nun in diesem Siedebereich eine effizientere Trennung. Der Temperaturunterschied zwischen beiden Öfen wird daher auf 20 °C festgelegt.

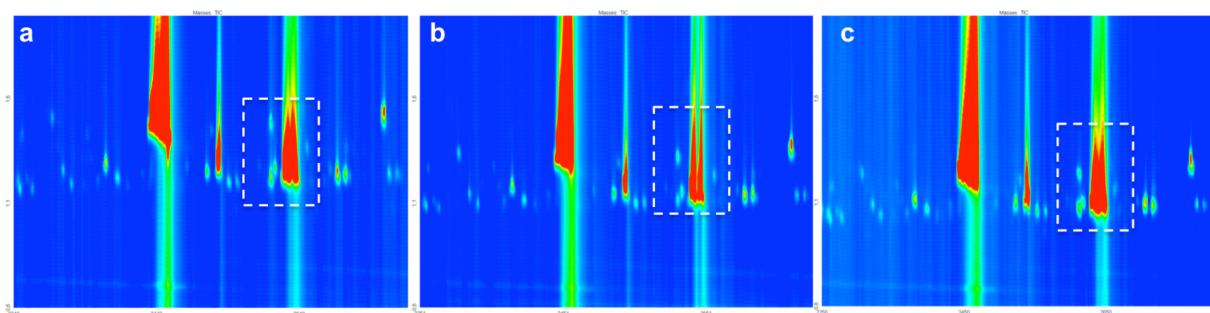


Abbildung 4.5: Ausschnitte der GCxGC-Chromatogramme im Retentionszeitbereich zwischen 2400 und 2900 s zur vergleichenden Analyse der langkettigen Analyten; Optimierung der Temperaturdifferenz zwischen ersten und zweiten Ofen mit 10 °C (a), 20 °C (b) und 30 °C (c)

Den Mittelpunkt der GCxGC-Technik stellt der Modulator dar. Dabei trägt er nicht nur entscheidend zur Empfindlichkeitssteigerung bei, sondern verfügt auch über wichtige Parameter, die zur Methodenoptimierung genutzt werden können. Zunächst werden die Einflüsse der Modulatortemperatur bezüglich der Trennleistung überprüft. Für eine hohe Effizienz des Modulators sollte die Differenz der Modulatortemperatur zum zweiten Ofen nicht geringer als 5 °C sein. Darüber hinaus darf die Maximaltemperatur von 340 °C der mäßig polaren Säule in der zweiten Dimension nicht überschritten werden. Die folgende Tabelle 4.2 listet sowohl die relativen Temperaturunterschiede zwischen zweiten Ofen und Modulator auf, als auch die daraus resultierenden maximalen Temperaturbegrenzungen.

Tabelle 4.2: Auflistung der relativen Temperaturdifferenzen zwischen dem zweiten Ofen und Modulator sowie die daraus resultierenden Maximaltemperaturen

rel. Modulatoroffset [°C]	$T_{\max(\text{Modulator})}$ [°C]	$T_{\max(2. \text{ Dim})}$ [°C]	$T_{\max(1. \text{ Dim})}$ [°C]
5	340	335	315
10	340	330	310
20	340	320	300
30	340	310	290

Abbildung 4.6 zeigt beispielhaft den Vergleich zwischen den einzelnen Temperaturdifferenzen anhand der mittelkettigen Analyten im Elutionsbereich zwischen 1400 und 2000 s. Es wird deutlich, dass sowohl die hochkonzentrierten Analyten Hexadecanol (C16-FA) und Octadecanol (C18-FA) als auch die niedrigkonzentrierten Analyten (rotes Viereck) eine präzisere Modulation erfahren, je höher der Temperaturunterschied ist. Mit Blick auf Tabelle 4.2 wird jedoch deutlich, dass eine Differenz von 20 bzw. 30 °C die Maximaltemperatur des Temperaturprogramms auf 290/310 bzw. 300/320 °C deutlich reduziert. Ein Temperaturunterschied von 10 °C (rel. zum zweiten Ofen) stellt hinsichtlich des benötigten Maximums des Temperaturprogramms einen geeigneten methodischen Kompromiss dar.

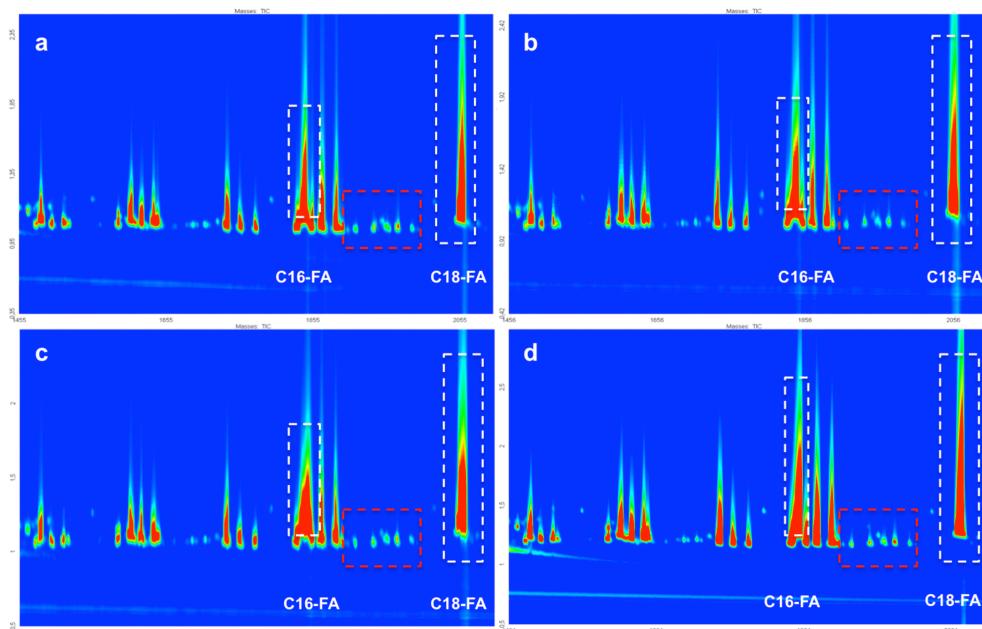


Abbildung 4.6: Ausschnitte der GCxGC-Chromatogramme im Retentionszeitbereich zwischen 1400 und 2000 s; Optimierung der Temperaturdifferenz zwischen zweiten Ofen und Modulator mit 5 °C (a), 10 °C (b), 20 °C (c) und 30 °C (d)

Die Dauer einer Modulation stellt einen weiteren Methodenparameter dar. Aufgrund der kurzen polaren Säule in der zweiten Dimension finden Modulationszeiten im unteren Sekundenbereich (2 - 8 s) Verwendung. Eine zu kurze Modulation äußert sich in einem Signalumbruch (*wrap around*), wobei die fraktionsierten Analytenpakete nicht innerhalb einer Modulationsperiode eluieren, sondern zusätzlich im folgenden Modulationsschritt. Dieser

Effekt könnte zu einer Coelution mit nachfolgenden Analyten führen. Im Gegensatz dazu äußert sich eine zu hoch gewählte Modulationszeit in einer Reduzierung der Trennleistung. Zur Optimierung der Modulationszeit wurden folgende Zeiten gewählt (Tabelle 4.3):

Tabelle 4.3: Auflistung verschiedener Modulationszeiten und ihrem Heiß- und Kühljet-Verhältnis

Modulationszeit [s]	2 x Heißjet [s]	2 x Kühljet [s]
2,0	0,40	0,60
2,5	0,50	0,75
3,0	0,60	0,90
3,5	0,70	1,05

Bei den Heiß- und Kühljet-Verhältnissen wurde darauf geachtet, dass eine Differenz von 30 % zwischen der Abkühl- und Aufwärmphase besteht. Um eine Peakverbreiterung bei der Injektion in die zweite Dimension zu reduzieren, sollte die Heißjetzeit so gewählt werden, dass sie niedriger liegt als die Kühljetzeit, um leichtflüchtige Analyten effektiver auf die Säule zu übertragen.

Die gewählten Modulationszeiten zeigen keinen Signalumbruch. Allerdings konnten hochkonzentrierte Hochsieder bei Modulationszeiten unterhalb von 3,0 s nicht vollständig moduliert werden (Abbildung 4.7). Der Grund dafür liegt in dem Verhältnis zwischen Aufwärm- und Abkühlzyklen. Hochmolekulare Analyten benötigen ein Mindestmaß an Aufwärmphase, damit diese den Modulator passieren können. Auch hier musste ein Kompromiss zwischen Trenneffizienz und Modulation eingegangen werden. Eine detaillierte Beschreibung dieser Thematik befindet sich im nächsten Abschnitt.

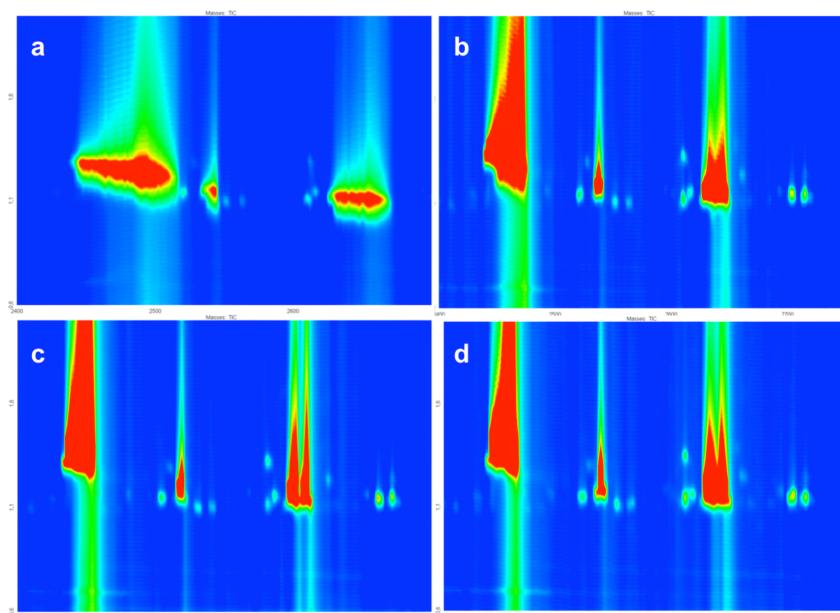


Abbildung 4.7: Ausschnitte der GCxGC-Chromatogramme im Retentionszeitbereich zwischen 2500 und 3000 s; Optimierung der Modulationsperiode mit 2,0 s (a), 2,5 s (b), 3,0 s (c) und 3,5 s (d)

Die Modulationszeit von 3,0 s gegenüber 3,5 s zeigt eine effizientere Trennung der Analyten in der zweiten Dimension. Aus Abbildung 4.7 wird ebenfalls ersichtlich, dass die Peakbreite in der ersten Dimension bei einem Anstieg der Modulationszeit deutlich zunimmt und teilweise keine präzise Trennung zu erkennen ist. Die Modulationszeit wurde somit auf 3,0 s festgelegt.

Die in der vorliegenden Arbeit eingesetzte Geräteapparatur der Fa. LECO verwendet einen Quadjet-Kryomodulator, bestehend aus zwei Heiß- und Kühljetdüsen. Gekoppelt an eine optimale Modulationszeit tragen daher auch die sequentiellen Kühl- und Aufwärmphasen zu einer effizienten Trennleistung bei. Auch bei diesem Methodenparameter musste ein methodischer Kompromiss zwischen Niedrig- und Hochsiedern angestrebt werden. Leichtflüchtige Analyten benötigen eine im Verhältnis längere Kühljetzeit, um quantitativ auf die zweite Dimension überführt zu werden. Dagegen benötigen Hochsieder eine längere Aufwärmphase zur Remobilisierung, da sonst eine Kondensation dieser Analyten im Modulator stattfindet und in Folge dessen eine Peakverbreiterung eintritt. Die Problematik des idealen Verhältnisses zwischen Heiß- und Kühljetzeiten wurde auch seitens des Geräteherstellers erkannt. In der neuesten Generation der GCxGC-(TOF)MS-Systeme können variable Modulationszeiten über den gesamten Retentionszeitbereich eingestellt werden.

Folgende Verhältnisse wurden bei einer Modulationszeit von 3,0 s untersucht (Tabelle 4.4).

Tabelle 4.4: Auflistung der Heiß- und Kühljetzeitverhältnisse bei einer Modulationszeit von 3,0 s

Nr.	2 x Heißjet [s]	2 x Kühljet [s]
1	0,4	1,1
2	0,6	0,9
3	0,9	0,6
4	1,1	0,4

Die Jet-Verhältnisse 2-4 zeigten keinen qualitativen Unterschied bezüglich der Trennleistung. Daher befindet sich in der folgenden Abbildung 4.8 der Vergleich der GCxGC-Chromatogramme unter Verwendung der Jet-Verhältnisse 1 und 2. Wie eingangs schon erwähnt, führt eine zu kurze Heißjetphase zu einer nicht vollständigen Modulation der Hochsieder bzw. hochkonzentrierten Analyten (Abbildung 4.8a). Es wurde daher das Jet-Verhältnis 2 für die folgenden Messungen gewählt.

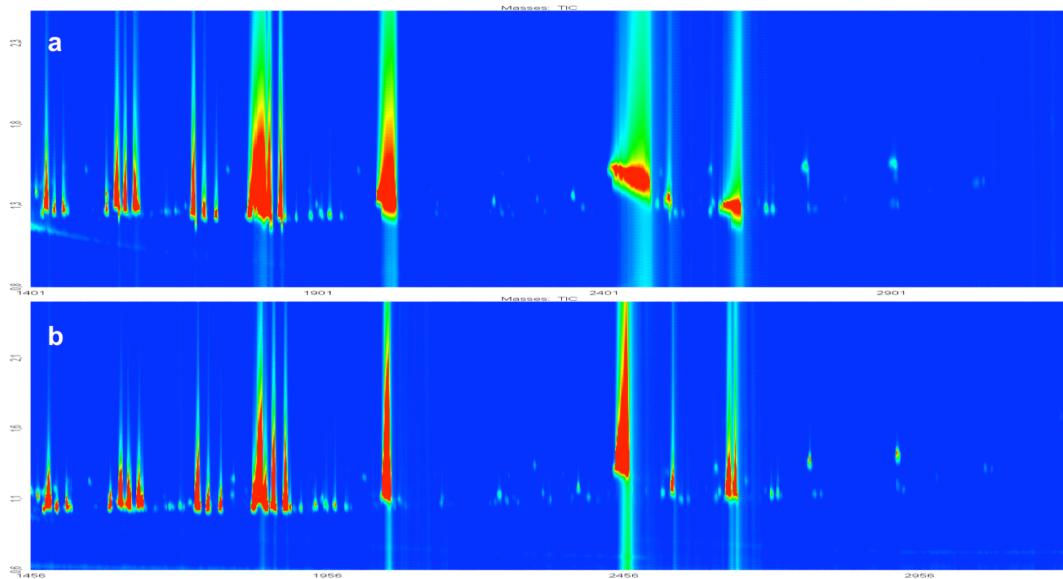


Abbildung 4.8: Ausschnitte der GCxGC-Chromatogramme im Retentionszeitbereich zwischen 1400 und 3200 s; Optimierung der Heiß (HJ)- und Kühljet (KJ)-Verhältnisse mit 0,4 s HJ/1,1 s KJ (a) und 0,6 s HJ/0,9 s KJ (b)

Ein besonderes Merkmal des verwendeten TOF-(*Time-Of-Flight*)-Massenspektrometers ist die Verwendung hoher Scanraten (bis zu 500 Spektren/s) bei der Aufnahme von Massenspektren. Dies ermöglicht, durch die Anwendung mathematischer Algorithmen innerhalb der gerätespezifischen Software ChromaTOF®, die Dekonvolution von Massenspektren coleuierender Analyten. Da durch die Optimierung des Temperaturprogramms bereits eine gute chromatographische Auflösung vorliegt wird zur Identifizierung von Nebenkomponenten eine im Vergleich niedrige Scanrate von 100 Spektren/s verwendet, um die Datenmenge gering zu halten.

Anhand der Probe V5 konnte gezeigt werden, dass die zweidimensionale komprehensive Gaschromatographie zur Spurenanalytik von organischen Analyten in Fettalkoholen aus nachwachsenden Rohstoffen geeignet ist. Die von BRAUN entwickelte Methodik zur Identifizierung von Nebenkomponenten konnte teilweise übernommen werden und wurde durch systematische Untersuchungen ergänzt und abgesichert. Die hohe Probenkomplexität erfordert eine detaillierte Überprüfung der einflussnehmenden Faktoren, sowohl bezüglich der Trennung in der ersten Dimension (Heizrate, Haltezeit, Trägergasfluss) als auch in der zweiten Dimension (Temperatur-Offset, Modulator). Die GCxGC-Technik ermöglicht somit eine Erhöhung der Auflösung bei gleichzeitigem Anstieg der Peakkapazität und ist daher in einem weiten Konzentrations- und Polaritätsbereich einsetzbar. Die in der vorliegenden Arbeit gewählte Heizrate von 5 °C/min ermöglicht eine hohe Trenneffizienz in der ersten Dimension. In Anbetracht einer Anwendung in der Routineanalytik ist diese Heizrate aufgrund einer Gesamtaufzeit von 62 min pro Messung nicht ideal. Liegt der Fokus jedoch lediglich auf der Bestimmung einzelner Nebenkomponenten, kann das Temperaturprogramm entsprechend angepasst werden.

In Tabelle 4.5 sind die optimierten Trennbedingungen für die GCxGC-(TOF)MS-Analyse zur Identifizierung von Nebenkomponenten dargestellt.

Tabelle 4.5: GCxGC-(TOF)MS-Methode zur Identifizierung von Nebenkomponenten

GCxGC-Bedingungen	
1. Dimension	ZB-5MSi ($l = 30 \text{ m}$; $d_i = 0,25 \text{ mm}$; $d_f = 0,25 \mu\text{m}$)
2. Dimension	ZB-50 ($l = 1 \text{ m}$; $d_i = 0,1 \text{ mm}$; $d_f = 0,1 \mu\text{m}$)
Injectork	Split/Splitless (S/SL)
Injectionsart	Splitless
Injectionsvolumen	1 μl
Injectortemperatur	300 °C
Trägergasfluss	1,4 ml/min
1. Ofen	70 °C (1 min halten) - 310 °C (12 min halten)
2. Ofen	90 °C (1 min halten) - 330 °C (12 min halten)
Heizrate	5 °C/min
Modulatortemperaturoffset	10 °C (rel. zum 2. Ofen)
Modulationsprogramm	3,0 s Modulationszeit; Heißjet: 0,6 s; Kühljet: 0,9 s
Gesamtaufzeit	62 min/Messung
MS-Bedingungen	
Transferlinientemperatur	300 °C
Ionenquellentemperatur	200 °C
Detektorspannung	1600 V
Ionisierungsenergie	- 70 eV
Solvent Delay	350 s
Scanrate	100 Spektren/s

4.2 Experimentelle Untersuchungen

Im vorherigen Kapitel wurde die Erarbeitung einer geeigneten GCxGC-Analysetechnik zur Identifizierung von Nebenkomponenten in Fettalkoholgemischen vorgestellt. Im nun vorliegenden Abschnitt erfolgt die Anwendung auf verschiedene Realproben sowie die Diskussion der experimentellen Ergebnisse zur Prozessoptimierung anhand einzelner Versuchsreihen. Im Mittelpunkt der Untersuchungen steht hierbei die Hydrierung von Fettsäuremethylester (FSME) zu Fettalkoholen unter Zusatz unterschiedlicher Begleitstoffe und deren Einfluss auf die Desaktivierung des Katalysators. Mit dem Ziel, ein grundlegendes Verständnis bezüglich der Bildung von Nebenkomponenten zu generieren, können im weiteren Verlauf verfahrenstechnische Schritte zur Prozessoptimierung eingeleitet werden. Zum einen sorgen erhöhte Reinheitsanforderungen an den Fettsäuremethylester-Einsatz (im Folgenden als *Feed* bezeichnet) für längere Katalysatorbetriebszeiten, andererseits können die Erkenntnisse zur gezielten Entwicklung

resistenter Katalysatoren eingesetzt werden. Folglich ist die Aufklärung des komplexen Reaktionsnetzwerkes von großem wirtschaftlichen Interesse, da es die Möglichkeit bietet, die Steuerung chemischer Prozesse gezielt für eine höhere Ausbeute an Wertprodukt zu nutzen und eine Verringerung der kostenintensiven Ressourcen Rohstoff und Energie anzustreben.

4.2.1 Reaktionskonzept und Motivation

Der industrielle Produktionsprozess der oleochemischen Basischemikalie umfasst zwei Stufen (Abbildung 4.9). Ausgehend von bereits raffinierten Ölen und Fetten erfolgt die Herstellung von Fettsäuremethylester durch Umesterung mit Methanol, wobei die großtechnische Umsetzung bei hohen Temperaturen und Drücken unter Zusatz eines homogenen Katalysators durchgeführt wird. Als Kopplungsprodukt fällt ca. 10 Gew-% Glycerin an, das als Plattformchemikalie für weitere Stoffumwandlungen genutzt werden kann.^[6] Daraufhin wird das erhaltene Fettsäuremethylestergemisch destillativ gereinigt.^[4]

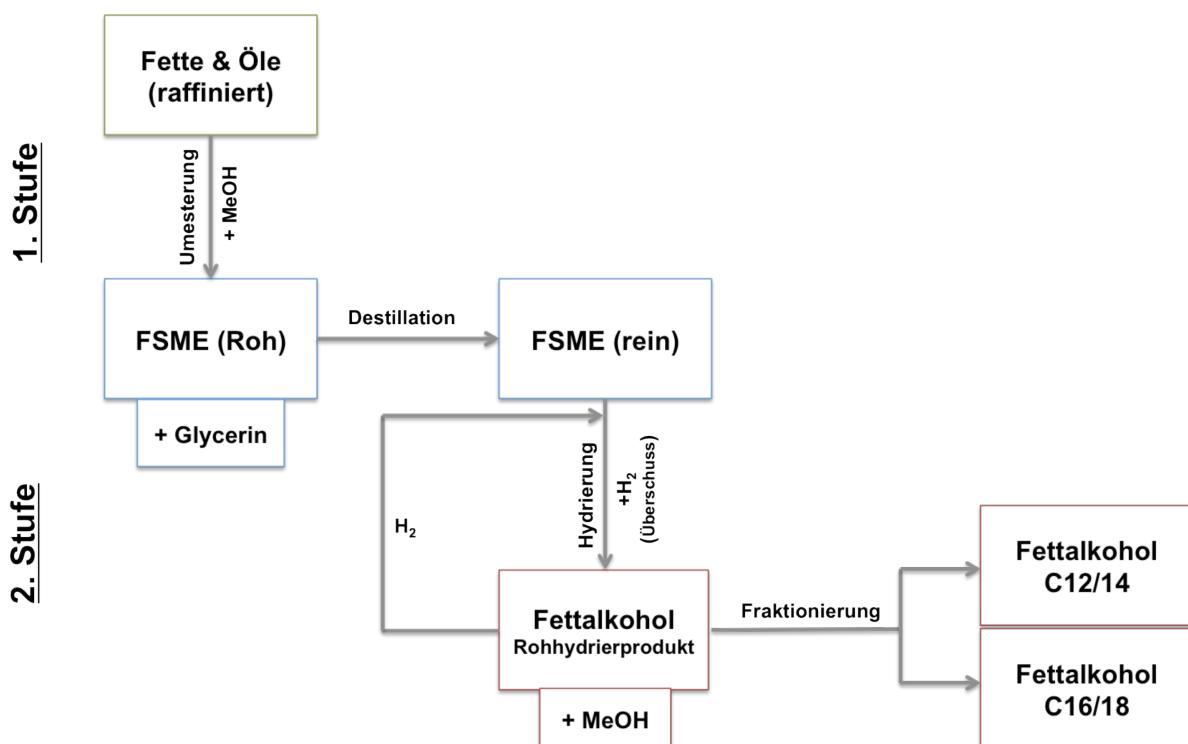


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung des zweistufigen Produktionsprozesses zur Herstellung von Fettalkoholen ausgehend von Fetten und Ölen natürlichen Ursprungs

Bei der anschließenden Hydrierung in einem Hochdruckreaktor werden gasförmiger Wasserstoff und der flüssige Fettsäuremethylester an einem festen Katalysator zu Fettalkoholen umgesetzt. Das Wasserstoff-Molekül liegt dissoziert auf der Katalysatoroberfläche vor und reagiert mit der Doppelbindung der Carboxylfunktion.^[45] Der Ester wird

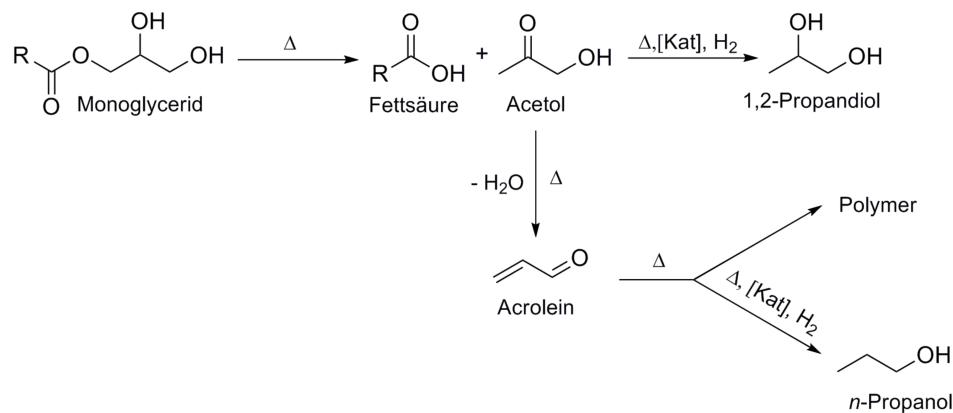
daraufhin unter Abspaltung von Methanol zum Alkohol reduziert. Anschließend desorbiert das Produkt von der Katalysatoroberfläche.

Trotz der nachgeschalteten Vakuumdestillationskolonne in der ersten Stufe, werden Spuren von Partialglyceriden (Mono-, Di- und Triglyceride) und freiem Glycerin herstellungsbedingt im Feed vorgefunden, welches im Anschluss für die Hydrierung zur Herstellung von Fettalkoholen verwendet wird.^[90]

Wie bereits in Kapitel 2.2 erläutert, werden zur Hydrierung von Fettsäuremethylester hauptsächlich kupferbasierte Katalysatoren eingesetzt. Bereits 1984 berichtete VOESTE, dass hochpolare Komponenten, wie beispielsweise Monoglyceride und Glycerin, einen erheblichen Einfluss auf die Aktivität von Kupferkatalysatoren ausüben.^[23] Im Jahr 1999 untersuchten THAKUR *et al.* in einer Reihe von Experimenten den umsatzlimitierenden Effekt dieser Begleitstoffe auf die Hydrieraktivität von Kupferchromit.^[36] Es zeigte sich, dass mit steigendem Anteil dieser Stoffe im Feed, ein erheblicher Umsatzverlust zu verzeichnen ist, wobei der Effekt zwischen Monoglyceriden und freiem Glycerin, auf Basis einer gleichen Molarität hinsichtlich des glycerinen Gerüsts, identisch war. Die Forschungsgruppe kam zum Entschluss, dass diese Komponenten als temporäre Katalysatorgifte fungieren und aktive Zentren auf der Katalysatoroberfläche mittels Physisorption reversibel blockieren.

Des Weiteren wurde in der selbigen Studie die Fragestellung untersucht, ob es sich bei der inhibierenden Spezies um das gesamte Monoglycerid- bzw. Glycerinmolekül handelt oder diese Stoffe während der Hydrierung zu einem Reaktionsprodukt bzw. Intermediat umgesetzt werden, das auf der Katalysatoroberfläche adsorbieren kann. Die Forschungsgruppe postulierte, dass bei beiden Begleitstoffen durch einen thermischen Zerfall das Intermediat Acetol gebildet wird und unter den gegebenen Reaktionsbedingungen, die anschließende Hydrierung der mittleren Carbonylgruppe zum 1,2-Propandiol führt (Schema 4.2). Alternativ kann Acetol nach einer zusätzlichen Dehydratisierung zum Zwischenprodukt Acrolein umgesetzt werden, welches nach einer weiteren Hydrierung als *n*-Propanol vorliegt.

Um ihr Postulat zu verifizieren, wurden weitere Hydrierversuche mittels 1,2-Propandiol und 1,3-Propandiol als Begleitstoff im Feed durchgeführt. Beide Polyole zeigten einen identischen Einfluss bezüglich des Verlusts an Ausbeute während der Umsetzung zu Fettalkoholen. Weiterhin wurde *n*-Propanol als Begleitstoff in erhöhter Konzentration untersucht. Hierbei wurde allerdings keine Umsatzlimitierung registriert, so dass diese Komponente nicht zu den temporären Katalysatorgiften zählt.

Schema 4.2: Thermischer Zerfall von Monoglyceriden (nach^[36])

Diese Forschungsergebnisse haben gezeigt, dass polyole Komponenten eine entscheidende Rolle bei der Umsatzlimitierung spielen. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen soll in den folgenden Versuchsreihen ein umfassendes Verständnis zwischen Umsatzlimitierung durch unterschiedliche Begleitstoffe sowie der Bildung von Nebenkomponenten herausgearbeitet und diskutiert werden.

4.2.2 Versuchsreihe I

Die Experimente dieser Versuchsreihe wurden in einem Hochdruck-Technikum im produktionsnahen Maßstab auf dem Gelände des Kooperationspartners durchgeführt. Um die Komplexität der Proben so gering wie möglich zu halten, und somit den Fokus auf Parallel- und Folgereaktionen zu lenken, wurde auf die Hydrierung von Dodecansäuremethylester zu Dodecanol als Modellreaktion zurückgegriffen. In den folgenden Versuchen wurde neben der Hydrierung des reinen Dodecansäuremethylesters (C12-FSME), zusätzlich jeweils ein Begleitstoff in erhöhter Konzentration in das Feedgemisch hinzugegeben, um den Katalysator auf Aktivität und Selektivität hinsichtlich einzelner Nebenkomponenten zu untersuchen. In der folgenden Tabelle 4.6 sind die einzelnen Versuche zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 4.6: Hydrierversuche im Technikumsmaßstab

Versuch	T [°C]	Feed	Begleitstoff
V1/V2	220 / 225	C12-FSME	ohne
V3/V4	220 / 225	C12-FSME	+5 Gew-% Monolaurat
V5/V6	220 / 225	C12-FSME	+5 Gew-% Monostearat
V7/V8	220 / 225	C12-FSME	+1,5 Gew-% Glycerin
V9/V10	220 / 225	C12-FSME	+1,5 Gew-% Ethanol
V11/V12	220 / 225	C12-FSME	+0,1 Gew-% Phenol

Die Versuche V1 und V2 beinhalteten keinen Begleitstoff im Feed und dienten als Kontrollversuch. Die Versuche V3 bis V8 enthielten hingegen die intrinsischen Begleitstoffe Monolaurat (Monododecylglycerid), Monostearat (Monooctadecylglycerid) oder freies Glycerin, wobei auf eine ähnliche Molarität bezüglich des Glyceringerüsts geachtet wurde. Im technischen Methanol, welches bei der Umesterung zur Herstellung von Fettsäuremethylester genutzt wird, sind ca. 2 % Ethanol als Verunreinigung enthalten. Daraus resultieren geringe Konzentrationen des Begleitstoffs Fettsäureethylester, der wiederum bei der Hydrierung zu Fettalkohol und Ethanol umgesetzt wird. Bei den Versuchen V9 und V10 sollte daher überprüft werden, inwiefern Ethanol ins Reaktionsnetzwerk eingreift. In den Versuchen V11 und V12 sollte ein weiterer intrinsischer Begleitstoff untersucht werden. Zu den sekundären Pflanzenstoffen zählen u.a. phenolische Verbindungen, wie beispielsweise Polyphenole. Der Einsatz des Begleitstoffs Phenol diente hierbei als Modellsubstanz zur Überprüfung des Hydrierverhaltens.

Neben dem Zusatz an Begleitstoffen sollte auch der Einfluss der Reaktionstemperatur auf den Prozessverlauf hinsichtlich Aktivität und Selektivität untersucht werden. Hierfür wurden die Technikumsversuche bei Reaktionstemperaturen von 220 und 225 °C durchgeführt. Unter Berücksichtigung der Arrhenius-Gleichung (Gleichung 4.5) nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit k einer einfachen Reaktion exponentiell mit steigender Temperatur zu.^[91]

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (4.5)$$

k = Reaktionsgeschwindigkeit A = präexponentieller Faktor E_A = Aktivierungsenergie

R = Allgemeine Gaskonstante T = Temperatur

Der präexponentielle Faktor A , auch Stoßfaktor genannt, gibt die Wahrscheinlichkeit einer Teilchenkollision an. Dieser Faktor gilt als temperaturabhängig, jedoch ist sein Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit k im Vergleich zum Exponentialterm wesentlich geringer. Die Aktivierungsenergie E_A ist ein Maß für den Energiebetrag, der erforderlich ist, damit die Teilchen miteinander reagieren.

Im Hinblick auf ein komplexes Reaktionsnetzwerk bezieht sich die Temperaturabhängigkeit ebenfalls auf die Selektivität hinsichtlich der Nebenreaktionen. Ausschlaggebend sind hierbei die unterschiedlichen Aktivierungsenergien der einzelnen Teilreaktionen. Wird nun die Temperatur ($T_1 \rightarrow T_2$) erhöht, liegt gemäß dem Energieverteilungsgesetz nach MAXWELL und BOLTZMANN, ein größerer Anteil energiereicher Teilchen vor, die eine hinreichend hohe Mindestenergie E_A aufweisen, um eine Reaktion einzugehen (Abbildung 4.10).^[91,92]

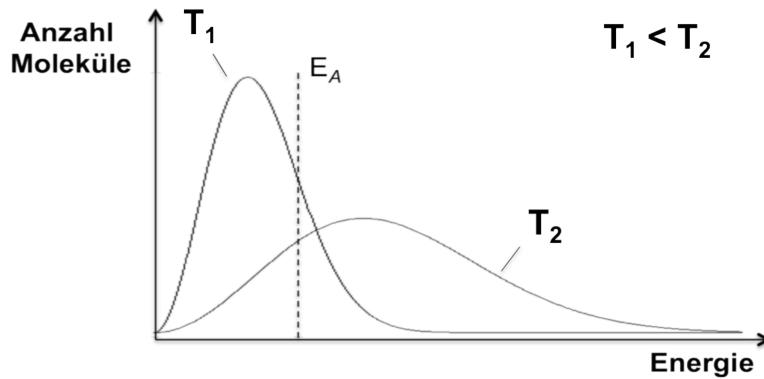


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung des Maxwell-Boltzmann-Energieverteilungsgesetzes bei zwei verschiedenen Temperaturen T (modifiziert nach^[92])

Es sei darauf hingewiesen, dass in der vorliegenden Versuchsreihe der Reaktionsstart bei 220 °C erfolgte und beim Eintreten eines Aktivitätsverlustes die Temperatur um 5 °C erhöht wurde.

Die Ergebnisse der Aktivitätsbestimmung in dieser sowie auch in den folgenden Versuchsreihen wurden mittels eindimensionaler GC-FID seitens des Kooperationspartners ermittelt. Die folgende Abbildung 4.11 zeigt den Umsatz von Dodecansäuremethylester für die Versuche V1 bis V12.

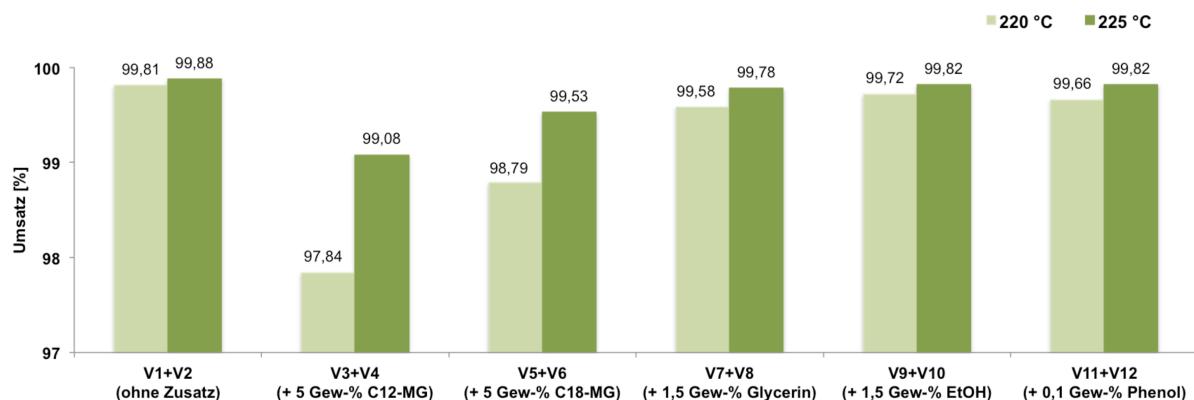


Abbildung 4.11: Bestimmung des Umsatzverhaltens von Dodecansäuremethylester in Abhängigkeit der Begleitstoffe bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen

In den Kontrollversuchen V1 und V2 erfolgt eine fast vollständige Umsetzung des Edukts. Die Umsatzdifferenz zwischen diesen beiden Versuchen deutet zwar auf eine Umsatzsteigerung durch den Temperaturanstieg hin, die allerdings nicht eindeutig nachgewiesen werden kann. Die Katalysatoraktivität ist somit innerhalb der Kontrollversuche für beide Temperaturen vergleichbar. Die Versuche V3/V4 und V5/V6 zeigen hingegen eine deutliche Reduzierung der Hydrieraktivität, wobei höhere Verluste bei der niedrigeren Reaktionstemperatur beobachtet werden können. Es handelt sich hierbei um die Hydrierversuche mit jeweils 5 Gew-% Monolaurat bzw. Monostearat als Begleitstoffe. Im

Gegensatz dazu führt der Einsatz des Begleitstoffs Glycerin (V7/V8) zu einer geringfügigen Umsatzreduzierung. Die weiteren Begleitstoffe Ethanol (V9/V10) und Phenol (V11/V12) zeigen im Vergleich zu den Kontrollversuchen (V1/V2) ein ähnliches Umsatzverhalten.

Abbildung 4.12 verdeutlicht den Einfluss der einzelnen Begleitstoffe auf die Bildung von Nebenkomponenten. Von anfänglich 23 Komponenten im Feed V1/V2E sind durch die Hydrierung 74 Komponenten gebildet bzw. nicht vollständig umgesetzt worden. In Anbetracht der Tatsache, dass bei der Hydrierung der Fettsäuremethylestergemische V3/V4E und V5/V6E keine Reinstoffe als Begleitstoff eingesetzt wurden, resultiert der Anstieg auf 35 bzw. 40 Komponenten durch die Zugabe von Monoglyceriden unterschiedlicher Kettenlängen, wobei Monolaurat bzw. Monostearat die Hauptkomponenten darstellen. Für eine detailliertere Übersicht sei hier auf die Abbildungen 4.15 und 4.31 hingewiesen.

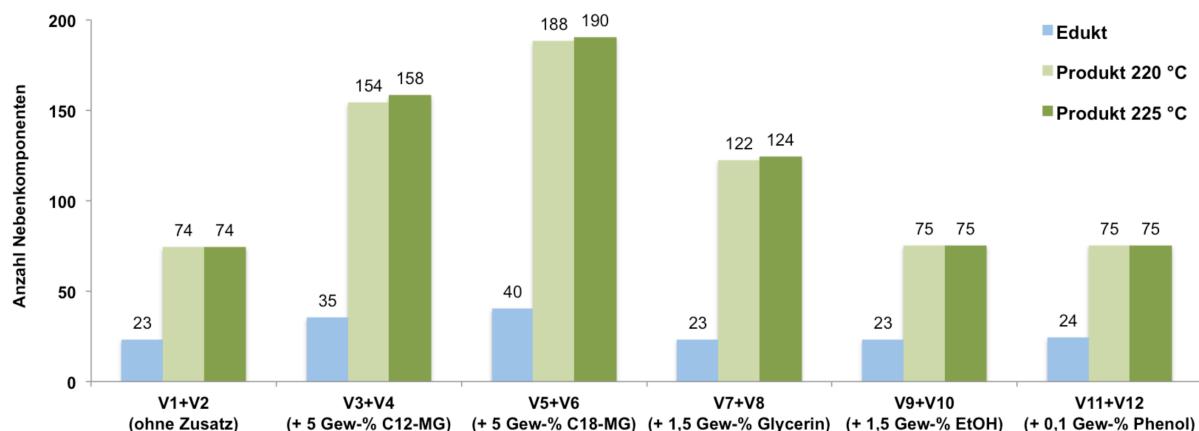


Abbildung 4.12: Anzahl der Nebenkomponenten in Abhängigkeit der Begleitstoffe bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen

Anhand des direkten Vergleichs lässt sich feststellen, dass durch die Anwesenheit von Monoglyceriden im Feed eine Vielzahl an Nebenkomponenten gebildet wird, hingegen bei Glycerin eine signifikante Reduzierung demgegenüber zu beobachten ist. Die Versuche V9 bis V12 zeigen im Vergleich zu den Kontrollversuchen V1/V2 ein ähnliches Hydrierverhalten.

4.2.2.1 Identifizierung von Nebenkomponenten

Zur systematischen Untersuchung werden anhand des Versuchs V3 (+ 5 Gew-% Monolaurat, 220 °C) sowohl die identifizierten Verbindungsklassen als auch die Unterschiede zum Kontrollversuch V1 (ohne Begleitstoff, 220 °C) herausgearbeitet. Dieser

Versuch wird herangezogen, da neben dem hohen Umsatzverlust die Bildung von Nebenkomponenten hauptsächlich auf die Reaktionspartner der Alkylkettenlänge C12 (Monoglycerid, Fettsäuremethylester und Fettalkohol) eingegrenzt ist und somit eine eindeutige Kennzeichnung der Hauptnebenkomponente innerhalb einer Verbindungsklasse erfolgen kann.

In Abbildung 4.13 ist das GCxGC-Chromatogramm der Probe V3 dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass neben dem Hauptprodukt Dodecanol (C12-FA) im gesamten Retentionszeitbereich eine hohe Nebenkomponentenkomplexität besteht, bei der eine vollständige Auflösung mittels konventioneller eindimensionaler GC ausgeschlossen ist. Für eine bessere Übersicht wird in den folgenden Abschnitten eine Aufteilung des GCxGC-Chromatogramms in einen vorderen (400 – 1250 s), mittleren (1250 – 2250 s) und hinteren Retentionszeitbereich (2250 – 3200 s) vorgenommen.

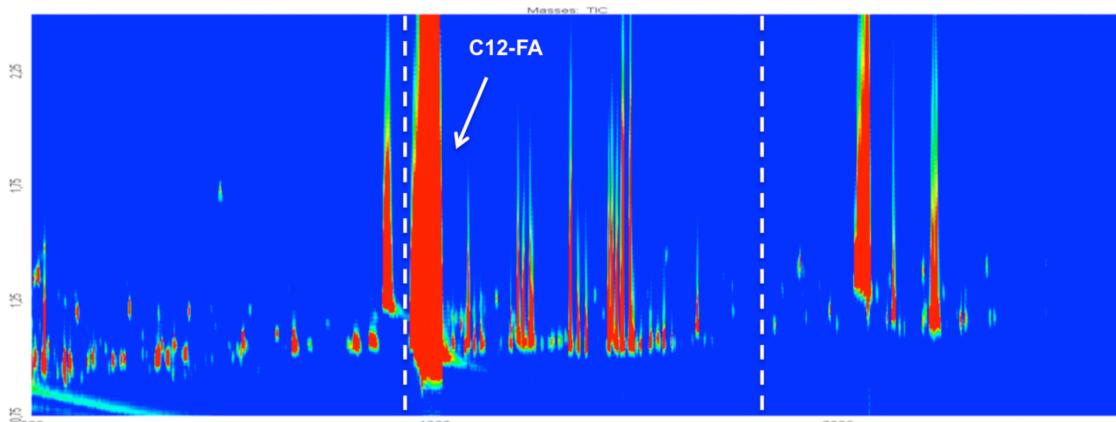


Abbildung 4.13: GCxGC-(TOF)MS-Chromatogramm der Probe V3 sowie die Unterteilung in vorderen, mittleren und hinteren Retentionszeitbereich

Die Identifizierung der Einzelsubstanzen erfolgte einerseits anhand von Massenspektren, deren strukturelle Informationen über die Vermessung von Referenzsubstanzen oder durch Recherche innerhalb der Massenspektrenbibliothek *NIST* sowie in Fachliteratur erhalten wurden. Darüber hinaus ist, bedingt durch das Prinzip der Orthogonalität bei klassischen Säulenkombinationen, die strukturierte Anordnung der Analyten im zweidimensionalen GCxGC-Raum ein weiterer wichtiger Ansatzpunkt, um unbekannte Substanzen zu identifizieren und einer Substanzgruppe zuzuordnen.

Im Anschluss daran wird anhand der Hydrierversuche V3 und V4 (+ 5 Gew-% Monolaurat, 225 °C) überprüft, inwiefern sich das Reaktionsverhalten der Begleitstoffe bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen unterscheidet. Darüber hinaus werden wichtige Aspekte der weiteren Technikumsversuche herangezogen und mit den Erkenntnissen aus diesen beiden Versuchen in Bezug gesetzt.

Feed

Zur Überprüfung der Ausgangskomponenten, wird im Folgenden zunächst das Feedgemisch V1/V2E (ohne Begleitstoffe) näher erläutert (Abbildung 4.14). Es wurde ein Gemisch verwendet, in der die Hauptkomponente Dodecansäuremethylester (C12-FSME) zu 99,39 Gew-% sowie Tetradecansäuremethylester (C14-FSME) zu 0,26 Gew-% und Hexadecansäuremethylester (C16-FSME) zu 0,16 Gew-% enthalten sind. Weitere Bestandteile sind Fettsäuremethylester der Kettenlänge C8, C10, C11, C13, C18 und C18:1 sowie geringe Mengen an Monocapronat (C6-MG) und Monolaurat (C12-MG) und Fettsäuren der Kettenlänge C10, C12 und C18:1. Die vollständige Zusammensetzung ist Anhang I zu entnehmen.

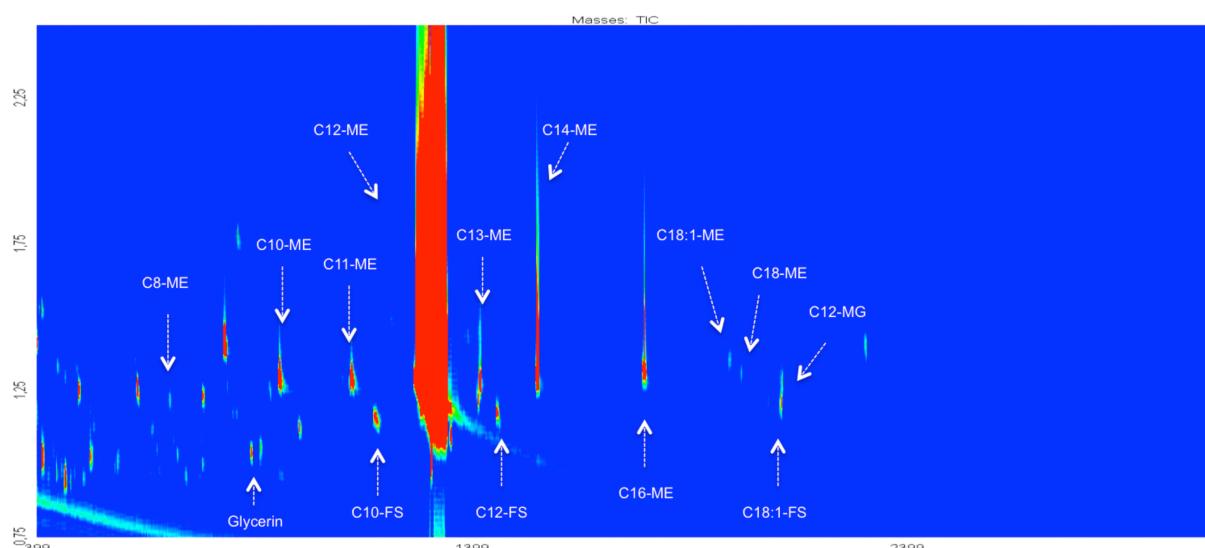


Abbildung 4.14: GCxGC-(TOF)MS-Analyse des Fettsäuremethylester-Einsatzes V1/V2E

Der Fettsäuremethylester-Einsatz V3/V4E hingegen enthält neben den schon im vorherigen Abschnitt dargestellten Komponenten einen erhöhten Anteil an Monolaurat. Dieser Begleitstoff wurde als regioisomeres Gemisch eingesetzt und enthält weitere Monoglyceride der Kettenlängen C6, C8, C11 bis C18 sowie freies Glycerin in geringen Konzentrationen. Zudem sind zwei weitere regioisomere polyole Komponenten im Feedgemisch vorhanden, deren Struktur nicht eindeutig identifiziert werden konnte. Eine detaillierte Auflistung der Komponenten im Feed V3/V4E, das gesamte GCxGC-Chromatogramm sowie die Massenspektren der unbekannten Komponenten sind in Anhang I und II zu finden.

Die Darstellung der folgenden GCxGC-Chromatogramme in Abbildung 4.15 beruhen auf der Ionenspur m/z 147, da es ein charakteristisches Schlüsselfragment für silylierte Polyolverbindungen darstellt.^[93] Mithilfe der verwendeten Software ChromaTOF® ist es möglich, neben der Visualisierung durch sogenannte Totalionenstromchromatogramme (Total Ion Current, TIC), in denen alle registrierten Massen dargestellt werden, auch einzelne

ionenspezifische Massen, zur Steigerung der Empfindlichkeit, anzeigen zu lassen. Aus dem Vergleich der ionenspezifischen Chromatogramme wird ersichtlich, dass sich die Konzentrationen an Monoglyceriden im Fettsäuremethylester-Einsatz V1/V2E deutlich im Spurenbereich befinden und mittels 1D-GC nicht detektiert werden können.

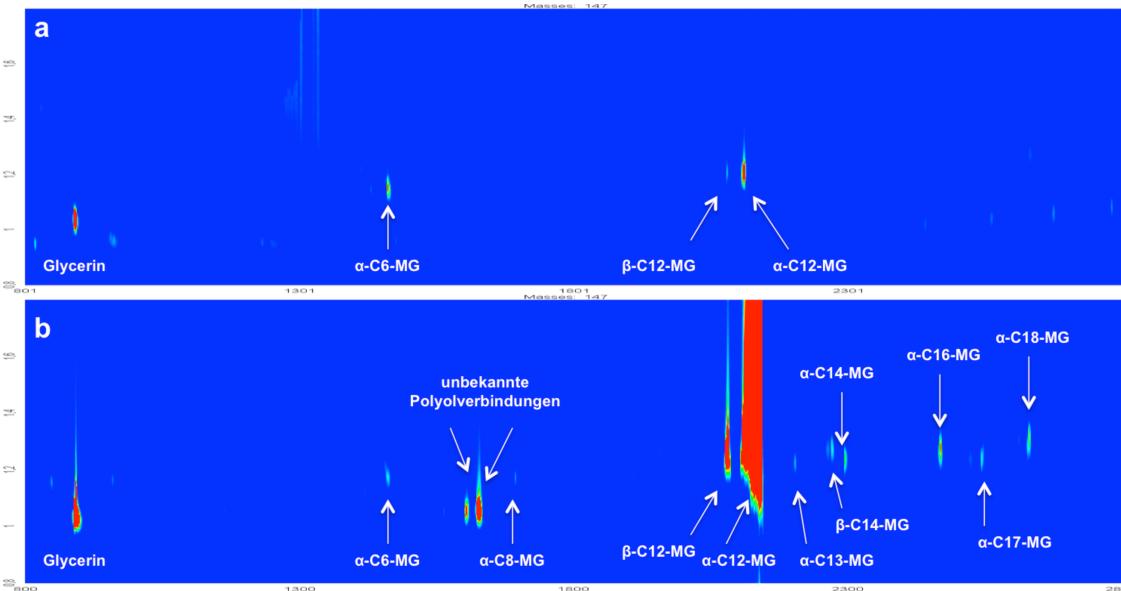
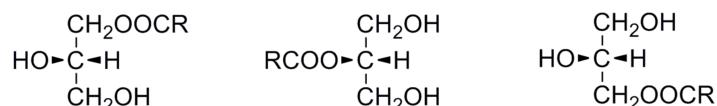


Abbildung 4.15: Vergleichende GCxGC-(TOF)-MS-Analyse der Fettsäuremethylester-Einsätze V1/2E (a) und V3/V4E (b) anhand der Massenspur m/z 147

Monoglyceride existieren in drei regiospezifischen Formen, wobei die Enantiomere *sn*-1 und *sn*-3 in der Regel nicht explizit unterschieden werden, sondern unter der Bezeichnung α -Monoglyceride zusammengefasst werden, das Regioisomer *sn*-2 hingegen als β -Monoglycerid bezeichnet wird (Abbildung 4.16).



sn-1-Monoacylglycerid *sn*-2-Monoacylglycerid *sn*-3-Monoacylglycerid

Abbildung 4.16: Fischer-Projektion der regiosomeren Monoglyceride

Produkt

In der folgenden Abbildung 4.17 sind die GCxGC-Chromatogramme der Fettalkoholgemische V1 (a) und V3 (b) vergleichend dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass durch den Einsatz von 5 Gew-% Monolaurat im Feed, gerade im mittleren und hinteren Retentionszeitbereich die Anzahl an Nebenkomponenten erheblich gestiegen ist. Neben den entsprechenden Fettalkoholen konnten homologe Reihen von unterschiedlich polaren

Verbindungsklassen identifiziert werden. Zu den bereits in Kapitel 2.1.2 erläuterten Hauptverbindungsklassen zählen aliphatische Kohlenwasserstoffe, Wachsester und nicht umgesetzte Fettsäuremethylester. Des Weiteren konnte in Versuch V3 ein erheblicher Nebenkomponentenanteil an sekundären Alkoholen sowie Diolen in einer breiten Kohlenstoffkettenverteilung nachgewiesen werden.

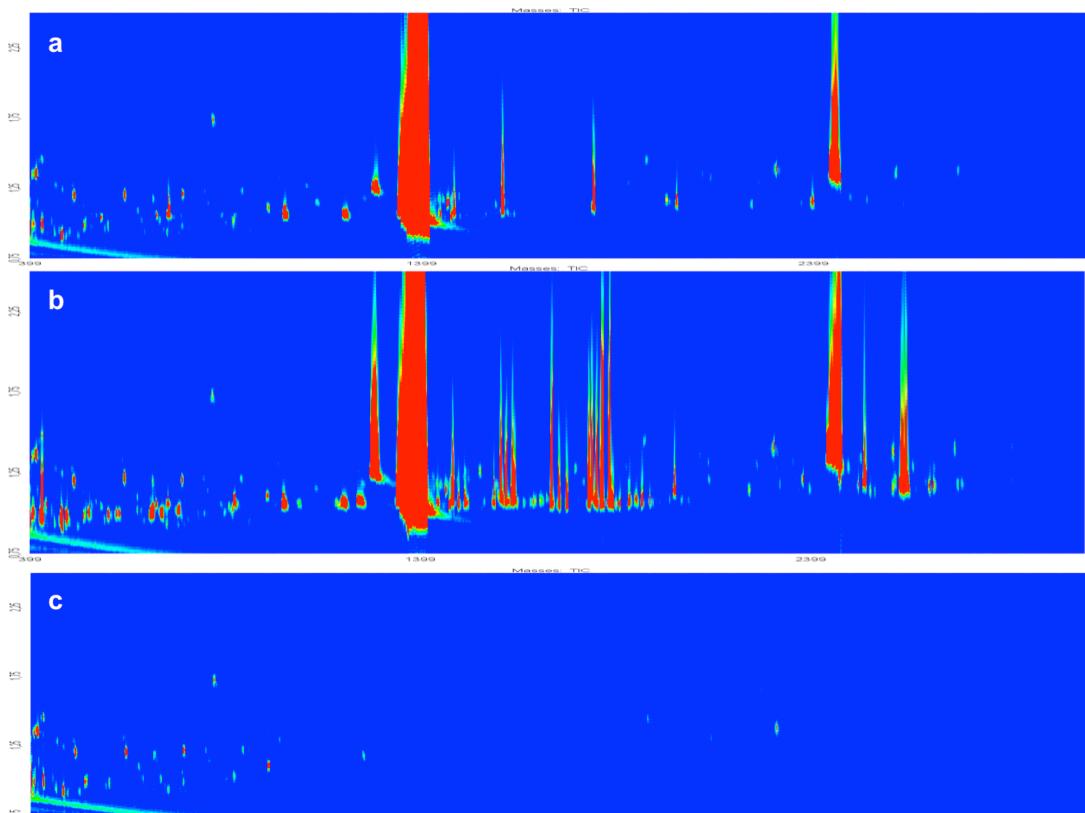


Abbildung 4.17: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse des Produktgemischs aus Versuch V1 (a) V3 (b) sowie das Silylierungsreagenz BSTFA / MSTFA (c)

Darüber hinaus ist in Abbildung 4.17c das GCxGC-Chromatogramm des eingesetzten Silylierungsreagenz (BSTFA / MSTFA / Pyridin) als Blank-Messung abgebildet. Es ist gut zu erkennen, dass gerade im vorderen Retentionszeitbereich eine Reihe zusätzlicher Analyten zu erkennen sind, die eine Identifizierung der leichtflüchtigen Nebenkomponenten erschweren.

Der desaktivierende Einfluss auf die Hydrieraktivität des Katalysators durch einen erhöhten Anteil an Monolaurat im Feed führt zur Bildung folgender Substanzgruppen:

a) Monohydroxylverbindungen

Der Versuch V3 zeigt ein breites Spektrum an mittel- und langkettigen isomeren Fettalkoholen.

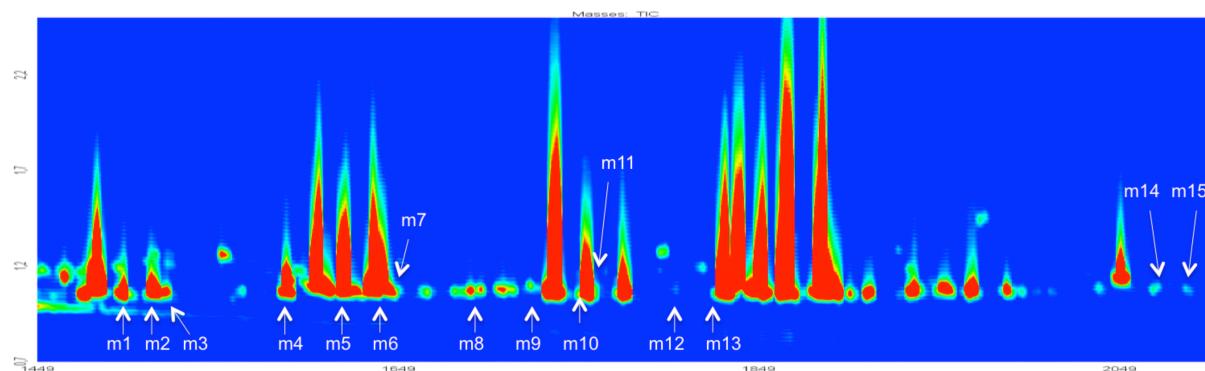


Abbildung 4.18: GCxGC-(TOF)MS-Analyse der mittelkettigen Monohydroxylverbindungen in Versuch V3

Tabelle 4.7: Auflistung der mittels GCxGC-(TOF)MS identifizierten mittelkettigen Monohydroxylverbindungen; die Hauptkomponente in den einzelnen Untergruppen ist fett markiert

Bez.	Nebenkomponente	Abkürzung	M _w [g/mol]	t ₁ [s]	t ₂ [s]
2-Alkanole					
m2	2-Tetradecanol (TMS)	C14-2-FA	286,57	1512	1,09
m6	2-Pentadecanol (TMS)	C15-2-FA	300,60	1632	1,10
m10	2-Hexadecanol (TMS)	C16-2-FA	314,62	1752	1,14
m15	2-Nonadecanol (TMS)	C19-2-FA	356,70	2076	1,12
3-Alkanole					
m1	3-Tetradecanol (TMS)	C14-3-FA	286,58	1497	1,07
m5	3-Pentadecanol (TMS)	C15-3-FA	300,60	1617	1,14
m14	3-Nonadecanol (TMS)	C19-3-FA	356,70	2061	1,12
4-Alkanole					
m4	4-Pentadecanol (TMS)	C15-4-FA	300,60	1587	1,11
m9	4-Hexadecanol (TMS)	C16-4-FA	314,62	1707	1,08
m13	4-Heptadecanol (TMS)	C17-4-FA	328,65	1821	1,09
5-Alkanole					
m8	5-Hexadecanol (TMS)	C16-5-FA	314,62	1689	1,07
m12	5-Heptadecanol (TMS)	C17-5-FA	328,65	1803	1,07
α-Methyl-Fettalkohole					
m3	α -Methyl-Tridecanol (TMS)	C13-Me-FA	286,58	1521	1,07
m7	α -Methyl-Tetradecanol (TMS)	C14-Me-FA	300,60	1641	1,13
m11	α -Methyl-Pentadecanol (TMS)	C15-Me-FA	314,62	1758	1,09

Zu den Hauptverbindungsklassen der mittelkettigen Monohydroxylverbindungen zählen vor allem sekundäre Alkanole mit einer Hydroxylgruppe an Position 2 oder 3 sowie α -methylverzweigte Fettalkohole, 4- und 5-Alkanole werden zudem in geringen Mengen gebildet. In Abbildung 4.18 ist der Bereich der mittelkettigen *iso*-Fettalkohole dargestellt. In Tabelle 4.7 sind zudem die identifizierten Monohydroxylverbindungen aufgeführt. Zum Vergleich ist in Anhang II der entsprechende Chromatogrammabschnitt des Kontrollversuchs V1 zu finden.

In der folgenden Tabelle 4.8 sind die charakteristischen Fragmentionen der trimethylsilylierten (TMS) Derivate von primären und sekundären Hydroxylverbindungen aufgelistet. Die TMS-Derivate der primären Monohydroxylverbindungen weisen insbesondere die Massenfragmente m/z 75 und 103 auf. Die Identifizierung der sekundären Fettalkohole ergibt sich einerseits aus dem Massenfragment m/z 73, welches die Abspaltung der Trimethylsilylgruppe darstellt. Durch das Schlüsselfragment $[C_nH_{2n}OTMS]^+$ kann andererseits auf die Position der α -Spaltung geschlossen und die Alkylkettenposition bestimmt werden. Das Molekül-Ion $[C_nH_{2n+1}OTMS]^{+\bullet}$ bzw. der Verlust eines Methylradikals $[M-CH_3]^+$ geben Hinweise auf die molare Masse der derivatisierten Verbindung.

Tabelle 4.8: charakteristische EI-Fragmente silylierter Monohydroxylverbindungen (nach^[93,94])

Fragmente	Beschreibung
m/z 73	$[Si(CH_3)_3]^+$ (sekundäre Hydroxylgruppe)
m/z 75	$[Si(CH_3)_2OH]^+$ (primäre Hydroxylgruppe)
m/z 89	$[HSi(CH_3)_2O=CH_2]^+$ oder $[(CH_3)_3SiO]^+$
m/z 103	α -Fragment $[Si(CH_3)_3O=CH_2]^+$ → Hinweis auf primäre Hydroxylgruppe
$[C_nH_{2n}OTMS]^+$	α -Fragment → Position der sekundären Hydroxylgruppe
$[C_nH_{2n+1}OTMS]^{+\bullet}$	Molekül-Ion (Radikalkation)
$[M-CH_3]^+$	Abspaltung eines Methylradikals vom Molekül-Ion

Die nächsten Abschnitte beschreiben das Verteilungsmuster der Homologen für die einzelnen Verbindungsklassen und zeigen exemplarisch für jeweils eine Verbindung der Substanzgruppe das Massenspektrum sowie das charakteristische Fragmentierungsverhalten.

2-Alkanole

Die wichtigste Nebenkomponentengruppe in der Verbindungsklasse der Monohydroxylverbindungen stellen die mittelkettigen *iso*-Fettalkohole mit einer funktionellen Gruppe in

Position 2 dar (Abbildung 4.19). Es ist eine deutliche Bevorzugung der ungeradzahligen Komponenten zu erkennen, wobei ein ausgeprägtes Maximum bei 2-Pentadecanol (C15-2-FA) gefolgt von 2-Tridecanol (C13-2-FA) und 2-Tetradecanol (C14-2-FA) vorliegt. Die Homologen 2-Hexadexanol (C16-2-FA) und 2-Nonadecanol (C19-2-FA) sind nur in geringen Konzentrationen nachweisbar. Der Homologe 2-Heptadecanol konnte nicht identifiziert werden, wobei jedoch davon ausgegangen wird, dass diese Verbindung mit einem weiteren, weitaus höher konzentrierten Analyten coeluiert und daher überlagert vorliegt. In Abbildung 4.19b sind das Fragmentierungsverhalten und das EI-Massenspektrum des TMS-Derivates von 2-Tetradecanol dargestellt, welches insbesondere das Massenfragment m/z 73 und 75 für die Spaltung der sekundären Trimethylsilylgruppe sowie m/z 117 und 271 für die charakteristische α -Spaltung aufweist. Das Massenfragment m/z 271 kann ebenfalls als $[M-CH_3]^+$ -Fragment aufgefasst werden.

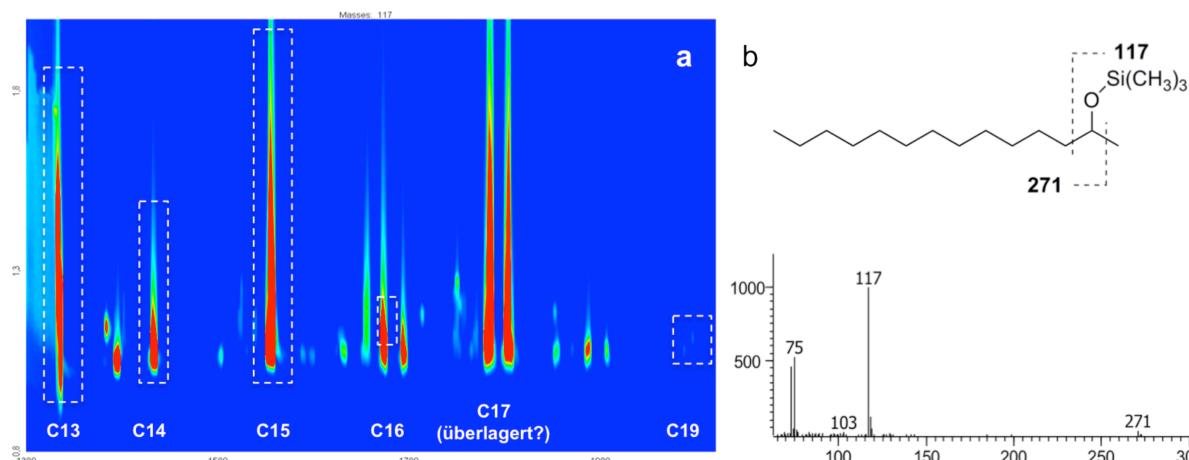


Abbildung 4.19: GCxGC-(TOF)MS-Analyse der 2-Alkanole in Versuch V3 anhand der Massenspur m/z 117 (a); Fragmentierungsverhalten und EI-Massenspektrum der Nebenkomponente 2-Tetradecanol (b)

3-Alkanole

Neben der Verbindungsklasse der 2-Alkanole konnten auch 3-Alkanole in hohen Konzentrationen nachgewiesen werden. Abbildung 4.20a gibt das GCxGC-Chromatogramm der 3-Alkanole anhand der Massenspur m/z 131 wieder. Der Ausschnitt lässt erkennen, dass 3-Pentadecanol (C15-3-FA) gefolgt von 3-Tetradecanol (C14-3-FA) als höchstkonzentrierteste Nebenkomponenten innerhalb dieser Verbindungsklasse vorliegen. Das Massenspektrum von 3-Tetradecanol in Abbildung 4.22b unterscheidet sich von 2-Tetradecanol in Abbildung 4.21b lediglich durch das charakteristische Massenfragment m/z 131 und dem entsprechenden α -Fragment m/z 257. Auch hier deutet das Massenfragment m/z 271 auf die Abspaltung eines Methylradikals vom Molekül-Ion hin.

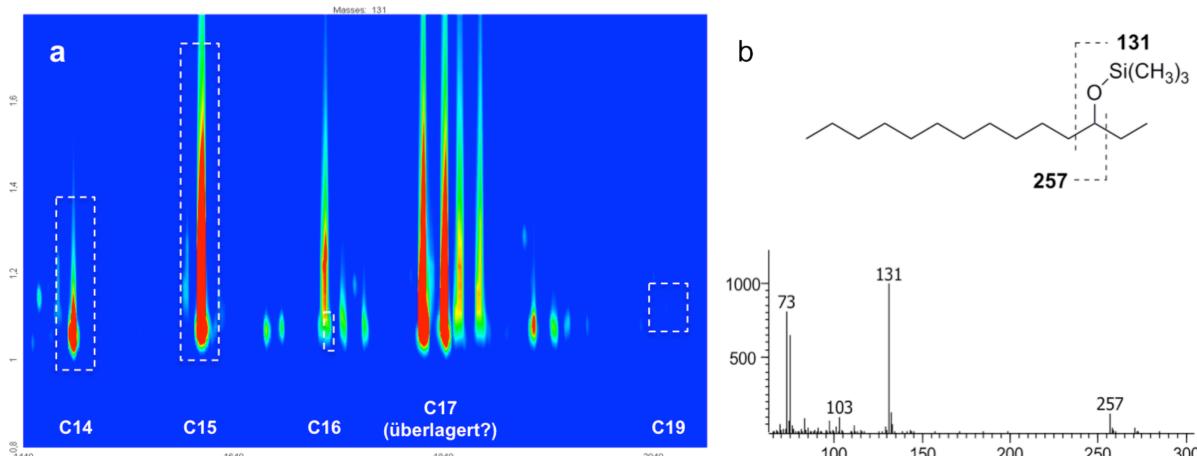


Abbildung 4.20: GCxGC-(TOF)MS-Analyse der 3-Alkanole in Versuch V3 anhand der Massenspur m/z 131 (a); Fragmentierungsverhalten und EI-Massenspektrum der Nebenkomponente 3-Tetradecanol (b)

α -methylverzweigte Fettalkohole

Im Gegensatz zu den sekundären Fettalkoholen konnte die Gruppe der primären, α -methylverzweigten Fettalkohole nur in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden (Abbildung 4.21a). In dieser Verbindungsklasse stellt 2-Methyl-1-Tetradecanol (C14-Me-FA) die Hauptkomponente dar, gefolgt von 2-Methyl-1-Tridecanol (C13-Me-FA) und 2-Methyl-1-Pentadecanol (C15-Me-FA).

Durch die Fragmentierung der primären Trimethylsilylgruppe wird das Basisfragment m/z 75 freigesetzt (Abbildung 4.21b). Ein weiteres charakteristisches Massenfragment für primäre Fettalkohole stellt m/z 103 dar. Durch Abspaltung eines Methylradikals innerhalb der Trimethylsilylgruppe entsteht das $[M-CH_3]^+$ -Fragment m/z 271.

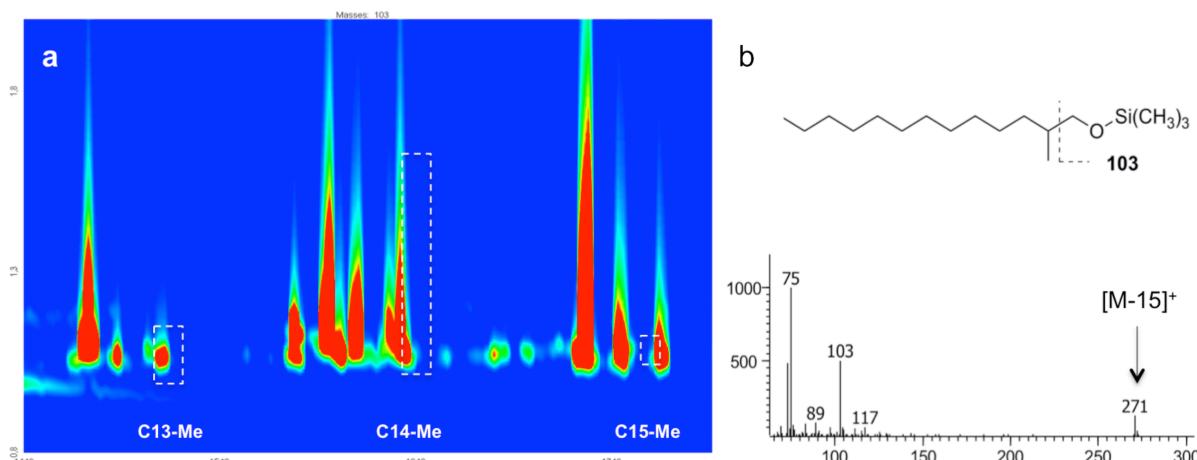


Abbildung 4.21: GCxGC-(TOF)MS-Analyse der α -methylverzweigten Fettalkohole in Versuch V3 anhand der Massenspur m/z 103 (a); Fragmentierungsverhalten und EI-Massenspektrum der Nebenkomponente 2-Methyl-1-Tridecanol (b)

Aufgrund der allgemein sehr geringen Konzentrationen der Verbindungsklassen der 4-Alkanole und 5-Alkanole werden diese in Anhang II aufgeführt.

Langkettige Monohydroxylverbindungen

In Abbildung 4.22a sind die langkettigen Monohydroxylverbindungen im Retentionszeitbereich zwischen 2350 und 2600 s dargestellt. Neben der Verbindungsklasse der langkettigen *iso*-Fettalkohole, die in einem Alkylkettenbereich von C23 bis C27 auftreten, werden auch langkettige Guerbetalkohole mit einer Alkylkettenlänge von C25 und C26 gebildet. Die Einzelsubstanzen 12-Pentacosanol **m19** sowie der Guerbetalkohol 2-Decyl-1-Pentadecanol **m18** stellen die Hauptkomponente innerhalb ihrer Verbindungsklasse dar. Die Verbindung **m17** konnte nicht eindeutig identifiziert werden. Der massenspektrometrische Vergleich zwischen **m17** und der Verbindung *iso*-Tricosanol **m16** zeigt ein ähnliches Fragmentierungsmuster und deutet somit auf ähnliche Struktureigenschaften hin. Es handelt sich hierbei allerdings nicht um den höherwertigen Homologen *iso*-Tetracosanol, da die Retentionszeiten von **m17** nicht mit dem Elutionsmuster dieser Verbindungsklasse identisch sind. Ein Vergleich der Massenspektren ist in Anhang II aufgeführt.

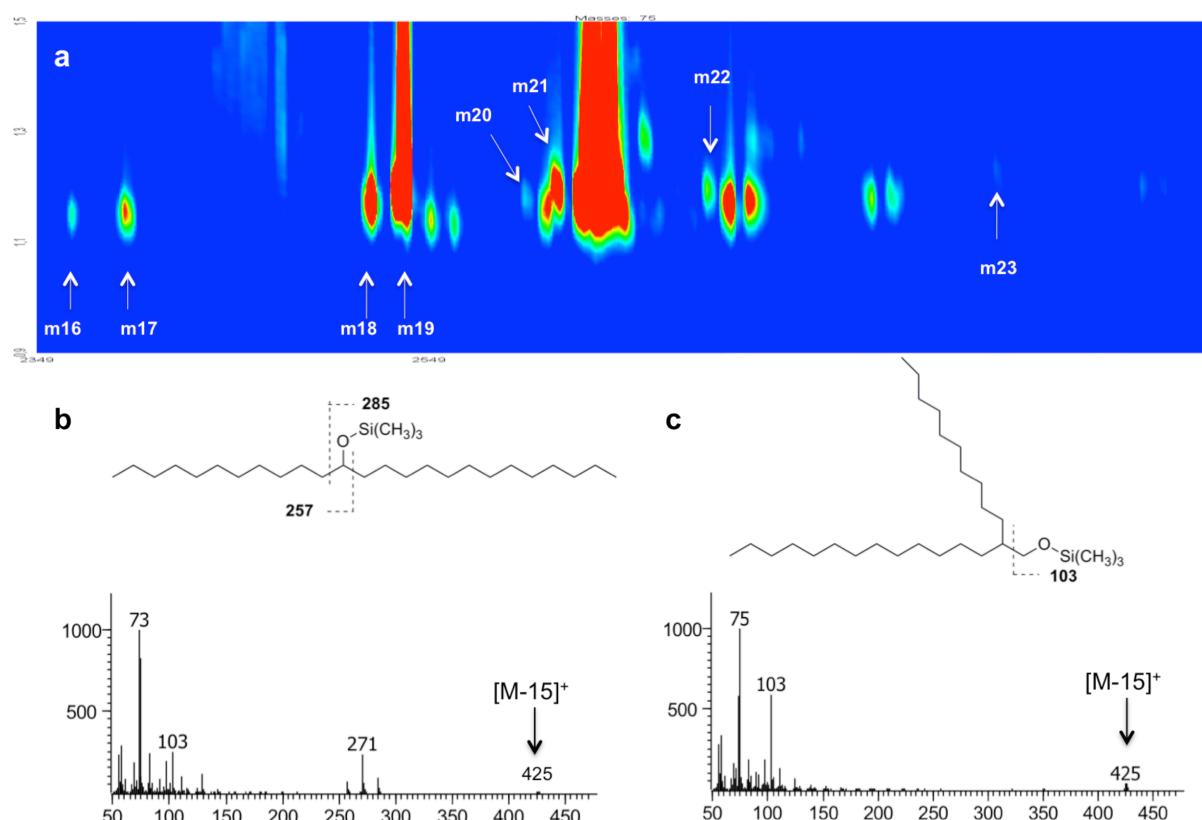


Abbildung 4.22: GCxGC-(TOF)MS-Analyse der langkettigen Monohydroxylverbindungen anhand der Massenspur m/z 75 für Versuch V3 (a); Fragmentierungsverhalten und EI-Massenspektrum der Nebenkomponenten 13-Pentacosanol **m19** (b) und 2-Decyl-1-Pentadecanol **m18** (c)

In Abbildung 4.22b ist das Fragmentierungsverhalten der langkettigen *iso*-Fettalkohole dargestellt. Der Basispeak bei m/z 73 deutet auf eine sekundäre trimethylsilylierte Hydroxylgruppe hin. Die Reihe der homologen Fragmente m/z 257, 271, 285 weist auf eine mittelständige Position des TMS-Ethers hin, wobei das Hauptfragment bei m/z 271 liegt und daher die Position C13 einnimmt. Des Weiteren ist auch hier die Abspaltung des Methylradikals ersichtlich und resultiert im Massenfragment m/z 425.

Guerbetalkohole entstehen durch eine Kondensationsreaktion von zwei linearen Alkoholen zu einem verzweigten primären Alkohol. Eine mechanistische Beschreibung dieser Reaktion erfolgt in Kapitel 4.3. Die Massenfragmente m/z 75 und 103 im Massenspektrum weisen auf eine primäre Funktion hin (Abbildung 4.22c). Die Abspaltung eines Methylradikals resultiert im Massenfragment m/z 425.

In der folgenden Tabelle 4.9 sind die identifizierten langkettigen Monohydroxylverbindungen des Versuchs V3 anhand ihrer Retentionszeiten aufgelistet.

Tabelle 4.9: Auflistung der mittels GCxGC-(TOF)MS identifizierten langkettigen Monohydroxylverbindungen (n.b.: nicht bestimmt)

Bez.	Nebenkomponente	Abkürzung	M_w [g/mol]	t_1 [s]	t_2 [s]
Langkettige <i>iso</i>-Fettalkohole					
m16	11-Tricosanol (TMS)	<i>iso</i> -C23-FA	412,81	2367	1,15
m17	n.b.	-	-	2394	1,16
m19	13-Pentacosanol (TMS)	<i>iso</i> -C25-FA	440,86	2532	1,20
m21	13-Hexacosanol (TMS)	<i>iso</i> -C26-FA	454,89	2616	1,20
m22	13-Heptacosanol (TMS)	<i>iso</i> -C27-FA	468,91	2691	1,20
m23	13-Nonacosanol (TMS)	<i>iso</i> -C29-FA	496,97	2841	1,20
Langkettige Guerbetalkohole					
m18	2-Decyl-1-Pentadecanol (TMS)	C25-GUE	440,86	2520	1,18
m20	2-Undecyl-1-Pentadecanol (TMS)	C26-GUE	454,89	2598	1,19

b) Dihydroxylverbindungen

Als weitere relevante Verbindungsklasse konnten Dihydroxylverbindungen identifiziert werden. In der folgenden Tabelle 4.10 sind die charakteristischen Fragmentionen der trimethylsilylierten (TMS) Derivate von primären und sekundären Dihydroxylverbindungen aufgelistet.

Tabelle 4.10: charakteristische EI-Massenfragmente silylierter Dihydroxylverbindungen (nach^[95-98])

Fragmente	Beschreibung
m/z 73	$[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ (sekundäre Hydroxylgruppe)
m/z 75	$[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}]^+$ (primäre Hydroxylgruppe)
m/z 89	$[\text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{O}=\text{CH}_2]^+$ oder $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]^+$
m/z 103	α -Fragment (1xTMS) $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{O}=\text{CH}_2]^+$ → Hinweis auf primäre Hydroxylgruppe
m/z 147	Diolfunktion $[(\text{TMS})_2\text{OH}]^+$
m/z 149	Diolfunktion → Hinweis auf terminale / sekundäre Diole
$[\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{OTMS}]^+$	α -Fragment (1xTMS) → Position der sekundären Hydroxylgruppe
$[\text{C}_n\text{H}_{2n-1}(\text{OTMS})_2]^+$	α -Fragment (2xTMS)
$[\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OTMS})_2]^{+•}$	Molekül-Ion (Radikalkation)
$[\text{M}-\text{CH}_3]^+$	Abspaltung eines Methylradikal vom Molekül-Ion
$[\text{M}-90]^+$	Abspaltung eines TMSOH-Fragments

Neben den kurzkettigen Diolen, die im folgenden Abschnitt näher erläutert werden, bilden sich ebenfalls im mittel- und langkettigen Bereich polyole Komponenten. Die jeweiligen Chromatogrammabschnitte des Kontrollversuchs V1 sind in Anhang II aufgeführt. Das Fragmentierungsmuster der Diole verhält sich analog zu den sekundären Alkoholen. Eine Besonderheit ergibt sich jedoch durch das charakteristische Massenfragment m/z 147, welches auf eine Diolfunktion hinweist, sowie weitere Fragmente, die in Tabelle 4.10 aufgelistet sind.

Kurzkettige Diole (C3-C6)

Durch die Anwesenheit von Monolaurat wird unter Hydrierbedingungen eine Vielzahl an kurzkettigen Diolen gebildet. Es handelt sich hierbei hauptsächlich um unverzweigte Verbindungen, die eine Kettenlänge zwischen C3 und C6 aufweisen. Das Chromatogramm des Versuchs V3 in Abbildung 4.23 zeigt die Ionenspur der Masse m/z 147 sowie die EI-Massenspektren der zweifach trimethylsilylierten Verbindungen 1,2-Propandiol **d1** und 2,5-Hexandiol **d13**.

1,2-Ethandiol sowie 1,3-Propandiol können aufgrund der Überlagerung durch das Silylierungsreagenz nicht eindeutig identifiziert werden. Als Hauptkomponente dieser Verbindungsklasse wurde 1,2-Propandiol **d1** identifiziert. Das Vorhandensein dieser Nebenkomponente stützt die These von THAKUR *et al.*, dass Monoglyceride das Reaktionsprodukt 1,2-Propandiol als inhibierende Katalysatorgift-Spezies bilden. Die Identifizierung von kurzkettigen Diolen der Kettenlänge C4 bis C6 legt die Vermutung nahe,

dass ausgehend vom glycerinen Propylgerüst weitere Reaktionen mit Methyl-, Ethyl- und Propylverbindungen als Reaktionspartner eingegangen werden. Eine Diskussion bezüglich der möglichen Reaktionsverläufe befindet sich in Kapitel 4.3. Eine Gesamtübersicht der identifizierten kurzkettigen Diole ist in Tabelle 4.11 dargestellt.

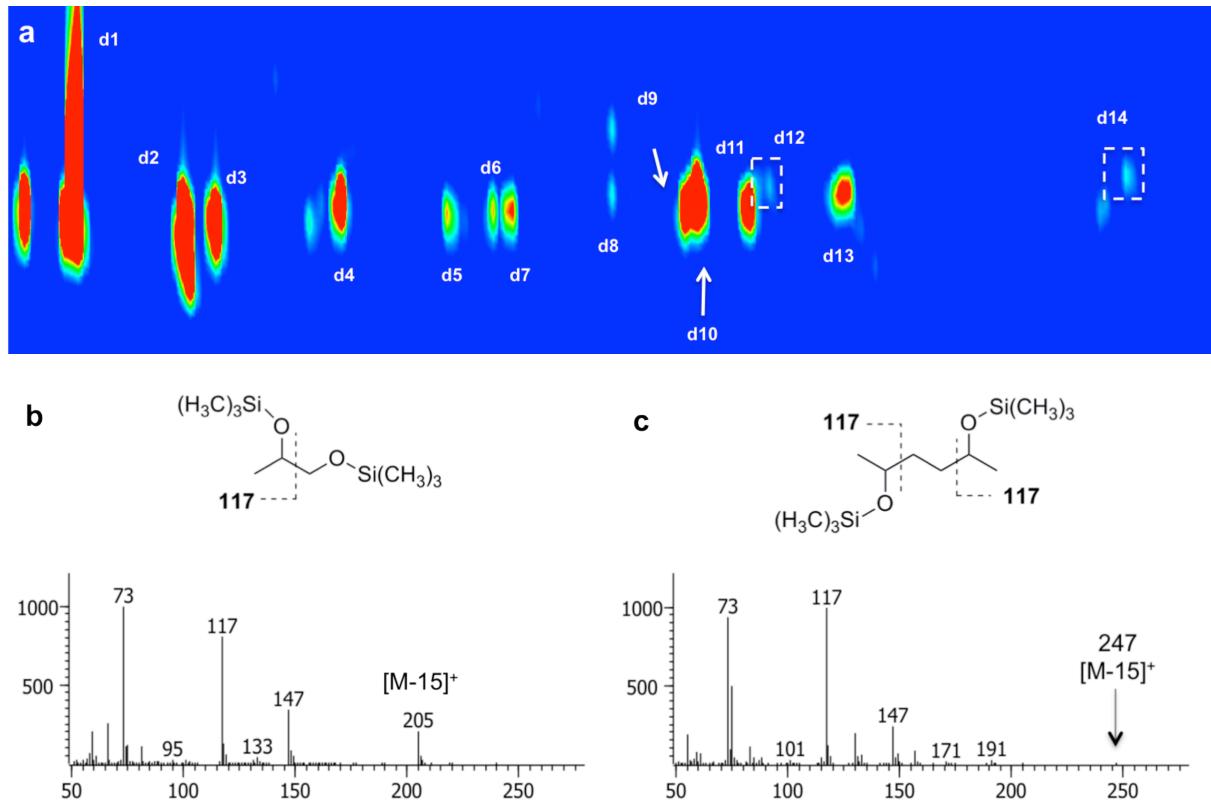


Abbildung 4.23: GCxGC-(TOF)MS-Analyse der kurzkettigen Diole in Versuch V3 anhand der Massenspur m/z 147 (a); Fragmentierungsverhalten und EI-Massenspektrum der Nebenkomponenten 1,2-Propandiol **d1** (b) und 2,5-Hexandiol **d13** (c)

Tabelle 4.11: Auflistung der mittels GCxGC-(TOF)MS identifizierten kurzkettigen Dihydroxylverbindungen (n. b.: nicht bestimmt)

Bez.	Nebenkomponente	Abkürzung	M_w [g/mol]	t_1 [s]	t_2 [s]
d1	1,2-Propandiol (diTMS)	1,2-PD	220,46	429	1,01
d2	2,3-Butandiol (diTMS)	2,3-BD	234,48	480	1,01
d3	2,3-Butandiol (diTMS)	2,3-BD	234,48	495	0,99
d4	1,2-Butandiol (diTMS)	1,2-BD	234,48	552	1,02
d5	2,3-Pentandiol (diTMS)	2,3-PeD	248,51	600	1,00
d6	2,3-Pentandiol (diTMS)	2,3-PeD	248,51	621	1,00
d7	3-Methyl-1,2-Butandiol (diTMS)	3-Me-1,2-BD	248,51	630	1,00
d8	1,2-Pentandiol (diTMS)	1,2-PeD	248,51	675	1,02
d9	2,3-Hexandiol (diTMS)	2,3-HeD	262,54	708	1,01
d10	C6-Verbindung (diTMS) (n.b.)	C6-Diol	262,54	714	1,01
d11	2,3-Hexandiol (diTMS)	2,3-HeD	262,54	738	1,01
d12	2-Methyl-1,4-Pentandiol (diTMS)	2-Me-1,4-PeD	262,54	747	1,03
d13	2,5-Hexandiol (diTMS)	2,5-HeD	262,54	780	1,02
d14	α,ω -Hexandiol (diTMS)	α,ω -C6	262,54	855	1,05

Die Verbindung **d10** konnte nicht eindeutig identifiziert werden. Aufgrund des vorliegenden Massenspektrums, welches dem Anhang II zu entnehmen ist, wird eine Verbindung mit insgesamt sechs Kohlenstoffen vermutet.

Mittelkettige Diole (C7 bis C17)

Im Bereich der mittelkettigen Diole konnte eine Vielzahl an verschiedenen Verbindungsklassen identifiziert werden (Abbildung 4.24). Im vorderen Retentionszeitbereich zwischen 1150 bis 1600 s sind α,ω -Diole der Kettenlänge C7 bis C12 zu erkennen.

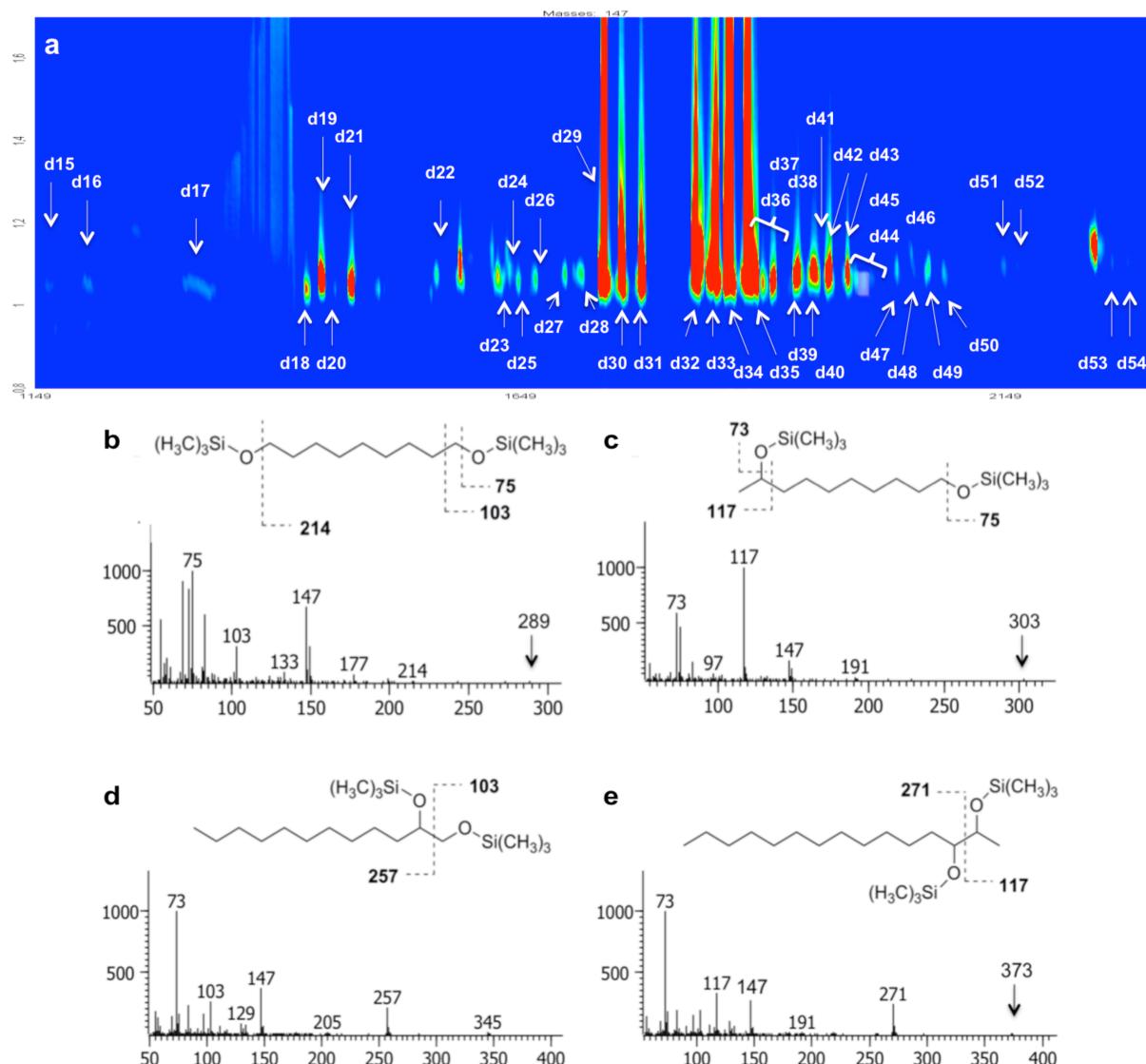


Abbildung 4.24: GCxGC-(TOF)MS-Analyse der mittelkettigen Diole anhand der Massenspur m/z 147 für Versuch V3 (a); Fragmentierungsverhalten und EI-Massenspektren der Nebenkomponenten α,ω -Nonandiol **d19** (b) α,ω_1 -Decandiol **d21** (c) 1,2-Tridecandiol **d29** (d) 2,3-Pentadecandiol **d35** (e)

Die Gruppe der α,ω -Diole unterscheidet sich entsprechend der Position innerhalb der Alkylkette, wobei α,ω -Diole zwei terminale Hydroxylfunktionen besitzen und α,ω -Diole sowohl eine terminale Funktion als auch eine sekundäre Funktion beinhalten. Der Parameter ω_x kennzeichnet hierbei die sekundäre Alkylkettenposition, ausgehend von der endständigen Position zwischen 1 (C2) und 5 (C6). In Abbildung 4.24c ist mit α,ω 1-Decandiol ein Beispiel für diese Gruppe aufgeführt. Die wichtigsten Verbindungen dieser Klasse sind zum einen α,ω -Nonandiol **d19** sowie α,ω 1-Decandiol **d21** und α,ω 3-Decandiol **d18**, die in hohen Konzentrationen gebildet werden. In Abbildung 4.24b+c sind die Massenspektren und das Fragmentierungsverhalten der Verbindungen **d19** und **d21** exemplarisch für diese Gruppe dargestellt.

Das Fragmentierungsverhalten des mittelkettigen, terminalen Diols **d19** in Abbildung 4.24b zeigt nur wenige charakteristische Zerfallsprozesse. Dazu gehören die Massenfragmente m/z 75, 103 und 147, die auf endständige Hydroxylgruppen hinweisen. Die Kettenlänge kann durch die Abspaltung eines Methylradikals bestimmt werden und resultiert im Massenfragment m/z 289. Das Massenspektrum der Verbindung **d21** in Abbildung 4.24c enthält wiederum als Basispeak das Massenfragment m/z 117 und weist daher auf eine TMS-Ethergruppe an Position 2 hin. Der Verlust eines Methylradikals führt hier zum Massenfragment m/z 303. Die Massenspektren der weiteren α,ω -Diole sind in Anhang II aufgeführt.

Im Retentionszeitbereich zwischen 1600 und 2200 s in Abbildung 4.24a konnten mittelkettige 1,2-, 2,3-, 3,4- und 4,5-Alkandiole in hohen Konzentrationen identifiziert werden. Zu den Hauptkomponenten zählen die Regioisomere der Verbindung 2,3-Pentadecandiol **d35+d36** gefolgt von 3,4-Pentadecandiol **d32+d33** sowie 1,2-Tridecandiol **d29**. Die Massenspektren der Verbindungen **d29** und **d35** sind in Abbildung 4.24d+e dargestellt.

Das EI-Massenspektrum von **d29** zeigt ein charakteristisches Fragmentierungsverhalten. Der Basispeak m/z 73 besitzt die höchste Intensität, die darauf folgenden Massenfragmente m/z 103, 147 und 257 zeigen hingegen nur noch eine geringe Signalstärke. Für 2,3-Alkandiole wird bei der Elektronenstoßionisation das $[M-CH_3]^+$ -Ion erhalten, so dass bezüglich **d35** eine eindeutige Zuordnung durch das Massenfragment m/z 373 erfolgt. Zu den weiteren charakteristischen Fragmentierungen der mittelkettigen 2,3-Alkandiole zählen die Massenfragmente m/z 73, 103, 147 sowie die Fragmente der α -Spaltung m/z 117 und 271, die eine eindeutige Positionierung der beiden trimethylsilylierten Hydroxylgruppen zulassen. Die Massenspektren der weiteren mittelkettigen 3,4- und 4,5-Alkandiole sind in Anhang II exemplarisch aufgeführt. Die identifizierten mittelkettigen Diole sind in der folgenden Tabelle 4.12 zusammengestellt.

Tabelle 4.12: Auflistung der mittels GCxGC-(TOF)MS identifizierten mittelkettigen Dihydroxylverbindungen

Bez.	Nebenkomponente	Abkürzung	M _w [g/mol]	t ₁ [s]	t ₂ [s]
α,ω-Diole					
d15	α,ω -Heptandiol (diTMS)	α,ω -C7-Diol	276,56	1161	1,05
d17	α,ω -Octandiol (diTMS)	α,ω -C8-Diol	290,59	1308	1,06
d19	α,ω-Nonandiol (diTMS)	α,ω -C9-Diol	304,62	1443	1,07
d22	α,ω -Decandiol (diTMS)	α,ω -C10-Diol	318,64	1563	1,07
α,ω_1-Diole					
d16	α,ω_1 -Octandiol (diTMS)	α,ω_1 -C8-Diol	290,59	1200	1,06
d21	α,ω_1-Decandiol (diTMS)	α,ω_1 -C10-Diol	318,64	1476	1,06
d28	α,ω_1 -Dodecandiol (diTMS)	α,ω_1 -C12-Diol	346,70	1713	1,08
α,ω_2-Diole					
d20	α,ω_2-Decandiol (diTMS)	α,ω_2 -C10-Diol	318,64	1458	1,04
d27	α,ω_2 -Dodecandiol (diTMS)	α,ω_2 -C10-Diol	346,70	1695	1,08
α,ω_3-Diole					
d18	α,ω_3-Decandiol (diTMS)	α,ω_3 -C10-Diol	318,64	1428	1,05
d26	α,ω_3 -Dodecandiol (diTMS)	α,ω_3 -C12-Diol	346,70	1665	1,08
restliche α,ω_x-Diole					
d25	α,ω_4 -Dodecandiol (diTMS)	α,ω_4 -C12-Diol	346,70	1647	1,08
d24	α,ω_5 -Dodecandiol (diTMS)	α,ω_5 -C12-Diol	346,70	1635	1,09
d23	α,ω_6 -Dodecandiol (diTMS)	α,ω_6 -C12-Diol	346,70	1632	1,07
1,2-Diole					
d29	1,2-Tridecandiol (diTMS)	1,2-C13-Diol	360,72	1734	1,16
d42	1,2-Heptadecandiol (diTMS)	1,2-C17-Diol	416,83	2148	1,10
2,3-Diole					
d30	2,3-Tetradecandiol (diTMS)	2,3-C14-Diol	374,30	1752	1,11
d31	2,3-Tetradecandiol (diTMS)	2,3-C14-Diol	374,30	1773	1,09
d34	2,3-Pentadecandiol (diTMS)	2,3-C15-Diol	388,78	1863	1,20
d35	2,3-Pentadecandiol (diTMS)	2,3-C15-Diol	388,78	1884	1,16
d42	2,3-Hexadecandiol (diTMS)	2,3-C16-Diol	402,80	1968	1,09
d43	2,3-Hexadecandiol (diTMS)	2,3-C16-Diol	402,80	1986	1,08
d49	2,3-Heptadecandiol (diTMS)	2,3-C17-Diol	416,83	2067	1,08
d50	2,3-Heptadecandiol (diTMS)	2,3-C17-Diol	416,83	2085	1,08
d51	2,3-Octadecandiol (diTMS)	2,3-C18-Diol	430,86	2166	1,09
d52	2,3-Octadecandiol (diTMS)	2,3-C18-Diol	430,86	2181	1,09
d53	2,3-Nonadecandiol (diTMS)	2,3-C19-Diol	444,88	2259	1,11
d54	2,3-Nonadecandiol (diTMS)	2,3-C19-Diol	444,88	2274	1,11
3,4-Diole					
d32	3,4-Pentadecandiol (diTMS)	3,4-C15-Diol	388,78	1830	1,15
d33	3,4-Pentadecandiol (diTMS)	3,4-C15-Diol	388,78	1851	1,13
d39	3,4-Hexadecandiol (diTMS)	3,4-C16-Diol	402,80	1935	1,08
d40	3,4-Hexadecandiol (diTMS)	3,4-C16-Diol	402,80	1953	1,08
d47	3,4-Heptadecandiol (diTMS)	3,4-C17-Diol	416,83	2037	1,08
d48	3,4-Heptadecandiol (diTMS)	3,4-C17-Diol	416,83	2055	1,09

4,5-Diole

d36	4,5-Hexadecandiol (diTMS)	4,5-C16-Diol	402,80	1890	1,07
d37	4,5-Hexadecandiol (diTMS)	4,5-C16-Diol	402,80	1899	1,06
d38	4,5-Hexadecandiol (diTMS)	4,5-C16-Diol	402,80	1908	1,06
d44	4,5-Heptadecandiol (diTMS)	4,5-C17-Diol	416,83	1996	1,97
d45	4,5-Heptadecandiol (diTMS)	4,5-C17-Diol	416,83	2004	1,06
d46	4,5-Heptadecandiol (diTMS)	4,5-C17-Diol	416,83	2010	1,07

Langkettige Diole

In der folgenden Abbildung 4.25a sind langkettige Diolverbindungen abgebildet. Es handelt sich hierbei hauptsächlich um mittelständige Diole. Die identifizierten Verbindungen sind in Tabelle 4.13 zusammengefasst.

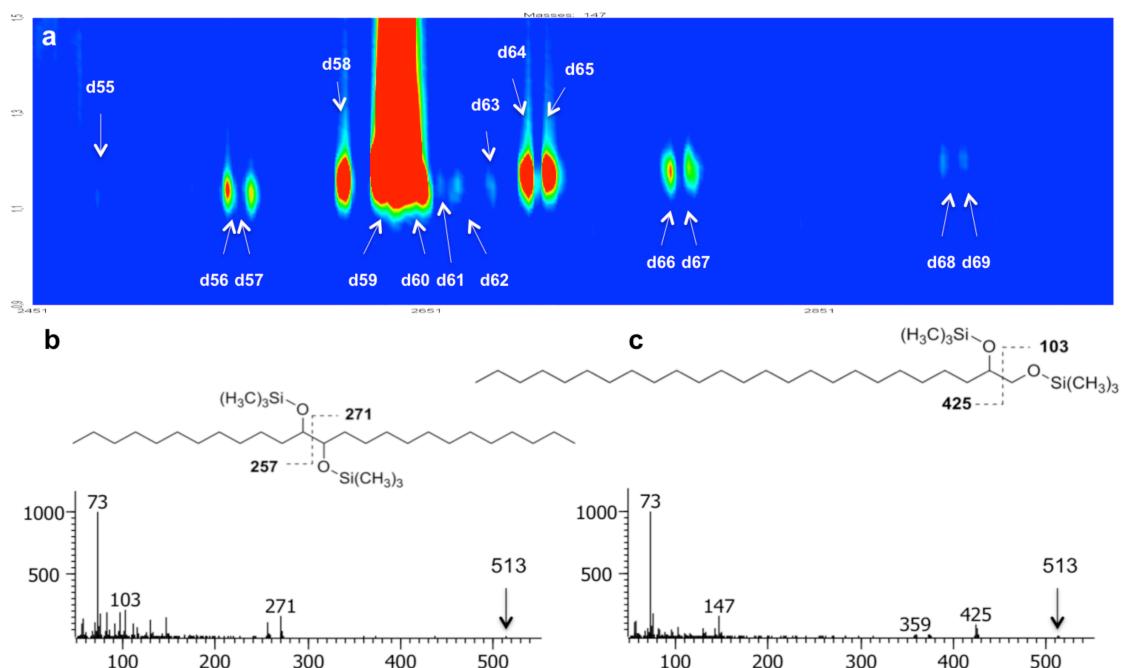


Abbildung 4.25: GCxGC-(TOF)MS-Analyse der langkettigen Diole anhand der Massenspur m/z 147 für V3 (a); Fragmentierungsverhalten und EI-Massenspektren der Nebenkomponenten 12,13-Pentacosandiol **d59 + d60** (b) und 1,2-Pentacosandiol **d58** (c)

Die Stereoisomere 12,13-Pentacosandiol **d59+d60** gehören zu den höchstkonzentriertesten Nebenkomponenten der gesamten Probe. Darüber hinaus wird eine homologe Reihe ab C23 bis C29 gebildet. Neben den mittelständigen vicinalen Diolen konnten auch endständige vicinale 1,2-Diole ab einer Alkylkettenlänge von C25 identifiziert werden, wobei hier die Verbindung 1,2-Pentacosandiol **d58** die Hauptkomponente darstellt. Darüber hinaus wurden zwei weitere langkettige Diolverbindungen (**d61+d62**) identifiziert, deren Massenspektren denen von 13,14-Hexacosandiol **d64+d65** ähneln, eine genauere Zuordnung jedoch nicht erfolgen konnte.

Tabelle 4.13: Auflistung der mittels GCxGC-(TOF)MS identifizierten langkettigen Dihydroxylverbindungen (n.b.: nicht bestimmt)

Bez.	Nebenkomponente	Abkürzung	M_w [g/mol]	t_1 [s]	t_2 [s]
Langkettige mittelständige Alkandiole (diTMS-Derivate)					
d55	11,12-Tricosandiol	C23-Diol	500,99	2484	1,13
d56	12,13-Tetracosandiol	C24-Diol	515,01	2550	1,14
d57	12,13-Tetracosandiol	C24-Diol	515,01	2562	1,13
d59	12,13-Pentacosandiol	C25-Diol	529,04	2628	1,24
d60	12,13-Pentacosandiol	C25-Diol	529,04	2640	1,27
d61	n.b.	-	-	2658	1,15
d62	n.b.	-	-	2667	1,14
d64	13,14-Hexacosandiol	C26-Diol	543,07	2703	1,18
d65	13,14-Hexacosandiol	C26-Diol	543,07	2712	1,18
d66	13,14-Heptacosandiol	C27-Diol	557,09	2775	1,18
d67	13,14-Heptacosandiol	C27-Diol	557,09	2784	1,19
d68	13,14-Nonacosandiol	C29-Diol	585,15	2913	1,20
d69	13,14-Nonacosandiol	C29-Diol	585,15	2925	1,20
Langkettige 1,2-Alkandiole					
d58	1,2-Pentacosandiol (diTMS)	1,2-C25-Diol	529,04	2610	1,16
d63	1,2-Hexacosandiol (diTMS)	1,2-C26-Diol	529,04	2685	1,14

Das Massenspektrum der Verbindung **d59** zeigt in Abbildung 4.27b die Massenfragmente m/z 257 und 271 anhand derer die Alkylkettenposition der TMS-Ether auf eine mittelständige Alkylkettenposition bestimmt werden kann. Das Massenfragment m/z 513 entspricht dem Verlust eines Methylradikals $[M-\text{CH}_3]^+$ und deutet daher auf eine C25-Alkylkettenlänge hin. Das Massenspektrum der Verbindung **d58** in Abbildung 4.25d ist durch die α -Spaltungen bei m/z 103 und 425 charakterisiert. Die Abspaltung eines Methylradikals führt wiederum zum Massenfragment m/z 513.

c) Kohlenwasserstoffe und Wachsester

Aufgrund der allgemeinen Reaktionsführung werden die Verbindungsklassen der Alkane und Wachsester ohne Einfluss desaktivierender Begleitstoffe gebildet. Bereits in Versuch V1 (ohne Begleitstoff, 220 °C) liegen hohe Konzentrationen dieser Verbindungsklassen vor (Abbildung 8.7 im Anhang). Die folgende Abbildung 4.26 zeigt die identifizierten Nebenkomponenten für Versuch V3 anhand der Massenspur m/z 57 im vorderen und hinteren Retentionsbereich zwischen 400 und 1300 s und 2300 bis 2900 s. Obwohl, aufgrund des Hauptprodukts Dodecanol gemäß Schema 2.5, eine hohe Konzentration an Dodecan **k4** erwartet wird, sind auch für die weiteren Homologen bis Pentadecan **k9** hohe Konzentrationen zu beobachten. Ursächlich hierfür ist die im Versuch V3 sowohl qualitativ als auch quantitativ hohe Anzahl an Mono- und Dihydroxylverbindungen der Alkylketten-

längen C13, C14 und C15, die zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen reduziert werden können. Neben den gesättigten Kohlenwasserstoffen wurden auch Undecen **k1** und Dodecen **k3** im Spurenbereich identifiziert sowie methylverzweigte Isomere der Alkylkettenlängen C14 und C15 in *iso*-Position. Vermutlich stammen diese Verbindungen aus der Hydrierung der α -methylverzweigten Fettalkohole. Alkane der Kettenlängen C16 bis C19 konnten nicht identifiziert werden, da diese vermutlich durch höherkonzentrierte Nebenkomponenten überlagert werden.

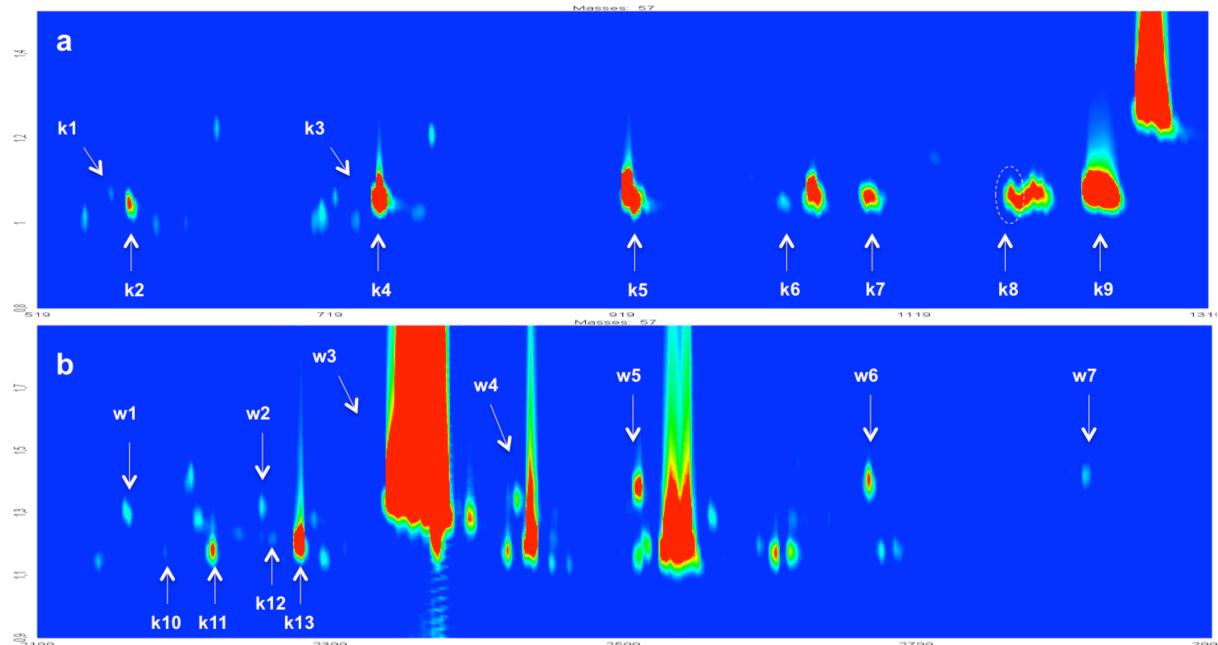


Abbildung 4.26: GCxGC-(TOF)MS-Analyse der mittelkettigen Kohlenwasserstoffe (b) und langketigen Kohlenwasserstoffe und Wachsester (b)

Erwartungsgemäß wurden auch langketige Kohlenwasserstoffe identifiziert (Abbildung 4.26b). Es handelt sich hierbei insbesondere um das *iso*-Alkan 11-Methyl-Tetracosan **k11** und Pentacosan **k13** als Hauptkomponenten sowie Pentacosen **k12** als einziges langketiges Alken. Des Weiteren konnten Wachsester, die ebenfalls als intrinsische Nebenkomponenten gelten, in diesem Bereich detektiert werden. Es zeigte sich jedoch, dass durch den hohen Anteil an Monoglyceriden einerseits die homologe Reihe in V3 bis zum Wachsester Octadecansäuredodecylester **w7** anwächst und andererseits die Konzentration dieser Verbindungsklasse generell angestiegen ist. Zum Vergleich sind die Chromatogrammausschnitte des Versuchs V1 sowie Massenspektren einzelner Vertreter in Anhang II aufgeführt. Die folgende Tabelle 4.14 enthält eine Gesamtübersicht der identifizierten Substanzen.

Tabelle 4.14: Auflistung der mittels GCxGC-(TOF)MS identifizierten Kohlenwasserstoffe und Wachsester

Bez.	Nebenkomponente	Abkürzung	M _w [g/mol]	t ₁ [s]	t ₂ [s]
Kohlenwasserstoffe					
k1	Undecen	C11:1-KW	154,29	571	1,06
k2	Undecan	C11-KW	156,31	582	1,05
k3	Dodecen	C12:1-KW	168,32	741	1,08
k4	Dodecan	C12-KW	170,34	753	1,08
k5	Tridecan	C13-KW	184,37	924	1,09
k6	2-Methyl-Tridecan	<i>iso</i> -C14-KW	198,39	1029	1,06
k7	Tetradecan	C14-KW	198,39	1086	1,08
k8	2-Methyl-Tetradecan	<i>iso</i> -C15-KW	212,42	1191	1,05
k9	Pentadecan	C15-KW	212,42	1242	1,08
Langkettige Kohlenwasserstoffe					
k10	Tetracosan	C24-KW	338,65	2286	1,17
k11	11-Methyl-Tetracosan	<i>iso</i> -C25-KW	352,69	2319	1,19
k12	Pentacosen	C25:1-KW	350,66	2358	1,22
k13	Pentacosan	C25-KW	352,69	2379	1,22
Wachsester					
w1	Decansäuredodecylester	C22-WE	340,58	2262	1,30
w2	Undecansäuredodecylester	C23-WE	354,61	2352	1,33
w3	Dodecansäuredodecylester	C24-WE	368,64	2448	1,43
w4	Tridecansäuredodecylester	C25-WE	382,66	2526	1,35
w5	Tetradecansäuredodecylester	C26-WE	396,69	2610	1,39
w6	Hexadecansäuredodecylester	C28-WE	424,74	2766	1,41
w7	Octadecansäuredodecylester	C30-WE	452,80	2913	1,42

d.) Nebenkomponenten im Spurenbereich

Neben den Verbindungsklassen, die als homologe Reihen auftreten, wurden auch Nebenkomponenten identifiziert, die zumeist als Einzelsubstanz innerhalb ihrer Verbindungsklasse vorkommen. Wie Abbildung 4.27a+b zu entnehmen ist, konnten die Verbindungen Dodecanal **e1** und Dodecylmethylether **e2** in Versuch V1 nachgewiesen werden. Zudem wurden in Versuch V3 das Umesterungsprodukt Dodecansäurepropylester **e4** sowie Ketone in Position 2 und 3 der Alkylkettenlänge C13 und C15 identifiziert. Vermutlich handelt es sich hierbei um Zwischenprodukte, die größtenteils zu stabileren Nebenkomponenten weiterreagieren. Eine detaillierte Diskussion über Reaktionsverläufe befindet sich in Kapitel 4.3.

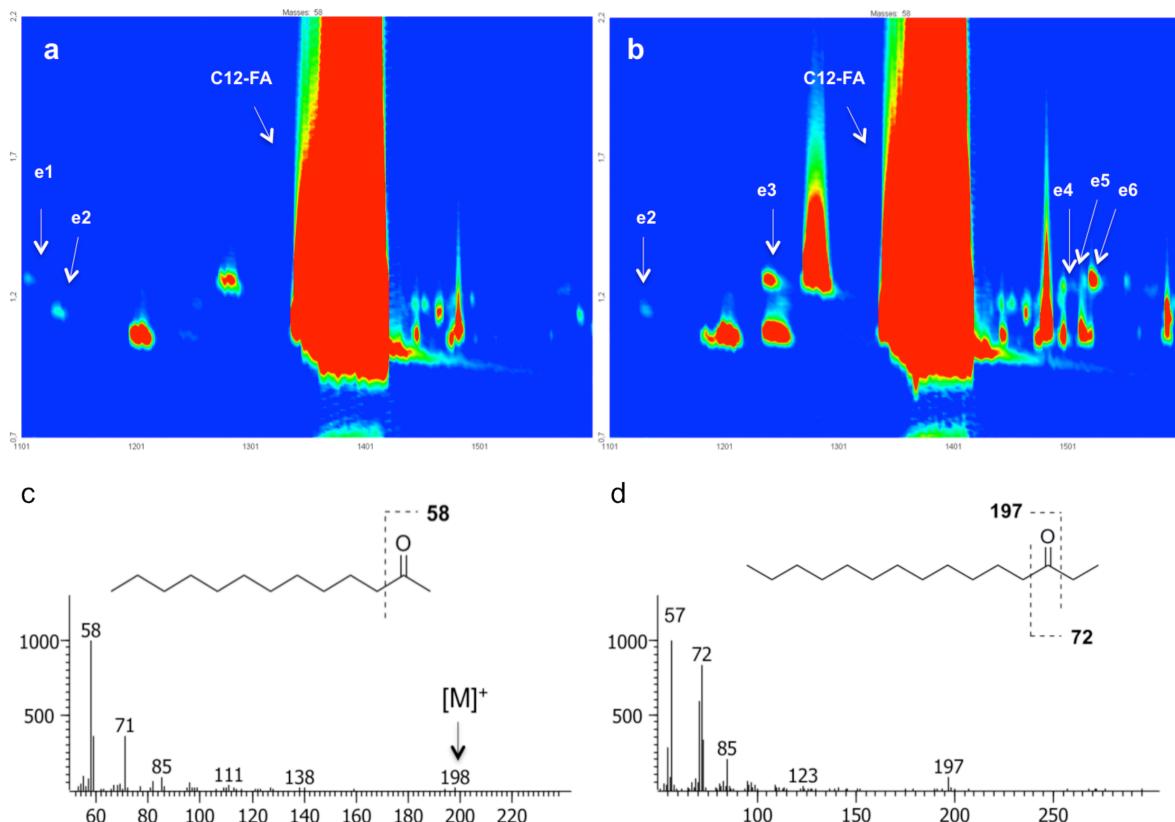


Abbildung 4.27: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse der Nebenkomponenten im Spurenbereich anhand der Massenspur m/z 58 für Versuch V1 (a) und Versuch V3 (b); Fragmentierungsverhalten und EI-Massenspektren der Nebenkomponenten 2-Tridecanon (c) und 3-Pentadecanon (d)

Auch im langkettigen Bereich wurden weitere Substanzen aus dieser Nebenkomponentengruppe entdeckt (Abbildung 4.28a+b). Dabei handelt es sich zum einen um Didodecylether **e8** sowie zwei weitere Nebenkomponenten **e7** und **e9**, deren Strukturen nicht eindeutig identifiziert werden konnten. Das Massenspektrum in Abbildung 4.28c zeigt das Fragmentierungsmuster der Verbindung **e7**. Als Schlüsselfragment tritt hierbei m/z 168 auf, welches die α -Spaltung an der Etherfunktion darstellt. Anhand des Massenspektrums in Abbildung 4.28d wird für die unbekannte Substanz **e6** das langkettige Aldehyd Pentacosanal vermutet, da kein m/z -Verhältnis zu erkennen ist, dass auf eine Fragmentierung eines trimethylsilylierten Moleküls hinweist. Zudem liegt auch kein Kohlenwasserstoffderivat vor, da diese eine niedrigere Polarität aufweisen, die in einer kürzeren Retentionszeit innerhalb der zweiten Dimension resultieren würde. Da die unbekannte Substanz **e9** im Vergleich zu **e7** ein identisches Fragmentierungsmuster aufweist, wird hier der Homologe Hexacosanal vermutet. In Tabelle 4.15 sind die identifizierten Einzelsubstanzen aufgeführt.

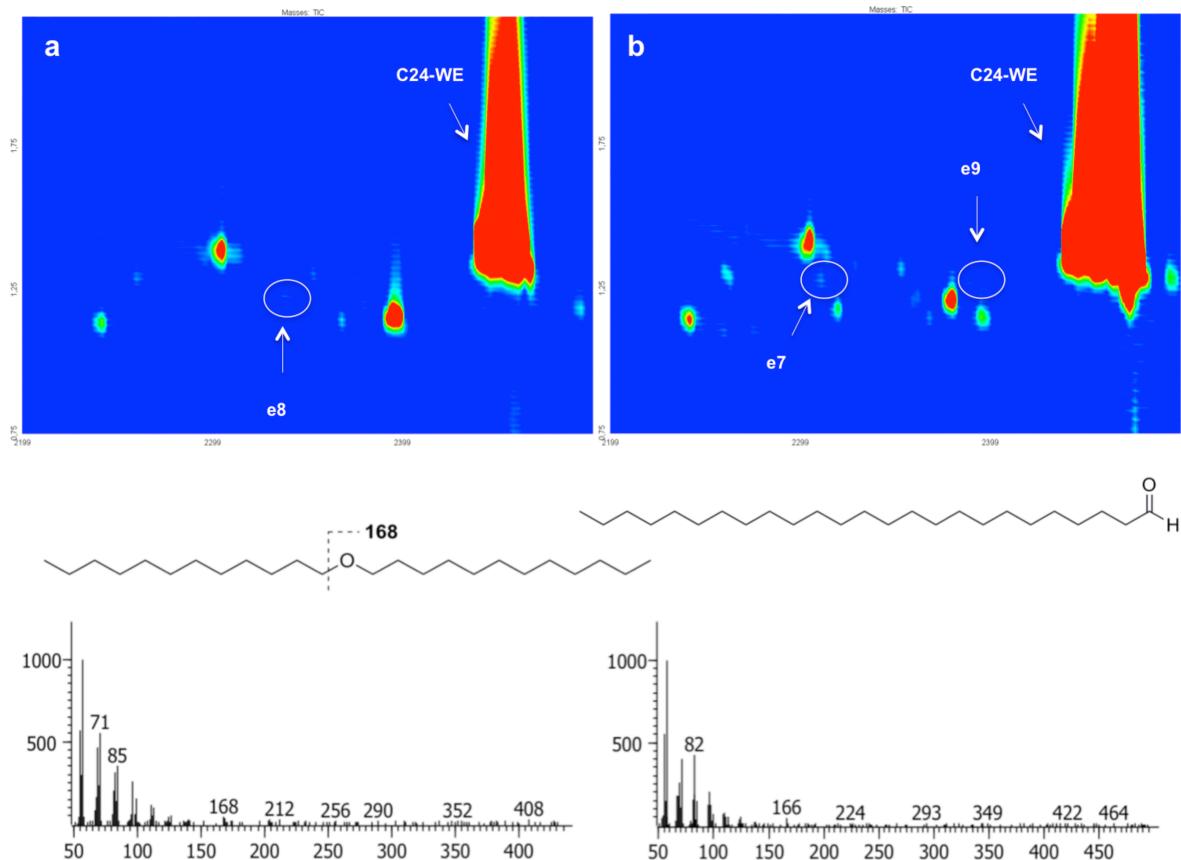


Abbildung 4.28: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse der Nebenkomponenten im Spurenbereich für Versuch V1 (a) und Versuch V3 (b); Fragmentierungsverhalten und EI-Massenspektren der Nebenkomponenten Didodecylether (c) und der vermuteten Verbindung Pentacosanal (d)

Tabelle 4.15: Auflistung der mittels GCxGC-(TOF)MS identifizierten Nebenkomponenten im Spurenbereich

Bez.	Substanz	Abkürzung	M _w [g/mol]	t ₁ [s]	t ₂ [s]
e1	Dodecanal	C12-ALD	184,32	1107	1,27
e2	Dodecylmethylether	C12-Me-Ether	200,36	1134	1,15
e3	2-Tridecanon	C13-2-KET	198,34	1239	1,27
e4	Dodecansäurepropylester	C12-FSPE	242,40	1509	1,23
e5	3-Pentadecanon	C15-3-KET	226,40	1515	1,26
e6	2-Pentadecanon	C15-2-KET	226,40	1521	1,27
e7	Pentacosanal	C25-ALD	366,66	2310	1,28
e8	Didodecylether	C24-Ether	354,65	2337	1,23
e9	Hexacosanal	C26-ALD	380,68	2388	1,28

e.) nicht identifizierte Nebenkomponenten

In allen Fettalkoholproben wurden im Retentionszeitbereich zwischen 1420 und 1630 s insgesamt acht sehr niedrig konzentrierte Analyten entdeckt, deren Identifizierung nicht erfolgen konnte.

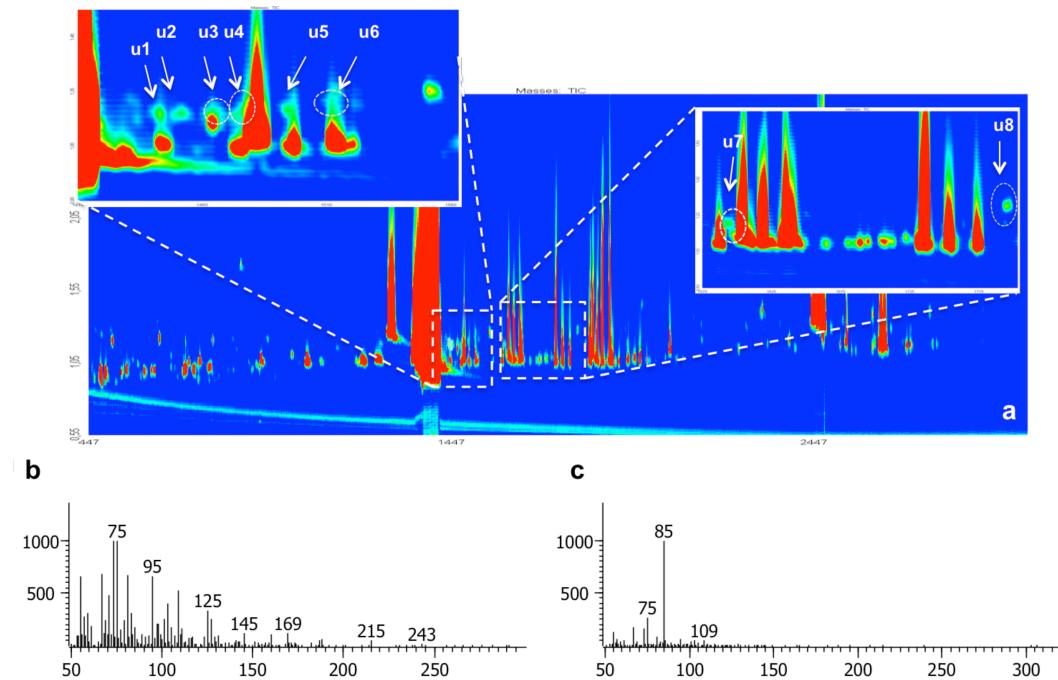


Abbildung 4.29: GCxGC-(TOF)MS-Analyse (a) und Massenspektren der unbekannten Verbindungen **u1** (b) und **u6** (c)

Aufgrund der Tatsache, dass sich diese Stoffe größtenteils in jeder Fettalkoholprobe befinden, handelt es sich hierbei ebenfalls um intrinsische Nebenkomponenten. In Abbildung 4.29 sind sowohl die Chromatogrammausschnitte sowie zwei Massenspektren der Verbindungen **u1** und **u6** exemplarisch dargestellt.

Fazit

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Anwesenheit von Monolaurat während der Hydrierung von Fettsäremethylestern zu einer Vielzahl an Nebenkomponenten führt. Ursächlich könnte hierfür die Blockierung aktiver Zentren auf der Katalysatoroberfläche durch adsorbierte hochpolare Polyolverbindungen sein. Die verstärkte Bildung von Nebenkomponenten wäre durch eine temporäre Reduzierung der Katalysatoraktivität erklärbar, die in einer Limitierung der Reaktionsgeschwindigkeit resultiert und daher Nebenreaktionen begünstigt. Darüber hinaus ergab die GCxGC-Analyse, dass das glycerine Propylgerüst vermutlich selbst als Reaktionspartner zur Bildung von Nebenkomponenten agiert. Hierbei ist jedoch unklar, ob diese Ausgangskomponenten während der Reaktion auf der Katalysatoroberfläche adsorbieren oder auch unkatalysierte Reaktionsverläufe vorstellbar sind. Durch den Vergleich mit Versuch V1 konnte weiterhin festgestellt werden, dass insbesondere sekundäre Monohydroxylierungen sowie Dihydroxylierungen als Hauptnebenkomponenten gebildet werden. Es konnten zudem einige Verbindungen

identifiziert werden, die, bezüglich der Aufklärung des Reaktionsnetzwerkes, einen Hinweis auf Zwischenprodukte geben könnten.

Vergleich der Reaktionstemperaturen

Bei heterogen katalysierten Reaktionen wird häufig eine Reduzierung der Katalysatoraktivität mit zunehmender Betriebsdauer beobachtet. Die Analyse dieser Desaktivierung erfolgt im großtechnischen Betrieb zumeist über den Anstieg der Verseifungszahl des Produktgemisches.^[89] Um einer Desaktivierung entgegenzuwirken wird die Reaktionstemperatur entsprechend angehoben, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu steigern. Wie bereits zu Beginn des Kapitels beschrieben, wird dabei nicht nur die gewünschte Hauptreaktion beschleunigt, sondern auch Teilreaktionen des gesamten Reaktionsnetzwerkes. Um Selektivitätsveränderungen hinsichtlich des Nebenkomponentenspektrums zu untersuchen, wurde während der Hydrierversuche im Technikumsmaßstab die Reaktionstemperatur von 220 auf 225 °C erhöht. Im folgenden Abschnitt werden anhand der Versuche V3 (+ 5 Gew-% Monolaurat, 220 °C) und V4 (+ 5 Gew-% Monolaurat, 225 °C) die Unterschiede dargestellt.

Die Variation der Reaktionstemperatur zeigte nur einen sehr geringen Einfluss auf die qualitative Zusammensetzung des Nebenkomponentenspektrums. Der Temperaturanstieg führte in einigen Verbindungsklassen zur Bildung langerkettiger Homologen, die jedoch in sehr geringen Konzentrationen auftreten (Tabelle 4.16).

Tabelle 4.16: Auflistung der zusätzlich identifizierten Nebenkomponenten bei einer Reaktionstemperatur von 225 °C

Verbindung	Abkürzung	M _w [g/mol]	t _{Ret1} [s]	t _{Ret2} [s]
3,4-Nonadecandiol (diTMS)	3,4-C19-Diol	444,89	2229	1,10
13-Methyl-Pentacosan	iso-C26-KW	366,73	2412	1,10
Heptacosan	C27-KW	380,07	2556	1,11
1,2-Heptacosandiol (diTMS)	1,2-C27-Diol	557,09	2757	1,17

Durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur von 220 auf 225 °C wurde hauptsächlich ein Anstieg der Nebenkomponentenkonzentration beobachtet. Anhand von Abbildung 4.30 wird beispielhaft der Vergleich zwischen den Versuchen V3 und V4 gezeigt. Aus Abbildung 4.30a+b wird deutlich, dass bei der höheren Reaktionstemperatur sowohl die Konzentrationen der sekundären Alkohole, wie beispielsweise 3-Tetradecanol (C14-3-FA) und 2-Pentadecanol (C15-2-FA), als auch die Konzentrationen der Diole, wie beispielsweise α,ω 3-Decandiol (α,ω 3-C10-Diol) und 2,3-Tetradecandiol (2,3-C14-Diol) ansteigen. Dies gilt auch für die langkettigen Nebenkomponenten in Abbildung 4.30c+d. Insbesondere

Pentacosan (C25-KW) sowie 2-Decyl-1-Pentadecanol (C25-GUE) und *iso*-Pentacosanol (iC25-FA) zeigten hierbei einen deutlichen Anstieg.

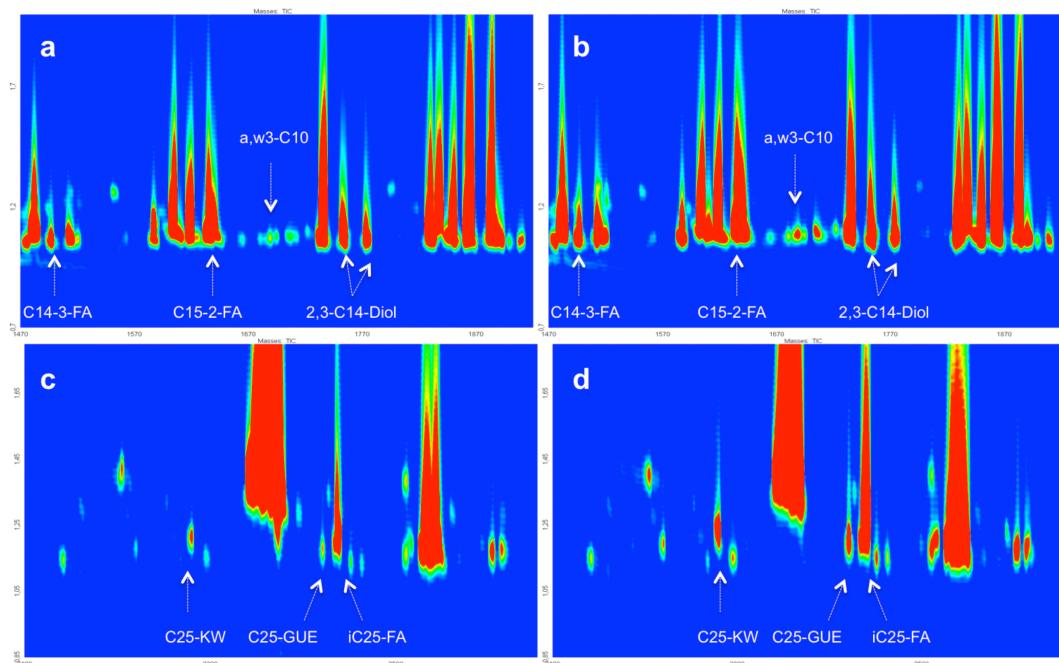


Abbildung 4.30: Vergleich der Nebenkomponentenkonzentrationen bei 220 °C (a+c) und 225 °C (b+d)

Die unterschiedlichen Konzentrationsschwankungen sind im folgenden Kapitel 4.2.2.2 für einige Nebenkomponenten näher erläutert. Des Weiteren konnten keine Selektivitätsverschiebungen zugunsten eines anderen Nebenproduktes beobachtet werden. Zwar nehmen die Konzentrationen der Nebenkomponenten zu, jedoch müssen hierbei auch die Umsatzsteigerungen zum Wertprodukt Dodecanol bei einer Reaktionstemperatur von 225 °C berücksichtigt werden (siehe Abbildung 4.11).

Vergleich zwischen Monolaurat und Monostearat

Um weitere Erkenntnisse bezüglich umsatzlimitierender Eigenschaften von Monoglyceriden zu erhalten, wurden im folgenden Hydrierversuch V5 5 Gew-% des längerkettigen Monostearats hinzugefügt und unter identischen Reaktionsbedingungen hydriert. Die experimentellen Befunde aus diesem Versuch können genutzt werden, um einzelne Reaktionsverläufe zu unterstützen oder ggf. auszuschließen.

Aus dem GCxGC-Chromatogramm des Fettsäuremethylester-Einsatzes V5/V6E in Abbildung 4.31 geht hervor, dass neben α - und β -Monostearat (C18-MG) auch α - und β -Monopalmitat (C16-MG) in hoher Konzentration vorhanden ist sowie weitere längerkettige Monoglyceride bis C22.

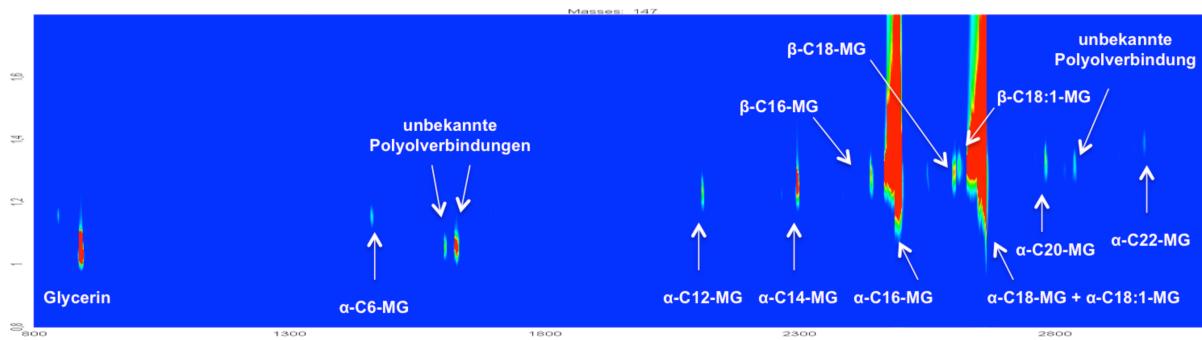


Abbildung 4.31: GCxGC-(TOF)MS-Analyse des Feeds V5/V6E anhand der Massenspur m/z 147

In Abbildung 4.32 ist der vordere Retentionszeitbereich zwischen 400 und 800 s der Versuche V3 und V5 anhand der Massenspur m/z 147 im Vergleich dargestellt. Es wird deutlich, dass, trotz der längeren Monoglyceridkette in Versuch V5, kein qualitativer Unterschied im Bereich der kurzkettigen Diole entstanden ist. Auch aus quantitativer Sicht ist keine starke Verringerung der Konzentration, insbesondere der Hauptkomponente 1,2-Propandiol, zu erkennen. Die Bildung dieser Verbindungsklasse ist hinsichtlich der eingesetzten Monoglyceride somit unabhängig von der Länge der Alkylkette und könnte daher ein Indiz für 1,2-Propandiol als adsorbierendes Reaktionsprodukt sein.

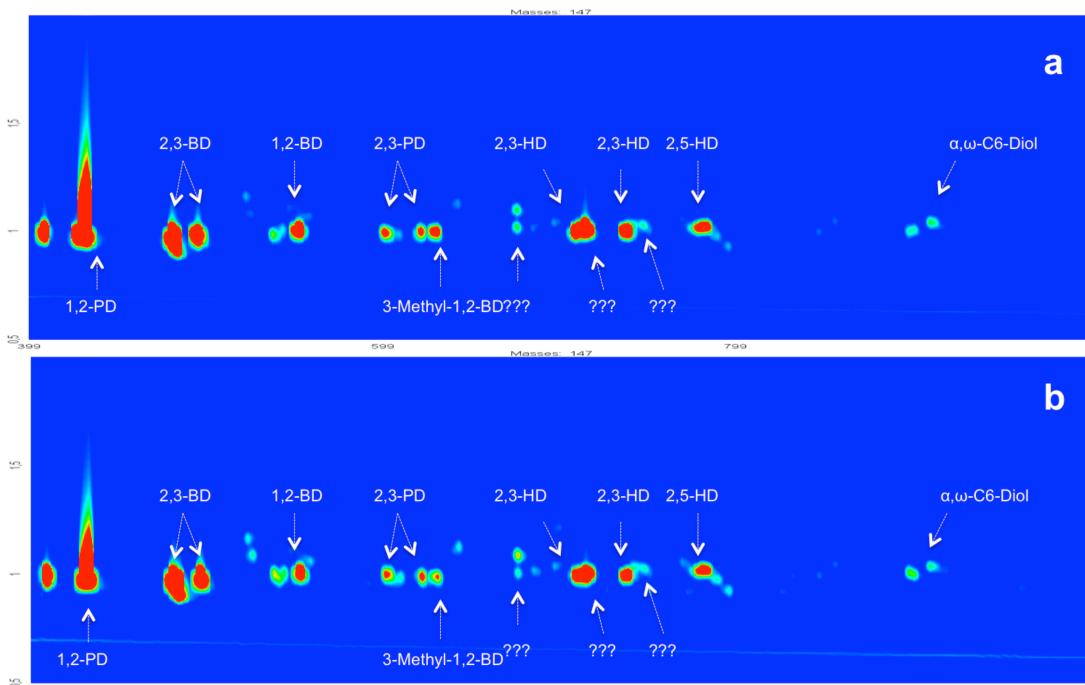


Abbildung 4.32: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse der Versuche V3 (a) und V5 (b) anhand der Massenspur m/z 147 im vorderen Retentionsbereich zwischen 400 und 800 s

Die nachfolgende Abbildung 4.33 zeigt die TIC-Chromatogramme der Versuche V3 und V5 im mittleren Retentionsbereich von 1400 bis 2200 s. Der Einfluss der längerkettigen Monoglyceride in V5 ergibt einen Zuwachs der homologen Reihen in den Verbindungsklassen der 2- und 3-Alkanole sowie der mittelkettigen 1,2-, 2,3- und 3,4-Alkandiole um

jeweils zwei Alkyleinheiten (Abbildung 4.33b). Eine detaillierte Übersicht der einzelnen Verbindungsklassen ist in Anhang I aufgelistet.

Ferner zeigt der Vergleich, dass sich die Konzentrationen der Nebenkomponenten, ausgenommen von Hexadecanol (C16-FA), im Retentionszeitbereich zwischen 1400 und 1800 s (rotes Viereck) nur geringfügig unterscheiden. Es handelt sich hierbei um Verbindungen der sekundären Alkohole, α,ω -Diole und vicinale Diole bis zu einer Alkylkettenlänge von C15 bzw. C16. Es ist daher zu vermuten, dass die aktiven Zentren des Katalysators durch ein glycerines Gerüst blockiert werden, die eingesetzten Monoglyceride jedoch nicht als direkter Reaktionspartner für die Bildung von Nebenkomponenten zur Verfügung stehen. Daraus lässt sich schließen, dass Folgereaktionen hauptsächlich durch Fettsäuremethylester oder Fettalkohole und einem weiteren, kurzkettigen Reaktionspartner eingegangen werden.

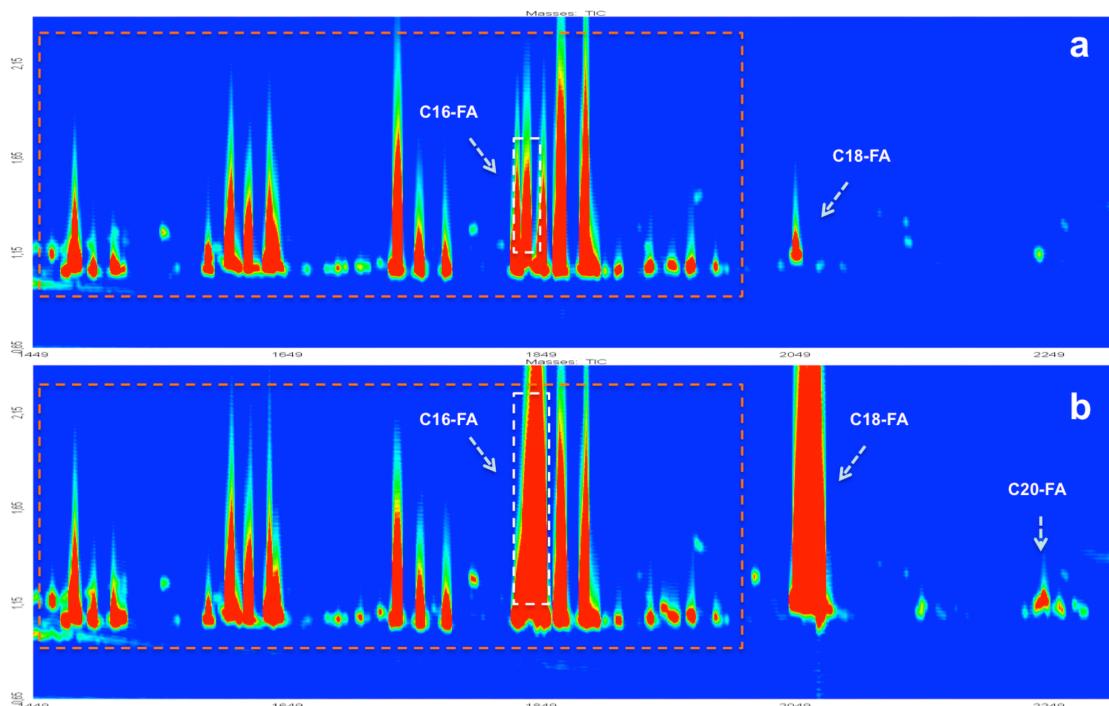


Abbildung 4.33: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse der Versuche V3 (a) und V5 (b) im mittleren Retentionszeitbereich zwischen 1400 und 2200 s

Die Konzentrationen der Fettalkohole Hexadecanol (C16-FA) und Octadecanol (C18-FA) in Versuch V5 sind aufgrund der Hydrierung der eingesetzten Monoglyceride Monopalmitat und Monostearat gestiegen (Abbildung 4.33b). Die Erweiterung der homologen Reihen einzelner Nebenkomponentenklassen, um jeweils zwei und vier Alkyleinheiten, ist ein Indiz dafür, dass aufgrund der höheren Konzentrationen an Hexadecanol und Octadecanol, diese häufiger als Reaktionspartner für Folgereaktionen vorliegen. Die Verbindungsklasse der α,ω -Diole erfährt keine Verlängerung der homologen Reihe. So kann auch hier von einer begleitstoffunabhängigen Folgereaktion ausgegangen werden.

Der Vergleich der GCxGC-Chromatogramme im Retentionszeitbereich zwischen 2500 und 3300 s in Abbildung 4.34 zeigt auch hier eine Verlängerung der homologen Reihen der Verbindungsklassen der langkettigen Diole und *iso*-Fettalkohole sowie Guerbetalkohole. Erwartungsgemäß steigt die Konzentration der Wachsester Hexadecansäuredodecylester (C28-WE) und Octadecansäuredodecylester (C30-WE) besonders hoch an, da die Wahrscheinlichkeit einer Umesterung von Dodecansäuremethylester mit Hexadecanol und Octadecanol gestiegen ist.

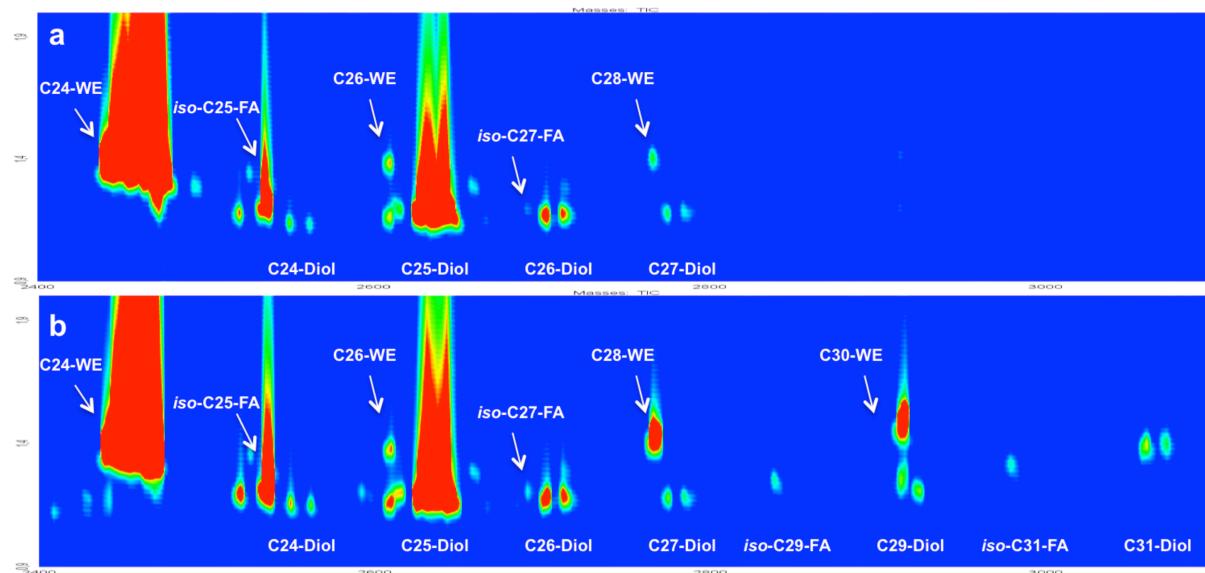


Abbildung 4.34: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse der Versuche V3 (a) und V5 (b) im hinteren Retentionszeitbereich zwischen 2500 und 3300 s

Wie bereits der Vergleich der Reaktionstemperaturen zwischen V3 und V4 zeigen konnte, treten auch hier lediglich geringe qualitative Veränderungen des Nebenkomponentenspektrums zwischen V5 (220 °C) und V6 (225 °C) auf.

Vergleich zwischen Monolaurat und Glycerin

Um zu überprüfen, welchen Einfluss Glycerin auf das Nebenkomponentenspektrum ausübt, wurde dieser Begleitstoff zu 1,5 Gew-% im Feed separat untersucht. Dieser Anteil wurde gewählt, da es sich im Hinblick auf das Monoglycerid-Molekül um eine vergleichbare Molarität hinsichtlich des glycerinen Propylgerüstes handelt. Eine detaillierte Auflistung aller Komponenten in V7/V8E sowie die GCxGC-Chromatogramme (TIC und m/z 147) sind in den Anhängen I und II aufgeführt.

In Abbildung 4.35a+b sind die vorderen Retentionszeitbereiche zwischen 400 und 800 s der Versuche V3 und V7 vergleichend dargestellt. Auch hier wurde die Ionenspur m/z 147 gewählt, um den Fokus auf die kurzkettigen Diole zu richten. Des Weiteren befindet sich in

Abbildung 4.35c der identische Retentionszeitbereich des Silylierungsreagens BSTFA/MSTFA (5:1 v/v), um die Analyten aus dem verunreinigten Derivatisierungsreagenz zu kennzeichnen.

Aus dem Vergleich wird deutlich, dass V7 weit weniger kurzkettige Diole in qualitativer und quantitativer Hinsicht bildet. Lediglich 1,2-Propandiol (1,2-PD) sowie die Stereoisomere der Verbindungen 2,3-Butandiol (2,3-BD) und 2,3-Pentandiol (2,3-PeD) konnten in höheren Konzentrationen nachgewiesen werden. Darüber hinaus wurde in V7 nicht umgesetztes Glycerin identifiziert.

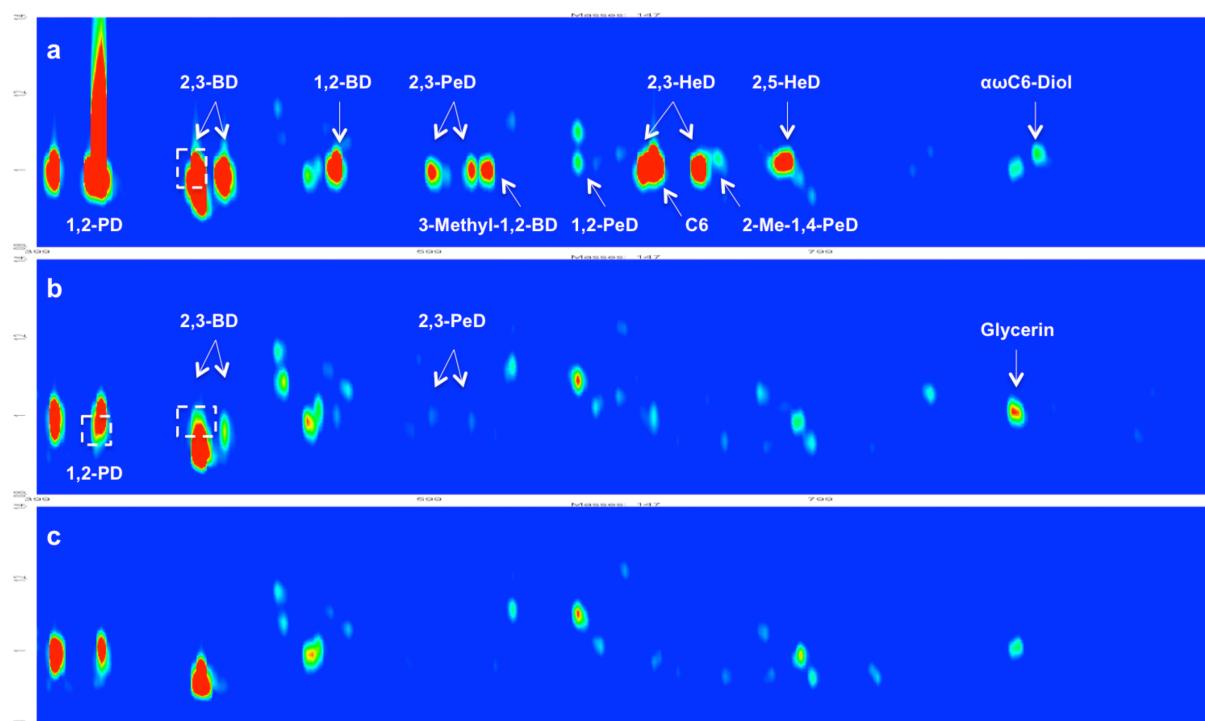


Abbildung 4.35: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse der kurzkettigen Diole anhand der Massenspur m/z 147 für Versuch V3 (a) und Versuch V7 (b) sowie das Silylierungsreagenz BSTFA/MSTFA (c)

Allgemein wurde eine niedrigere Reaktivität des Glycerins als desaktivierende Komponente beobachtet. Aus Abbildung 4.36 wird ersichtlich, dass zwar die aus V3 bereits bekannten Verbindungsklassen gebildet werden, diese aber sowohl in einer deutlichen Reduzierung der homologen Reihen als auch in ihrer Konzentration resultieren. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass Monoglyceride und Glycerin ein identisches Reaktionsprodukt bzw. Intermediat bilden, Glycerin jedoch nicht als gesamtes Molekül auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert, sondern einen zusätzlichen Reaktionsschritt eingeht. In Anbetracht eines geringeren desaktivierenden Einflusses wird eine teilweise Umesterung des Glycerins mit Fettsäuremethylestern zu α - und β -Monoglyceriden vermutet, die im Anschluss ebenfalls zu 1,2-Propandiol umgesetzt werden. Eine genauere Beschreibung dieser Reaktion ist Kapitel 4.3 zu entnehmen.

Hervorzuheben sei auch die erhebliche Differenz zwischen den Konzentrationen der einzelnen Dihydroxylverbindungen. Stellen diese in V3 noch die größte Nebenkomponentengruppe dar, wird diese Verbindungsklasse in V7 nur noch in Spuren nachgewiesen. Auch der hintere Retentionszeitbereich zwischen 2400 und 3100 s zeigt ein identisches Bild der einzelnen Verbindungsklassen (Abbildung 4.37).

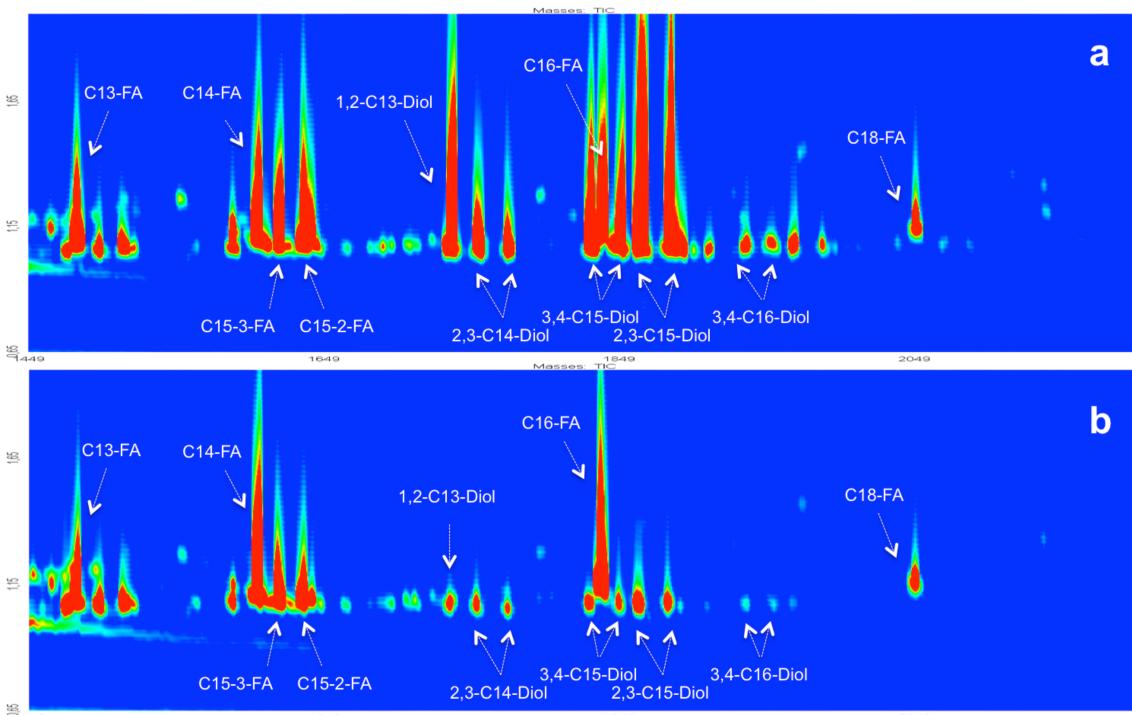


Abbildung 4.36: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse der mittelkettigen Nebenkomponenten für Versuch V3 (a) und Versuch V7 (b)

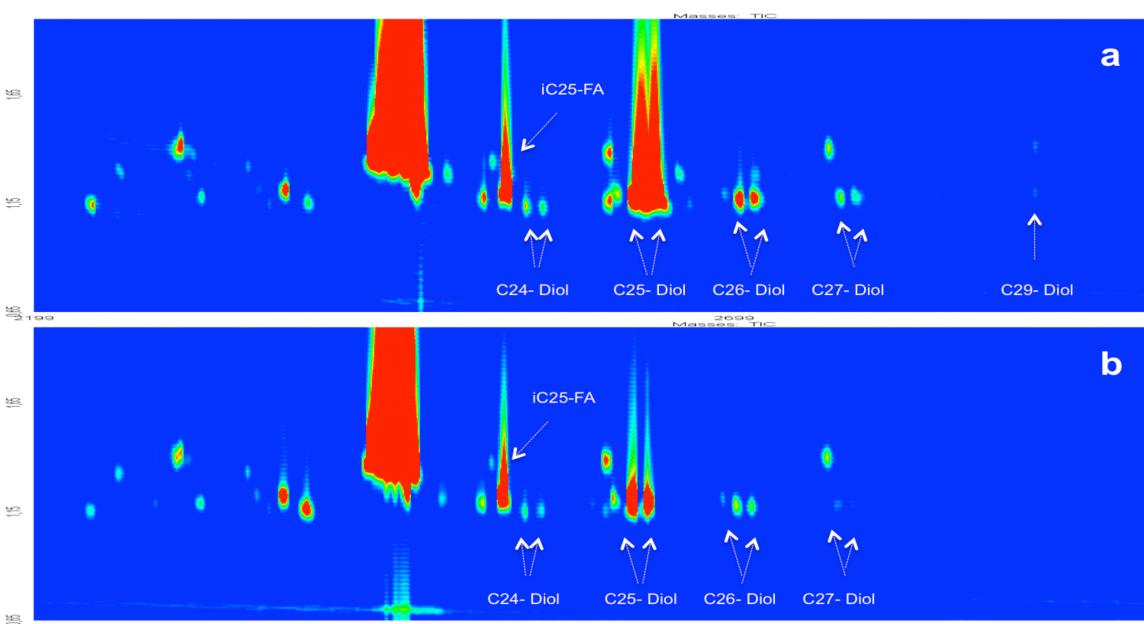


Abbildung 4.37: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse der langkettigen Nebenkomponenten für Versuch V3 (a) und Versuch V7 (b)

Aufgrund der Tatsache, dass die Nebenkomponentenspektren innerhalb der Versuche V3/V4, V5/V6 und V7/V8 weitestgehend identisch sind, kann auf eine Nebenkomponentenbildung geschlossen werden, die unabhängig von der Art des polyolen Begleitstoffs stattfindet und somit für mittel- bis langkettige Nebenkomponenten stets Fettsäuremethylester oder Fettalkohole als Reaktionspartner für Parallel- und Folgereaktionen mit einbezieht.

Schließlich wurden zwei weitere Begleitstoffe hinsichtlich ihres Hydrierverhaltens untersucht. Neben Fettsäuremethylester können ebenfalls wenige Gewichtsprozente Fettsäureethylester als Begleitstoff im technischen Feed vorhanden sein. Durch die Abspaltung der Alkoxygruppe während der Hydrierung befinden sich daher sowohl Methanol als auch Ethanol im Produktgemisch und stehen als potentielle Reaktionspartner zur Verfügung, bevor diese leichtflüchtigen Verbindungen am Kolonnenkopf destillativ entfernt werden. Aufgrund der Identifizierung von methylverzweigten Nebenkomponenten, die auf Methanol als Reaktionspartner hinweisen, sollte auch eine eventuelle Beeinflussung von Ethanol auf das Reaktionsnetzwerk hinterfragt werden. Zur umfassenden Bewertung der umsatzlimitierenden Eigenschaften von Begleitstoffen im Fettsäuremethylester-Einsatz wurden daher in einem weiteren Technikumsversuch 1,5 Gew-% Ethanol hinzugefügt und ebenfalls bei 220 (V9) und 225 °C (V10) Reaktionstemperatur hydriert. Die Untersuchungen ergaben im Vergleich zu den Kontrollversuchen V1 und V2 ein identisches Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten und somit wurde kein signifikanter Einfluss von Ethanol auf die Bildung von Nebenkomponenten ermittelt.

Ferner wurde untersucht, wie sich phenolische Verbindungen während der Hydrierung verhalten. Dazu wurden 0,1 Gew-% Phenol zum Fettsäuremethylester-Feed beigefügt und anschließend bei 220 (V11) und 225 °C (V12) hydriert. Neben der erwartungsgemäß hohen Konzentration an Cyclohexanol wurde eine geringe Menge an Dodecansäurecyclohexylester aus der Umesterung mit Dodecansäuremethylester identifiziert.

Zusammenfassend lassen sich einige Unterschiede zwischen den einzelnen Hydrierversuchen benennen. So konnte gezeigt werden, dass Polyhydroxylverbindungen im Feed einen erheblichen Einfluss auf die Bildung von Nebenkomponenten ausüben. Die Kontrollversuche V1 und V2 haben zeigen können, dass Spurengehalte an Monoglyceriden und Glycerin, die mit der konventionellen, eindimensionalen GC nicht detektiert werden können, bereits zu niedrigkonzentrierten Nebenkomponenten führen. Die Kontrollversuche führten darüber hinaus zur Erkenntnis, dass ohne den Einfluss von Begleitstoffen, neben den Hauptnebenkomponenten Wachsestern und Kohlenwasserstoffe, auch α,ω -Diole gebildet werden.

Die Hydrierversuche in Anwesenheit der Begleitstoffe Monolaurat, Monostearat und Glycerin zeigten qualitativ ein identisches Bild. Abgesehen von einer Verlängerung bzw. Verkürzung der homologen Reihen, ergaben diese Begleitstoffe ein breites Spektrum an Nebenkomponenten. Obwohl eine ähnliche Molarität bezüglich des Glyceringerüsts bestand, äußerte sich das Hydrierverhalten von Glycerin im Vergleich zu den Monoglyceriden in einem weitaus geringeren Umsatzverlust sowie einer erheblichen Reduzierung der Anzahl an Nebenkomponenten. Weiterhin wurde durch die Zugabe des Begleitstoffs Ethanol keine Beeinflussung des Reaktionsnetzwerkes beobachtet. Der Aromat Phenol hingegen äußert sich in der einfachen Hydrierung zu Cyclohexanol sowie der Bildung von Dodecansäure-cyclohexylester.

Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass eine Erhöhung der Reaktionstemperatur zum Anstieg der Nebenkomponentenkonzentration führt, jedoch keine Verschiebung zugunsten einer anderen Nebenkomponentenverteilung ergab.

4.2.2.2 Quantifizierung

Die hohe Anzahl an Publikationen im Bereich der qualitativen Analyse zeigt die Akzeptanz und Effizienz der komprehensiven zweidimensionalen Gas-chromatographie auf vielen unterschiedlichen Gebieten.^[99-101] Im Gegensatz dazu sind die Veröffentlichungen im Bereich der Quantifizierung mittels GCxGC aufgrund des zeit- und rechnerintensiven Aufwandes verschwindend gering.^[66,102] Während der Reinjektion der Analytfragmente von der ersten in die zweite Dimension werden diese in Abhängigkeit von der Konzentration und Detektorempfindlichkeit in jeweils drei bis zehn Signale aufgespalten. Die automatische Datenauswertesoftware integriert jedes Signal separat und addiert diese dann zur Gesamtpeakfläche. Da es an diesem Punkt zu gewissen Auswertefehlern kommen kann, ist die Standardabweichung in der Regel etwas größer als bei der eindimensionalen Gaschromatographie.^[103] Daher wurde die automatische Integration bei jedem modulierten Peak hinsichtlich des Massenspektrums und der Retentionszeit manuell überprüft.

Zur Reduzierung des Arbeits- und Auswerteaufwandes wurden Leitsubstanzen aus jeder relevanten Verbindungsklasse bestimmt. Sie dienen als Schlüsselkomponente bei der Bewertung von Reaktionsverläufen. Basierend auf ihren unterschiedlichen Konzentrationen innerhalb der vorliegenden Versuchsreihe wurden folgende Nebenkomponenten als Leitsubstanzen ausgewählt. (Tabelle 4.17):

Tabelle 4.17: Auflistung der relevanten Verbindungsklassen und deren Leitsubstanzen

Nr.	Verbindungsklasse	Leitsubstanz	Abkürzung	t_{R1} [s]	t_{R2} [s]
1	sekundäre Alkanole				
	a) 2-Alkanole	2-Pentadecanol	C15-2-FA	1635	1,14
	b) 3-Alkanole	3-Pentadecanol	C15-3-FA	1617	1,14
2	α-Methyl-Alkanole	2-Methyl-1-Tetradecanol	C14-Me-FA	1641	1,10
3	langkettige Guerbetalkohole	2-Decyl-1-Pentadecanol	C25-GUE	2532	1,20
4	iso-Fettalkohole	12-Pentacosanol	<i>iso</i> -C25-FA	2520	1,18
5	kurzkettige Diole	1,2-Propandiol	1,2-PD	429	1,01
6	mittelkettige Diole				
	a) terminale vicinale 1,2-Diole	1,2-Tridecandiol	1,2-C13-Diol	1731	1,08
	b) mittelständige vicinale Diole	2,3-Pentadecandiol	2,3-C15-Diol	1860	1,12
7	langkettige Diole	12,13-Pentacosandiol	C25-Diol	2628	1,20
8	Kohlenwasserstoffe				
	a) mittelkettige KW	Pentadecan	C15-KW	1242	1,08
	b) langkettige KW	Pentacosan	C25-KW	2379	1,22

Die weiteren Verbindungsklassen, wie u.a. Fettsäuren, Fettsäuremethylester und Wachsester zeigten keine signifikanten Konzentrationsunterschiede zwischen den einzelnen Hydrierversuchen. Aufgrund von kommerziell nicht verfügbaren analytischen Standards konnten die Leitsubstanzen 3-Pentadecanol (C15-3-FA), 2-Methyl-1-Tetradecanol (C14-Me-FA), 12-Pentacosanol (*iso*-C25-FA) und 12,13-Pentacosandiol (C25-Diol) mittels der im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Messverfahren nicht quantifiziert werden. Des Weiteren wurden die Leitsubstanzen 1,2-Tridecandiol (1,2-C13-Diol) über die Modellsubstanz 1,2-Dodecandiol (1,2-C12-Diol) und 2-Decyl-1-Pentadecanol (C25-GUE) über die Modellsubstanz 2-Decyl-1-Tetradecanol (C24-GUE) quantifiziert. Bezuglich einer höheren Reproduzierbarkeit wurde, aufgrund einer Überlagerung von 2-Pentadecanol (C15-2-FA) und 1-Tetradecanol, auf 2-Tetradecanol (C14-2-FA) als Leitsubstanz für die Verbindungsklasse der 2-Alkanole unter der Voraussetzung zurückgegriffen, dass ein identisches Bildungsverhalten innerhalb der Verbindungsklasse vorliegt. Die Anzahl der Leitsubstanzen reduziert sich somit auf sechs Verbindungen.

Die Anforderungen an eine Quantifizierungsmethode im Routinebetrieb, die präzise Ergebnisse gekoppelt an kurze Analysenzeiten liefert, stellt im Bereich der GCxGC-Analytik eine größere Problematik dar. Die Übertragung der GCxGC-Methode aus Kapitel 4.1 zur Identifizierung von Nebenkomponenten, mit einer Analysenzeit von 65 min/Messung, ist bei einem hohen Probendurchsatz nur schwer realisierbar. Wie schon in Kapitel 4.1.1 erläutert, steht die Reduzierung der Analysenzeit durch Erhöhung der Heizrate im Widerspruch zur Aufrechterhaltung der Trenneffizienz. Bei der Entwicklung eines geeigneten Quantifizierungsverfahrens musste daher auf einen methodischen Kompromiss zwischen Analysezeit und Messpräzision zurückgegriffen werden. Durch die Bestimmung der Leitsubstanzen und der damit verbundenen Reduzierung der zu quantifizierenden

Einzelsubstanzen, liegt der Fokus einer effizienten Trennung somit lediglich bei diesen sechs Analyten. Eine Heizrate von 8 °C/min konnte dieses Kriterium erfüllen und reduzierte die Analysenzeit auf 42 min/Messung.

Die kurze zweite Dimension ermöglicht die schnelle Auftrennung von Analyten im Sekundenbereich. Die Kopplung eines GCxGC-Systems an einen Massenspektrometer ist daher an gewisse Bedingungen geknüpft. Die wichtigste Voraussetzung zur Darstellung von schmalen Peakbreiten im Bereich von 100 bis 600 ms ist eine schnelle Datenaufnahmerate (Scanrate) mit einer kurzen Ansprechzeit. Der im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete Flugzeitmassenspektrometer (*Time-of-Flight*, TOF) der Fa. LECO detektiert die auftreffenden Analyten mit einer Scanrate von bis zu 500 Spektren/s. Bei einer Analysenzeit von 60 min und einer Scanrate von 100 Spektren/s entspricht dies einer Datenmenge von insgesamt 360.000 Massenspektren. Pro GCxGC-Analyse werden Daten in einem hohen Umfang generiert, die, insbesondere bei einer manuellen Überprüfung der Integrationsgrenzen, nur mit entsprechender Computerhardware sowie Gerätesoftware bewältigt werden kann.

Neben der Ermittlung struktureller Informationen ermöglicht ein Massenspektrometer auch deren Quantifizierung. Dafür ist eine hohe Reproduzierbarkeit der Massenspektren erforderlich. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden Lösungen der bereits oben erwähnten Leitsubstanzen jeweils zehnfach mit Scanraten von 100 und 200 Spektren/s vermessen. Die Integration der Peakflächen erfolgte über die jeweiligen Basispeaks (Tabelle 4.19). Die Ergebnisse in der folgenden Tabelle 4.18 zeigen eine tendenziell höhere Reproduzierbarkeit der Peakflächen bei einer Scanrate von 200 Spektren/s.

Tabelle 4.18: Vergleich der Reproduzierbarkeit von Peakflächen anhand unterschiedlicher Scanraten

Scanrate (n=10)	1,2-PD	C15-KW	C14-2-FA	1,2-C12-Diol	C25-KW	24-GUE
100 Spektren/s	3438461	1919021	493673	2821841	1674606	415255
RSD %	12	7	9	9	11	7
200 Spektren/s	2947702	1630093	405923	2193918	1227794	336595
RSD %	7	4	4	6	4	5

Je höher die Scanrate gewählt wird, desto effizienter können die Massenspektren coeluiender Peaks durch die Anwendung eines softwareinternen mathematischen Algorithmus, der sogenannten Dekonvolution, auseinander gerechnet werden. Die Generierung einer hohen Anzahl an Massenspektren führt jedoch zu einer Verlangsamung des PC-Auswertesystems und resultiert in einer verlängerten manuellen Auswertung. Die Scanrate wurde daher für die folgenden Quantifizierungen auf 100 Spektren/s gesetzt.

Die Erwartungen an ein geeignetes Quantifizierungsverfahren beziehen sich auf folgende Anforderungen:

- Berücksichtigung unterschiedlicher Analytkonzentrationen innerhalb einer Probe sowie von Probe zu Probe
- Größtmögliche Schnittmenge zwischen geringem Arbeits- und Messaufwand bei gleichzeitiger Präzision, da auch ein Einsatz im Routinebetrieb vorgesehen ist
- Validität und Zuverlässigkeit

Die Vorgabe bestand in der Entwicklung einer GCxGC-Methode zur quantitativen Beurteilung von Leitsubstanzen in Fettalkoholproben mit einer maximalen relativen Standardabweichung von 10 – 15 %. Die eher weiten Grenzen der RSD % beruhen auf dem vorgesehenen Zweck des analytischen Verfahrens, das Reaktionsverhalten einzelner Begleitkomponenten semiquantitativ zu beurteilen und daher signifikante Konzentrationsunterschiede zwischen den einzelnen Hydrierversuchen zu erkennen. Diese Unterschiede bewegen sich teilweise zwischen der Nachweisgrenze und der Detektorsättigung und können daher eine größere Messunsicherheit aufweisen. Zur Quantifizierung von Nebenkomponenten wurden zwei Methoden hinsichtlich ihres Arbeitsaufwandes untersucht.

Standardadditionsverfahren

Die Methode des Standardadditionsverfahrens ermöglicht eine weitgehend matrixunabhängige Quantifizierung einzelner Analyten. Dazu wird anhand der Analysenprobe eine Kalibriergerade durch Aufstockung des Analyten mit definierten Mengen der dementsprechenden Reinsubstanz erstellt. Durch eine lineare Regression kann die Ursprungskonzentration ermittelt werden. In der folgenden Abbildung 4.38 ist das Aufstockverfahren für die Leitsubstanz 2-Tetradecanol dargestellt.

Während der Entwicklung einer geeigneten Methodik stellte sich heraus, dass es sich um ein sehr aufwendiges und zeitintensives Verfahren handelt und für den Einsatz in Routineverfahren daher nicht geeignet ist. Die Verwendung von derivatisierten Analyseproben limitiert eine einfache Handhabung dieser Quantifizierungsmethode, zumal für jede weitere Aufstockung eine eigene Probenvorbereitung benötigt wird. Bei fünf Messpunkten, die jeweils dreifach bestimmt werden, würde dies in einer Probenvorbereitung von 15 Messlösungen pro Probe resultieren.

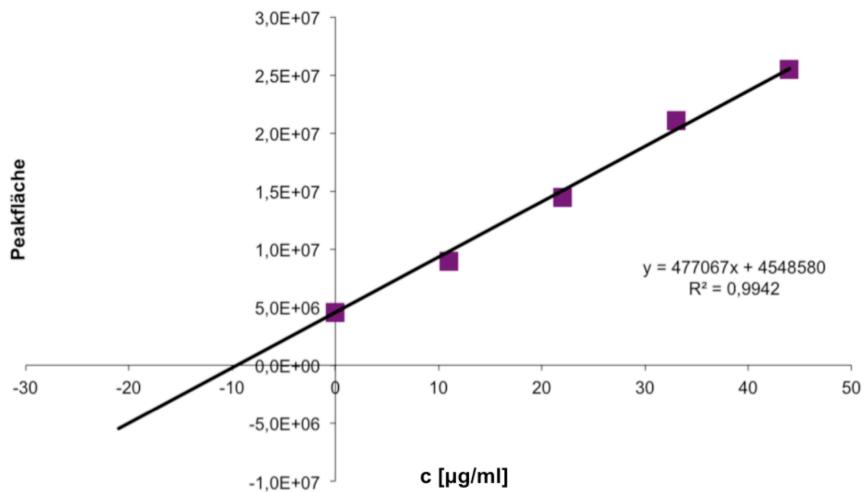


Abbildung 4.38: Darstellung des Standardadditionsverfahrens für die Leitsubstanz 2-Tetradecanol

Zudem handelt es sich bei Versuchsreihe I um Leitsubstanzen, die von Probe zu Probe unterschiedliche Konzentrationen aufweisen. Dies resultiert in einer individuell angesetzten Stammlösung für jede Fettalkoholprobe, wenn die Bedingung erfüllt sein will, dass die erste Aufstockkonzentration ungefähr das Doppelte der Ausgangskonzentration beträgt. Eine Vorkenntnis der Probe ist daher von zentraler Bedeutung. Auch die Bedingung einer zeitoptimierten Methode erweist sich als schwierig, da Überlagerungen aufgrund von Peakverbreiterungen durch ansteigende Aufstockkonzentrationen berücksichtigt werden müssen.

Externe Kalibrierung

Bei der Methode der externen Kalibrierung wird die Signalintensität des Geräts gegen die Probenkonzentration ermittelt. Durch Einwiegen der Reinsubstanz wird eine Stammlösung hergestellt, die im weiteren Verlauf zu einer Konzentrationsreihe verdünnt und nach erfolgter Derivatisierung vermessen wird. Die Bestimmung der Nebenkomponentenkonzentration erfolgt anhand der Kalibriergeraden und anschließender Ermittlung der prozentualen Anteile an der Gesamtprobe. Allgemein werden Quantifizierungen durch Zugabe eines internen Standards durchgeführt, um Veränderungen des Probengehaltes während der einzelnen Analyseschritte zu korrigieren. Besonders geeignet erweisen sich Standardsubstanzen, die hinsichtlich Retentionszeit und Ionisationseffizienz sehr ähnliche Verbindungen darstellen.^[76] Eine Verwendung von Isomeren sowie Homologen war bei den meisten Leitsubstanzen nicht gegeben, da diese Verbindungen ebenfalls in den Proben vorhanden sind. Der Einsatz von Isotopologen konnte aufgrund teilweise nicht kommerziell erhältlicher Substanzen und unter dem Aspekt der Wirtschaftlichkeit dieser Methode ebenfalls ausgeschlossen werden. Die Anwendung der externen Kalibrierung ohne interne

Standardisierung führt zwangsläufig zu einer größeren Messunsicherheit, da systematische Fehler, wie z.B. Schwankungen während der Probenaufarbeitung als auch Matrixeffekte nicht kompensiert werden. Es kann jedoch mithilfe der externen Kalibrierung ein linearer dynamischer Bereich ermittelt werden und somit Quantifizierungsfehler aufgrund von Detektorsättigung oberhalb des linearen Bereiches oder Adsorptionsfehler im Bereich der Nachweisgrenze minimieren. Um Aussagen zur Zuverlässigkeit der Messmethodik tätigen zu können wurden im Rahmen einer Teilvalidierung folgende Aspekte berücksichtigt.

Matrixeffekt - Leitsubstanzen

Obwohl die Matrix, in diesem Fall das Hauptprodukt Dodecanol, durch die analytische Trenntechnik separiert wird, kann die Ionisation von Analytmolekülen dadurch beeinflusst werden. Diese sogenannten Matrixeffekte können zu Signalschwächungen oder -erhöhungen führen und werden durch konkurrierende Ionisierungsreaktionen zwischen Analyt- und Matrixkomponenten ausgelöst.^[76] Die Messung der Signalintensität kann daher signifikant unterschiedliche Werte zwischen einer lösemittel- und einer matrixbasierten Kalibrierung ergeben.

Tabelle 4.19: Auflistung der Leitsubstanzen mit jeweiligem Quantifier-Ion

Leitsubstanz	Abkürzung	Quantifier m/z
1,2-Propandiol (diTMS)	1,2-PD	73
Pentadecan	C15-KW	57
2-Tetradecanol (TMS)	C14-2-FA	117
1,2-Dodecandiol (diTMS)	1,2-C12-Diol	73
Pentacosan	C25-KW	57
2-Decyl-1-Tetradecanol (TMS)	C24-GUE	75

Um den Einfluss der Matrix auf das Messsignal zu überprüfen, wurden zwei lösemittelbasierte Kalibrierlösungen mit ansteigenden Konzentrationen einer Dodecanol-Lösung dotiert, anschließend silyliert und vermessen. Die Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Matrixlösungen ist in Kapitel 7.1 aufgeführt. Zur Quantifizierung wurde pro Leitsubstanz eine Ionenspur, der sogenannte Quantifier, herangezogen. Es handelte sich hierbei um den jeweiligen Basispeak (Tabelle 4.19).

Die Kalibrierlösungen enthielten die zuvor ausgewählten Leitsubstanzen in jeweils einer hohen (H-Lösung) und einer niedrigen Konzentration (N-Lösung). In Abbildung 4.39 sind die Quantifizierungsergebnisse der hochkonzentrierten Kalibrierlösung abgebildet. Zur Veranschaulichung wurden die Werte der undotierten Probe auf 100 % Wiederfindung

gesetzt. Es ist ersichtlich, dass die Peakflächen der matrixdotierten Lösungen teilweise stark von der reinen Lösung abweichen. Lediglich die längerkettigen Substanzen Pentacosan (C25-KW) und 2-Decyl-1-Tetradecanol (C24-GUE) weisen keine signifikanten Veränderungen auf. Die Matrix führt somit zu einer Signalverstärkung der mittelkettigen Leitsubstanzen.

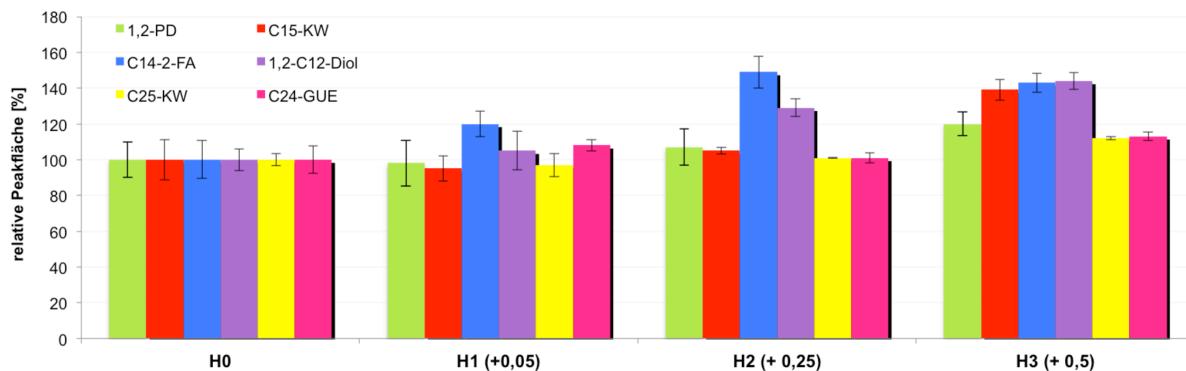


Abbildung 4.39: Bestimmung von Peakflächen der hochkonzentrierten Leitsubstanzen nach ansteigender Dotierung mit Dodecanol zur Ermittlung der Matrixeinflüsse; die undotierte Lösung H0 wurde auf 100 % Wiederfindung gesetzt

In Abbildung 4.40 sind die Ergebnisse der niedrigkonzentrierten Kalibrierlösung dargestellt. Auch hier lassen sich Signalverstärkungen der mittelkettigen Leitsubstanzen durch Matrixeffekte erkennen, wohingegen die langkettigen Substanzen Pentacosan und 2-Decyl-1-Tetradecanol auch im niedrigkonzentrierten Bereich keine signifikante Intensitätserhöhung erkennen lassen. Es ist daher zu vermuten, dass matrixnahe Analyten, wie Pentadecan, 1,2-Dodecadiol und 2-Tetradecanol eine Signalverstärkung erfahren, matrixferne Analyten hingegen nicht. Ein Vergleich zwischen beiden Konzentrationsgrenzen zeigt zusätzlich, dass die hochkonzentrierten Leitsubstanzen eine schwächere Signalverstärkung durch die Matrix Dodecanol erfahren. Als Grund hierfür ist die stärkere Ionenausbeute bei hochkonzentrierten Analyten aufzuführen.

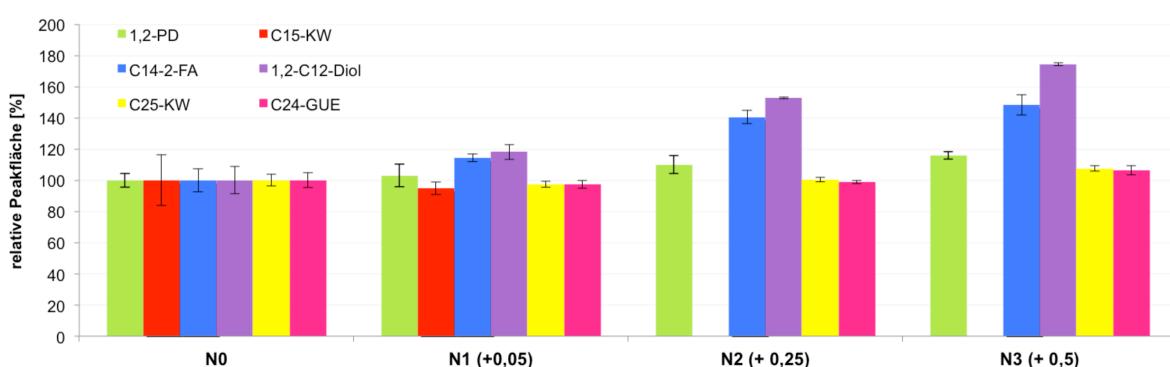


Abbildung 4.40: Bestimmung von Peakflächen der niedrigkonzentrierten Leitsubstanzen nach ansteigender Dotierung mit Dodecanol zur Ermittlung der Matrixeinflüsse; die undotierte Lösung N0 wurde auf 100 % Wiederfindung gesetzt

Die Quantifier-Ionen m/z 57, 73 und 75 sind ebenfalls Massenfragmente der Matrix Dodecanol. Zur Überprüfung der daraus resultierenden Ionenausbeute, wurde zusätzlich für jede mittelkettige Leitsubstanz ein weiteres, matrixunabhängiges Massenfragment zur Quantifizierung herangezogen. Die Auswertung ergab jedoch einen ähnlichen Einfluss hinsichtlich der einzelnen Signalverstärkungen.

Mithilfe der Matrixdotierung konnte festgestellt werden, dass die Leitsubstanzen unter Matrixeinfluss in einem weiten Konzentrationsbereich eine signifikante Signalverstärkung aufzeigen. Somit führt der Matrixeffekt im Bereich der mittelkettigen Leitsubstanzen zu systematisch höheren Ergebnissen, wenn Kalibrier- und Probelösungen in unterschiedlichen Matrices hergestellt werden. Eine externe Matrixkalibrierung stellt jedoch einen hohen Zeit- und Kostenaufwand dar, der gerade in einem Routinebetrieb nicht gewährleistet ist und daher im Rahmen dieser Arbeit nicht angewandt wird. Es wird deutlich, dass auch bei der Methode der externen Standardisierung ein methodischer Kompromiss eingegangen werden muss.

Matrixeffekt – zusätzliche Absicherung

Zu jeder Proben- und Kalibrierlösung wurde vor der Messung eine zusätzliche Standardlösung hinzugesetzt, um Substanzverluste durch Injektionsschwankungen zu kontrollieren und somit Ausreißer schneller ermitteln zu können. Um den Einfluss der Matrix Dodecanol auf diese sogenannten Injektionsstandards zu überprüfen, wurde die Standardlösung in der zuvor beschriebenen Messreihe kurz vor der Messung hinzugefügt. Bei der Wahl einer geeigneten Substanz gilt auch wie bei den internen Standards, dass diese Analyten nicht im Probengemisch enthalten sein dürfen. Als Injektionsstandards dienten die Fettsäuremethylester Heptadecansäuremethylester (C17-FSME) und Eicosansäuremethylester (C20-FSME), sowie das Keton 2-Decanon (C10-2-KET) (Tabelle 4.20).

Tabelle 4.20: Auflistung der Injektionsstandards mit jeweiligem Quantifier-Ion

Analyt	Abkürzung	Quantifier m/z	t_{R1} [s]	t_{R2} [s]
2-Decanon	C10-2-KET	57	697	1,10
Heptadecansäuremethylester	C17-FSME	74	1399	1,18
Eicosansäuremethylester	C20-FSME	74	1601	1,21

Aus Abbildung 4.41 wird deutlich, dass durch die Zugabe verschiedener Matrixkonzentrationen ein im Vergleich zu den Leitsubstanzen geringer Einfluss auf die Peakfläche der Injektionsstandards erkennbar ist. Vermutlich ist dies durch die generell hohe

Konzentration der Injektionsstandards erklärbar sowie durch die zeitliche Distanz in der Elutionsreihenfolge.

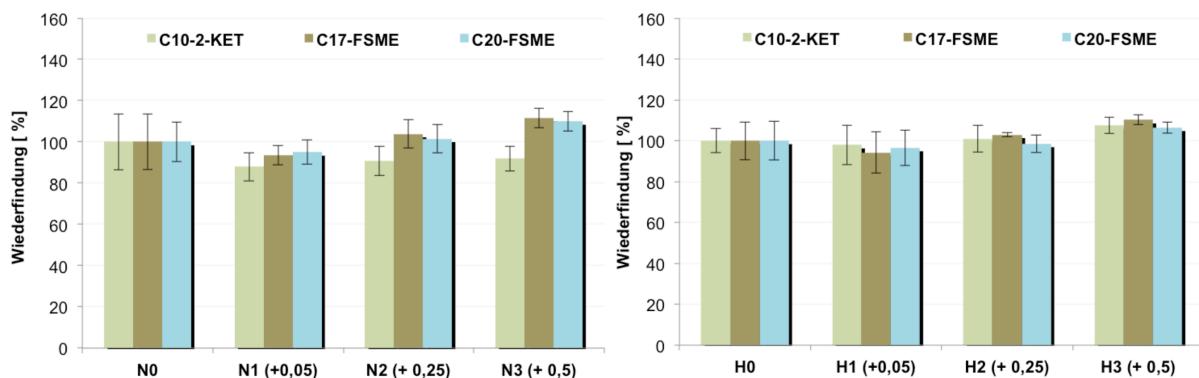


Abbildung 4.41: Bestimmung von Peakflächen der niedrigkonzentrierten (links) und hochkonzentrierten Injektionsstandards (rechts) nach ansteigender Dotierung mit Dodecanol zur Ermittlung der Matrixeinflüsse; die undotierten Lösungen N0 und H0 wurden auf 100 % Wiederfindung gesetzt

Matrixeffekt – Interner Standard

Einbußen in der Reproduzierbarkeit, die durch Probenaufarbeitung und -matrix beeinflusst werden, können durch die Wahl eines geeigneten internen Standards (ISTD) rechnerisch korrigiert werden. Aufgrund der im vorherigen Abschnitt erläuterten Schwierigkeiten können im Rahmen der vorliegenden Proben keine ISTD hinsichtlich ähnlicher Ionisierungseffizienzen verwendet werden. Im folgenden Abschnitt soll daher geklärt werden, ob die Korrektur mit einem ISTD aus einer anderen Verbindungsklasse eine geeignete Alternative darstellt.

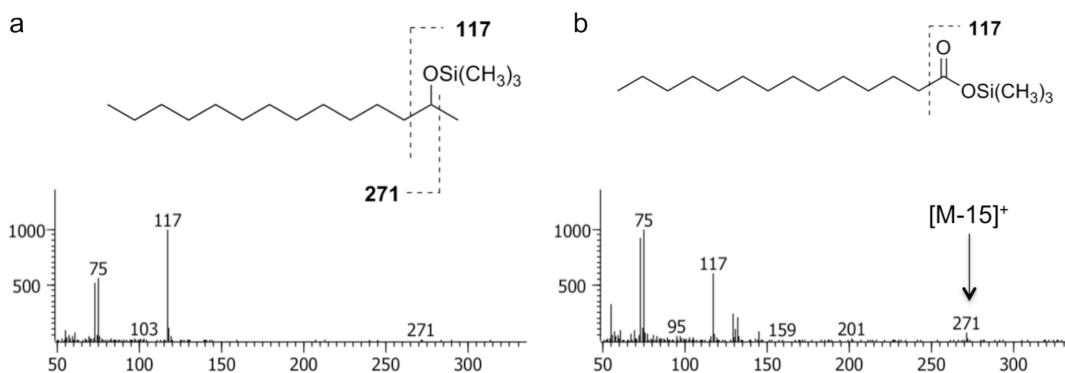


Abbildung 4.42: Fragmentierungsverhalten und EI-Massenspektrum der Leitsubstanz 2-Tetradecanol (a) und des internen Standards Tridecansäure (b)

Dazu wurde untersucht, inwiefern die Beeinflussung des ISTD durch Matrixeffekte in gleicher Weise erfolgt, wie bei der entsprechenden Leitsubstanz. Exemplarisch wurde dazu die Signalverstärkung der Leitsubstanz 2-Tetradecanol mit den Verbindungen Tridecansäure

und Pentadecansäure verglichen. Die Massenspektren der silylierten Analyten 2-Tetradecanol und Tridecansäure in Abbildung 4.42 zeigen, dass sich das Fragmentierungsverhalten der beiden Substanzen als unterschiedlich erweist, jedoch ähnliche m/z -Verhältnisse auftreten. Als Quantifier-Ion wird für beide Substanzen m/z 117 verwendet.

Ein Vergleich der Signalverstärkungen des Massenfragments m/z 117 in Abbildung 4.43 zeigt, dass die Signale von Tridecansäure und Pentadecansäure durch die Matrixdotierung schwächer ansteigen als die entsprechende Leitsubstanz. Bei Anwendung einer lösemittelbasierten Kalibrierung führt die rechnerische Korrektur mit einem ISTD daher zu größeren Abweichungen zwischen Kalibrier- und Probenlösung.

Eine allgemeingültige Unterstützung durch eine interne Standardisierung kann somit nicht gewährleistet sein und wird daher in dieser Methode nicht angewandt. Wie bereits eingangs erläutert, können jedoch mithilfe dieser Methode semi-quantitative Aussagen zur Nebenkomponentenbildung getätigten werden und ermöglichen daher die Bestimmung signifikanter Unterschiede hinsichtlich einzelner Begleitstoffe.

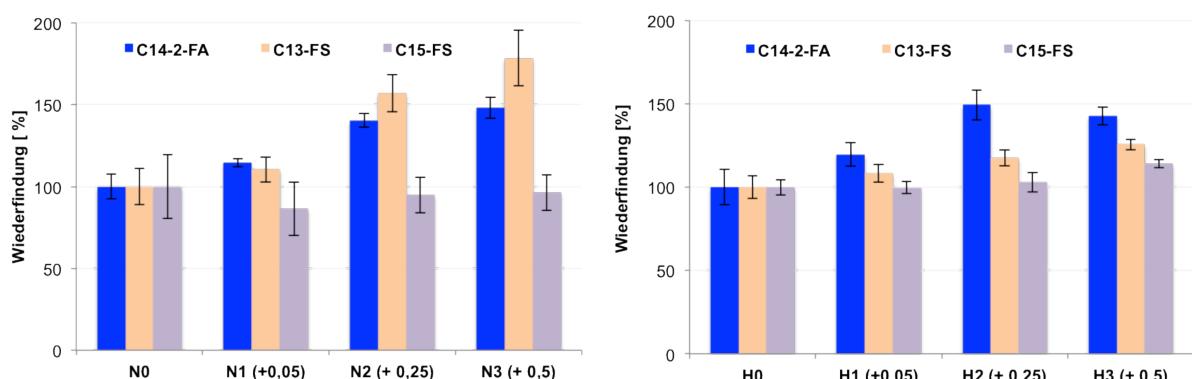


Abbildung 4.43: Bestimmung von Peakflächen der hochkonzentrierten (links) und niedrigkonzentrierten Lösungen (rechts) von 2-Tetradecanol (C14-2-FA), Tridecansäure (C13-FS) und Pentadecansäure (C15-FS) nach ansteigender Dotierung mit Dodecanol zur Ermittlung der Matrixeinflüsse; die undotierten Lösungen N0 und H0 wurde auf 100 % Wiederfindung gesetzt

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Methode der externen lösemittelbasierten Kalibrierung zur semiquantitativen Bestimmung von Leitsubstanzen gewählt. Zur Überprüfung gerätebedingter Messunsicherheiten erfolgt die Zugabe des Injektionsstandardgemisches bevor die Proben vermessen wurden, eine interne Standardisierung erfolgte nicht. Eine Übersicht des verwendeten Quantifizierungsverfahrens ist dem Experimentellen Teil in Kapitel 7 zu entnehmen.

Anhand der zuvor beschriebenen GCxGC-(TOF)MS-Methode erfolgte eine Quantifizierung der Versuche V1 bis V8. Die Versuche V9 bis V12 ergaben bei der Identifizierung von

Nebenkomponenten keinen qualitativen Unterschied im Vergleich zu den Kontrollversuchen V1 und V2 und wurden daher nicht berücksichtigt.

Ergebnisse der Quantifizierung

Abbildung 4.44 zeigt die Quantifizierungsergebnisse der Leitsubstanz 1,2-Propandiol. Es wird deutlich, dass diese Leitsubstanz eine besondere Rolle einnimmt. Wie der Vergleich zwischen den Kontrollversuchen V1+V2 und den dotierten Versuchen V3 bis V8 zeigt, ist diese Leitsubstanz ein Indikator für die Anwesenheit von Monoglyceriden und Glycerin im Feed oberhalb eines kritischen Schwellenwertes. Die Ergebnisse der Versuche V3/V4 und V5/V6 zeigen weiterhin, dass bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur um 5 °C eine erhebliche Absenkung der Konzentration von 1,2-Propandiol erfolgt. Vermutlich ist eine Folgereaktion der polaren Spezies bei höheren Temperaturen der Grund dafür.

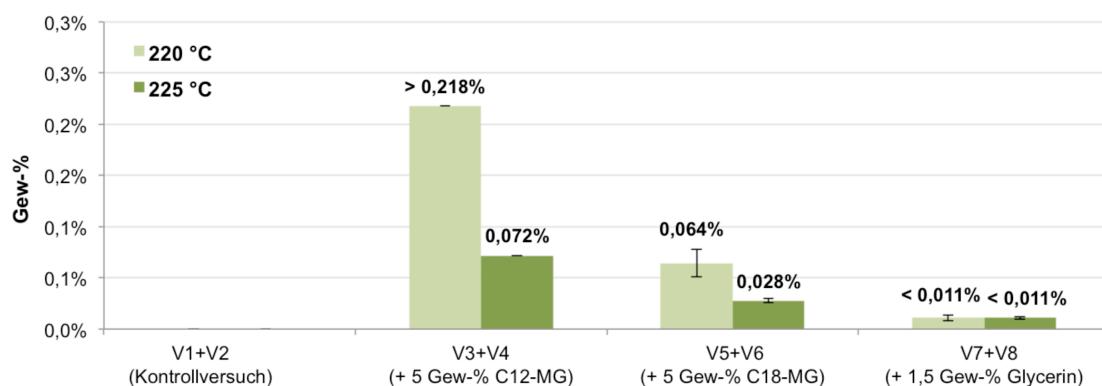


Abbildung 4.44: Quantifizierungsergebnisse der Leitsubstanz 1,2-Propandiol in Abhängigkeit der Begleitstoffe bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen

Ein Vergleich der Versuche V3/V4 und V5/V6 zeigt weiterhin, dass Monoglyceride der Kettenlänge C12 eine höhere Reaktivität gegenüber einem längerkettigen Monoglycerid aufweisen. Gründe hierfür könnten in der höheren Diffusionsgeschwindigkeit der längerkettigen Spezies liegen. Zudem ist es auffällig, dass Glycerin trotz seiner hohen Konzentration im Feed, weitaus weniger 1,2-Propandiol bildet. Wie bereits in Kapitel 4.2.2.1 erläutert, wird angenommen, das 1,2-Propandiol als inhibierendes Reaktionsprodukt auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert. Es ist daher zu vermuten, dass der dreiwertige Alkohol, aufgrund von zusätzlichen Reaktionsschritten zur Bildung von 1,2-Propandiol, einen geringeren deaktivierenden Effekt ausübt.

Die Ergebnisse der Leitsubstanz 1,2-Tridecandiol zeigen ein ähnliches Verhalten. Durch die Anwesenheit von Monoglyceriden im Feed erfolgt eine Limitierung der Umsatzrate hinsichtlich des gewünschten Hauptproduktes und resultiert in einer verstärkten Bildung

mittelkettiger Diole. Aus Abbildung 4.45 ist ersichtlich, dass durch den Temperaturanstieg die Konzentration der Leitsubstanz in den Versuchen V4, V6 und V8 sinkt. Weitere Folgereaktionen werden daher auch hier für die Reduzierung der Leitsubstanzkonzentration angenommen.

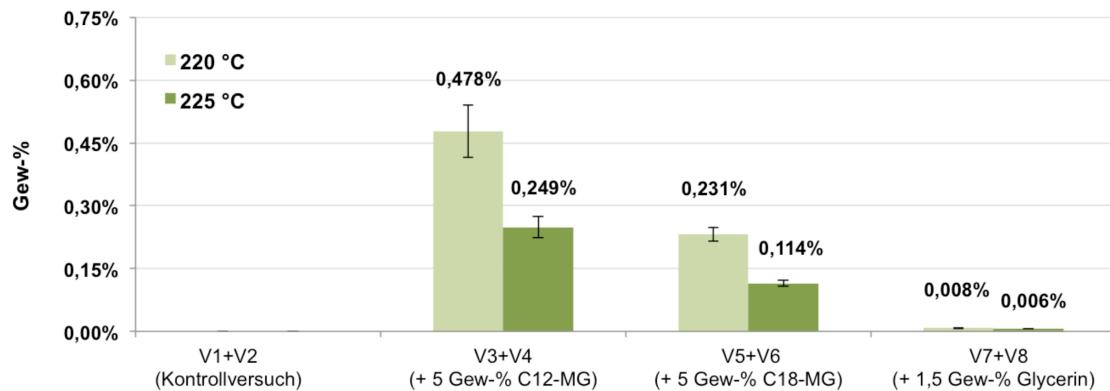


Abbildung 4.45: Quantifizierungsergebnisse der Leitsubstanz 1,2-Tridecadiol in Abhängigkeit der Begleitstoffe bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen

Die folgende Abbildung 4.46 zeigt die Quantifizierungsergebnisse der mittelpolaren Leitsubstanz 2-Tetradecanol. Vermutlich werden durch die Spurengehalte an Monoglyceriden im Feed V1/V2E geringe Mengen (0,003 Gew-%) dieser Leitsubstanz gebildet. Dagegen äußert sich die Anwesenheit von 1,5-Gew-% Glycerin während der Hydrierung in einem etwa zehnfachen Anstieg der Konzentration, der jedoch mit 0,031 Gew-% (V7) und 0,037 Gew-% (V8) keinen signifikanten Unterschied zwischen den Hydriertemperaturen aufzeigt. Die Ergebnisse der Hydrierversuche V3 und V5 zeigen, dass die Begleitstoffe Monolaurat und Monostearat einen ähnlichen Einfluss auf die Bildung von 2-Tetradecanol haben. Es ist daher festzuhalten, dass die Bildung der sekundären 2-Alkanole unabhängig von der Kettenlänge des eingesetzten Monoglycerid stattfindet.

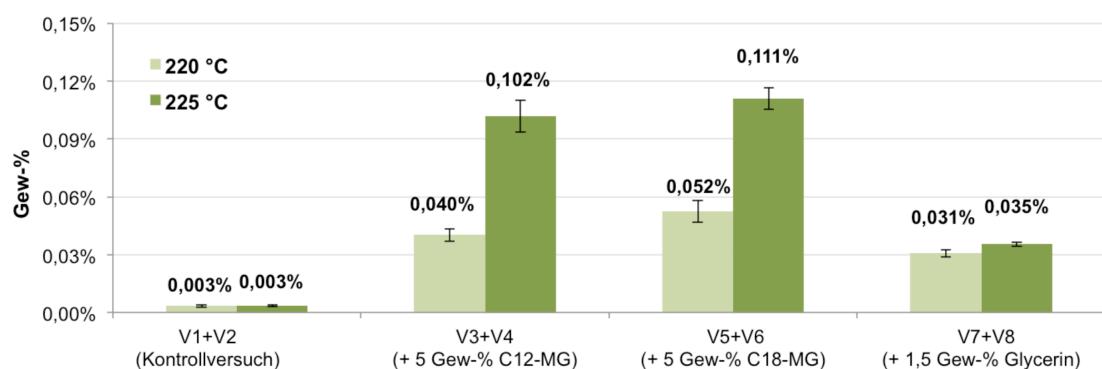


Abbildung 4.46: Quantifizierungsergebnisse der Leitsubstanz 2-Tetradecanol in Abhängigkeit der Begleitstoffe bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen

Eine Temperaturabhängigkeit der Bildungswahrscheinlichkeit ist durch den Vergleich der Versuche V3/V4 und V5/V6 deutlich zu erkennen. Die erhöhte Reaktionstemperatur führt zu einem zweifachen Anstieg der Leitsubstanzkonzentration. Mit Blick auf die Konzentrationsabnahme der polyolen Leitsubstanzen 1,2-Propandiol und 1,2-Tridecandiol bei einer Reaktionstemperatur von 225 °C könnte der Konzentrationsanstieg dieser Verbindungsklasse aus einer Folgereaktion her resultieren. Eine mögliche Erklärung zur Bildung von sekundären Alkoholen wird im Kapitel 4.3 detailliert diskutiert.

Ein analoges Bildungsverhalten konnte für die langkettige mittelpolare Leitsubstanz 2-Decyl-1-Pentadecanol beobachtet werden (Abbildung 4.47). Auch hier nimmt die Temperatur Einfluss auf die Reaktionsselektivität. Zeigen die Werte der Versuche V3, V5 und V7 noch einen Wert von 0,013 bis 0,015 Gew-%, steigt der Anteil bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 0,027 Gew-% (V4) bzw. 0,033 Gew-% (V6) an. V8 zeigt hingegen nur einen leichten Anstieg auf 0,015 Gew-%. Es zeigt sich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit von Guerbetreaktionen durch eine Temperaturerhöhung ansteigt.

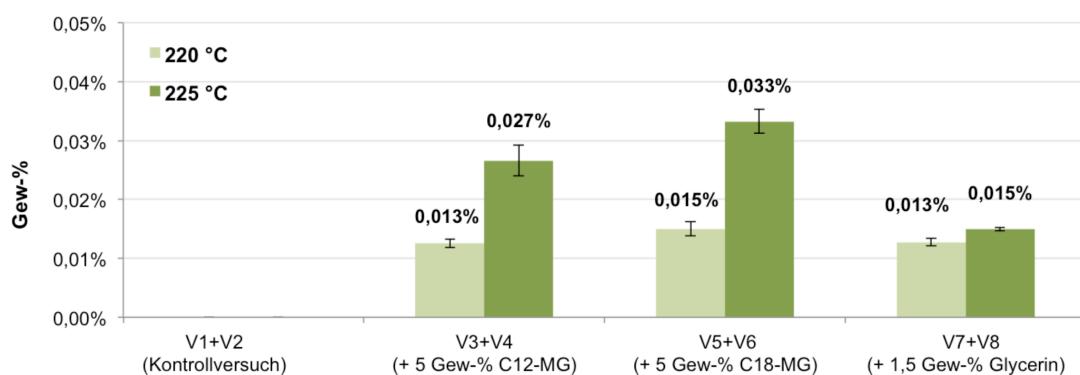


Abbildung 4.47: Quantifizierungsergebnisse der Leitsubstanz 2-Decyl-1-Pentadecanol in Abhängigkeit der Begleitstoffe bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen

Die Identifizierung der Nebenkomponenten in Kapitel 4.2.2.1 zeigte, dass hauptsächlich Verbindungen der Alkylkettenlängen C15 und C25 während der Hydrierung gebildet werden. Die Ergebnisse der Kohlenwasserstoffe können daher in zweierlei Hinsicht interpretiert werden. Einerseits begünstigen gemäß Schema 2.5 hohe Temperaturen die Hydrierung von Monohydroxylverbindungen zu gesättigten Kohlenwasserstoffen. Ein Konzentrationsanstieg ist daher bei 225 °C zu erwarten. Andererseits zeigen die Ergebnisse der Versuche V1/V2 und V7/V8, dass kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Temperaturen besteht. Die weiteren Versuche hingegen zeigen eine größere Diskrepanz, was wiederum mit der generell höheren Konzentration an C15- und C25-Verbindungen bei 225 °C im Zusammenhang steht. Die beiden Leitsubstanzen können daher als Alleinstellungsmerkmal genutzt werden, um Aussagen über den Anteil an Nebenkomponenten zu tätigen und somit die Fettalkoholprobe zu charakterisieren.

Abbildung 4.48 zeigt die ermittelten Werte der Leitsubstanz Pentadecan in Abhängigkeit der Begleitkomponente. Es wird deutlich, dass die Anwesenheit von Glycerin (V7+V8) einen Einfluss auf die Reaktionsselektivität ausübt und eine vierfache Steigerung des Anteils von 0,010 auf 0,041 Gew-% im Gegensatz zum Kontrollversuch V1/V2 verursacht. Es konnte jedoch kein signifikanter Unterschied zwischen den Reaktionstemperaturen beobachtet werden. Im Gegensatz dazu resultiert die Anwesenheit von Monoglyceriden während der Hydrierung in einem erheblichen Konzentrationsanstieg der Leitsubstanz Pentadecan. Dieses Verhalten lässt sich dadurch erklären, dass in diesen Versuchen die Anwesenheit von Verbindungen mit einer Alkylkettenlänge von C15 generell hoch ist und diese nun häufiger zum entsprechenden Alkan reduziert werden können. Die höheren Werte beim Begleitstoff Monolaurat sind durch den generell höheren Anteil an C12-Komponenten im Reaktionsgemisch und der damit verbundenen größeren Wahrscheinlichkeit als Reaktionspartner zu fungieren zu erklären.

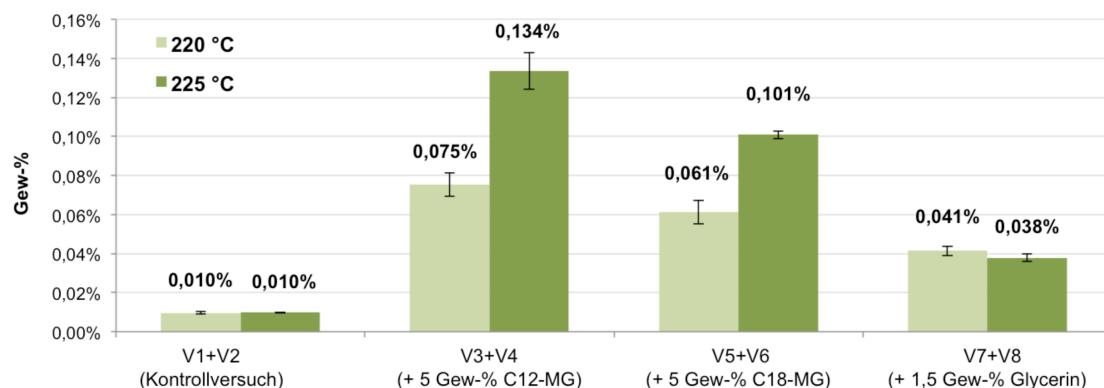


Abbildung 4.48: Quantifizierungsergebnisse der Leitsubstanz Pentadecan in Abhängigkeit der Begleitstoffe bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen

Ein ähnliches Verhalten ist bei der Bildung der Leitsubstanz Pentacosan zu erkennen (Abbildung 4.49). Ein besonderer Aspekt ist hierbei jedoch die Tatsache, dass die Bildung dieser Komponente anscheinend unabhängig von der Kettenlänge der eingesetzten Monoglyceride ist, was wiederum Rückschlüsse auf die Bildung von C25-Komponenten im allgemeinen zulässt. Durch die Blockierung aktiver Zentren ist eine Bildung von C25-Komponenten zwar erst möglich, Monoglyceride stellen aber vermutlich keinen Reaktionspartner bei der Bildung von C25-Diolen bzw. *iso*-C25-Fettalkoholen dar. Auch hier zeigen die Ergebnisse eine höhere Konzentration der Leitsubstanz bei einem Anstieg der Reaktionstemperatur.

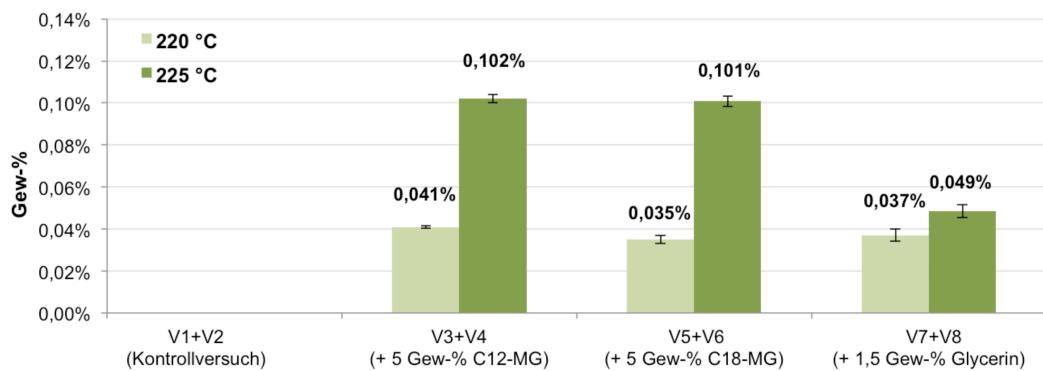


Abbildung 4.49: Quantifizierungsergebnisse der Leitsubstanz Pentacosan in Abhängigkeit der Begleitstoffe bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen

Insgesamt zeigt die Zusammenfassung in Abbildung 4.50 eine heterogene Verteilung der einzelnen Leitsubstanzen. Durch den Vergleich mit den Kontrollversuchen V1 und V2 wird deutlich, dass polyole Begleitkomponenten die Leitsubstanz-konzentration in einem erheblichen Ausmaß beeinflussen.

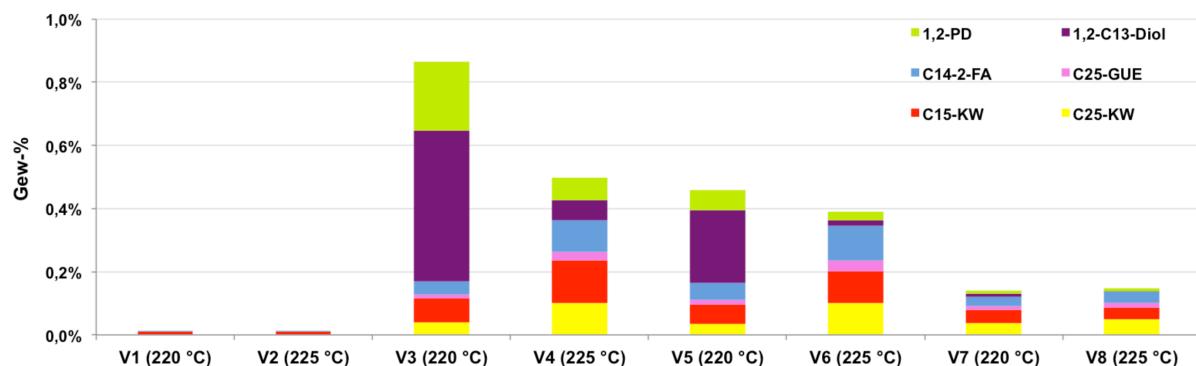


Abbildung 4.50: Summe der quantifizierten Leitsubstanzen

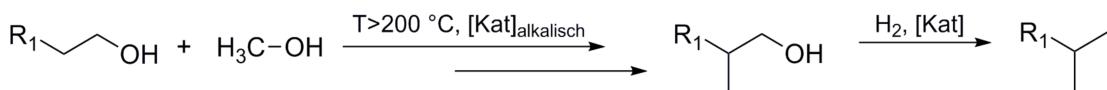
Im Detail geht hervor, dass in Anwesenheit von Monoglyceriden der Kettenlänge C12 die quantitativ größte Menge an Leitsubstanzen gebildet wird. In Anwesenheit von Monoglyceriden einer längeren Alkylkette wird eine Reduzierung des Gesamtwertes beobachtet. Dieses Verhalten steht vermutlich mit der niedrigeren Reaktivität der längeren Alkylkette und der damit verbundenen Stofftransportlimitierung im Zusammenhang. Die Anwesenheit von Glycerin verursacht zwar qualitativ gesehen eine große Anzahl an Nebenkomponenten, die aus quantitativer Sicht jedoch nur einen geringen Anteil ergeben. Aus Abbildung 4.59 ist ebenso ersichtlich, dass die Reaktionstemperatur einen geringen Einfluss auf den Gesamtwert der Leitsubstanzen hat. Während die Konzentrationen der polaren Leitsubstanzen 1,2-Propandiol und 1,2-Tridecandiol bei zunehmender Temperatur deutlich sinken, steigen die Konzentrationen der mittelpolaren bzw. unpolaren Leitsubstanzen an. Gründe dafür liegen in der unterschiedlichen Bildungsgeschwindigkeit polarer, mäßig polarer und unpolarer Substanzen. Die gewählten Leitsubstanzen konnten

somit ein repräsentatives Bild des gesamten quantitativen Nebenkomponentenspektrums darstellen.

Es konnte gezeigt werden, dass mithilfe der entwickelten GCxGC-(TOF)MS-Methode quantitative Aussagen zur Bildung von Nebenkomponenten in Abhängigkeit des Begleitstoffs im Feed möglich sind. Die Forderung nach einer selektiv ablaufenden Reaktion kann durch die Reduzierung von Monoglyceriden im Feed ermöglicht werden. Die Variation der Reaktionstemperatur gibt für die Gesamtkonzentration der Leitsubstanzen keinen Hinweis auf einen thermischen Einfluss. Für den Einsatz des Quantifizierungsverfahrens im Routinearbeitsplatz sei zu überlegen, ob die alleinige Quantifizierung der Leitsubstanzen Pentadecan bzw. Pentacosan zur Bewertung von Fettalkoholen ausreichen würde.

4.2.3 Versuchsreihe II

Methanol gehört einerseits zu den verfahrensbedingten, internen Begleitstoffen im Feed, es wird jedoch auch während der Hydrierung als externe Komponente zusätzlich zugefügt. Die Identifizierung α -methylverzweigter Fettalkohole und methylverzweigter Kohlenwasserstoffe in *iso*-Stellung in Versuchsreihe I resultierte allerdings in der Fragestellung, inwiefern Methanol generell in das Reaktionsnetzwerk eingreift. Die Verbindungsklasse der α -methylverzweigten Fettalkohole wird durch die sogenannte gemischte Guerbet-Reaktion gebildet und entsteht durch eine Kondensationsreaktion eines linearen, primären Fettalkohols mit Methanol als alkylierender Alkohol (Schema 4.3).^[104,105] Der allgemein akzeptierte mechanistische Vorgang geht davon aus, dass im ersten Schritt eine Dehydrierung der Alkohole zum entsprechenden Aldehyd stattfindet, woraufhin durch eine Aldoladdition ein β -alkyliertes Hydroxyaldehyd gebildet wird. Die anschließende Hydrierung des Intermediates führt zu einem α -methylverzweigten Fettalkohol.^[106] Da Methanol keine reaktive Methylengruppe in α -Stellung zur Hydroxymethylgruppe besitzt, ergeben sich hohe Selektivitäten für diesen Reaktionsweg.^[107] Eine ausführliche Beschreibung der Guerbet-Reaktion ist Kapitel 4.3 zu entnehmen.



Schema 4.3: Allgemeine Reaktionsgleichung der gemischten Guerbetreaktion

Methanol steht nicht nur aus der externen Zugabe als Reaktionspartner zur Verfügung, sondern wird *in situ* bei verschiedenen Reaktionsschritten gebildet. Einerseits wird während der Reduzierung des Fettsäuremethylesters zum Fettalkohol Methanol abgespalten.

Andererseits wird bei der Bildung von Wachsestern durch die Umesterung eines Fettsäuremethylesters mit Fettalkohol Methanol freigegeben (Schema 2.5).

Zur Untersuchung des Einflusses wurde ein Fettsäuremethylester-Schnitt der Kettenlängen C12-C18 mit 0, 1 oder 2 Gew-% Methanol versetzt und anschließend hydriert. Die Experimente der vorliegenden Versuchsreihe wurden seitens des Kooperationspartners in einer Produktionsanlage durchgeführt. Neben der zweidimensionalen gaschromatographischen Untersuchung der Fettsäuremethylestergemische und Fettalkohole, erfolgte zusätzlich die Vermessung des eingesetzten technischen Methanols, um weitere potentielle Reaktionspartner zu identifizieren.

Feed

Als Edukt wurde im Gegensatz zur Versuchsreihe I ein Fettsäuremethylester-Schnitt der Kettenlängen C12-C18 mit 54,86 Gew-% C12-FSME, 20,95 Gew-% C14-FSME, 9,58 Gew-% C16-FSME und 13,51 Gew-% C18-FSME eingesetzt (Abbildung 4.51a). Zudem sind weitere Fettsäuremethylester der Kettenlängen C8, C10, C11, C13, C15, C20, C22 und C24 sowie Fettsäureethylester (FSEE) der Kettenlängen C12, C14, C16 und C18 in Spuren vorhanden. Der Eintrag an FSEE erfolgt über den geringen Anteil an Ethanol als Verunreinigung im eingesetzten Methanol, welches zur Umesterung der Triglyceride im vorangeschalteten Produktionsschritt verwendet wird.

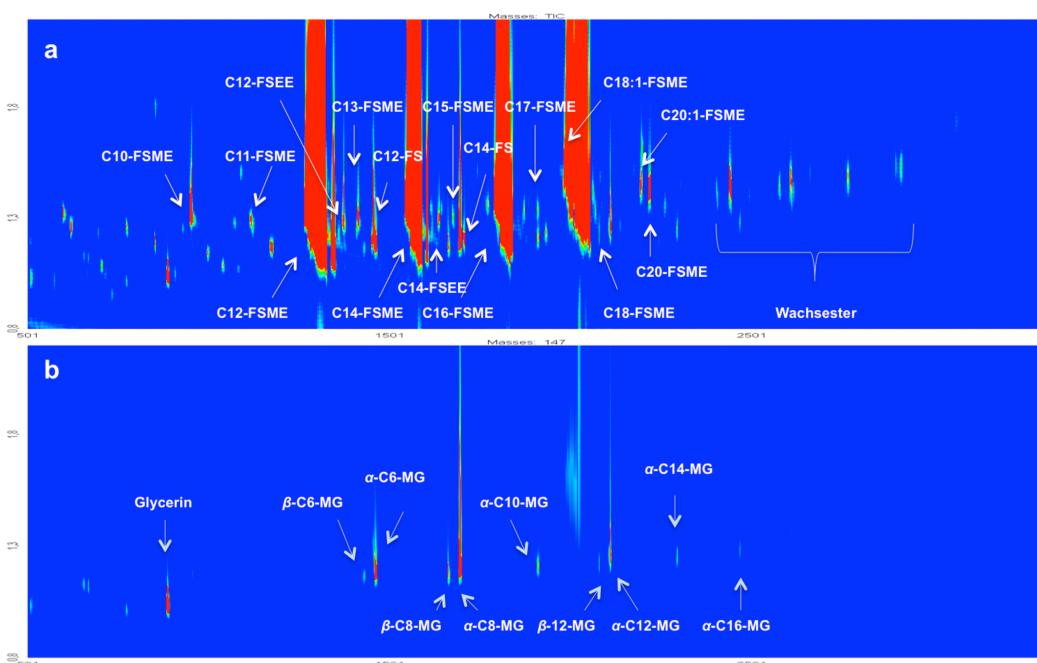


Abbildung 4.51: GCxGC-(TOF)MS-Analyse des FSME-Einsatzes C12-C18 als TIC-Chromatogramm (a) und anhand der Massenspur m/z 147 (b)

Als polyole Begleitstoffe wurden Glycerin und Monoglyceride (MG) der Kettenlängen C6 bis C16 identifiziert, wobei C8-MG, gefolgt von C6-MG die Hauptkomponenten darstellen. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 4.51b ein Ausschnitt des GCxGC-Chromatogramms anhand des Massenfragments m/z 147 dargestellt. Durch die Anwesenheit der polyolen Verbindungen sowie den höheren Anteil an langkettigen Fettsäuremethylester im Feed, ist ein Anstieg der Nebenkomponentenanzahl zu erwarten.

Methanol

Weiterhin wurde das extern zugegebene Methanol hinsichtlich potentieller Reaktionskomponenten untersucht.

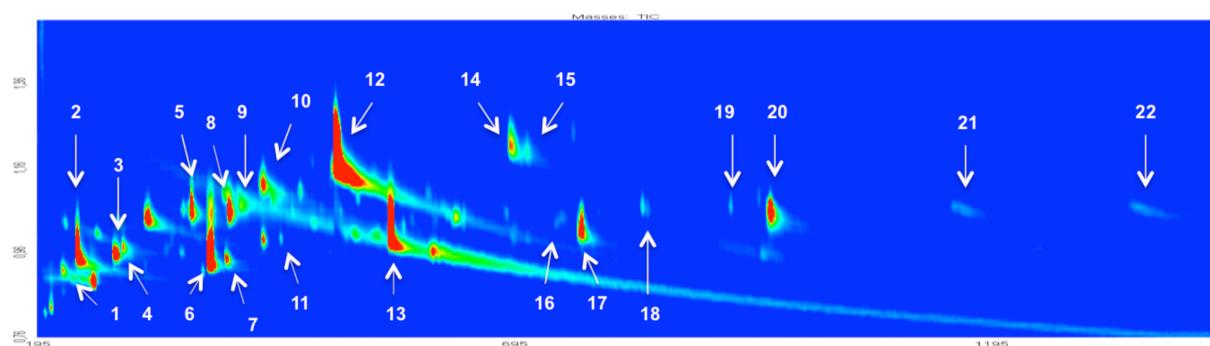


Abbildung 4.52: GCxGC-(TOF)MS-Analyse des technischen Methanols

Anhand des GCxGC-Chromatogramms in Abbildung 4.52 wird deutlich, dass überwiegend leichtflüchtige Verbindungen, wie Propanal und Essigsäuremethylester vertreten sind, sowie cyclische Verbindungen wie beispielsweise 1-Methyl-cyclohexan und Ethylbenzol. Die höchstkonzentriertesten Verunreinigungen sind in Tabelle 4.21 aufgelistet.

Tabelle 4.21: Auflistung der Begleitstoffe im technischen Methanol

#	Verbindung	t_{R1} [s]	t_{R2} [s]	#	Verbindung	t_{R1} [s]	t_{R2} [s]
1	Propanal	222	0,92	12	Toluol	507	1,23
2	Essigsäuremethylester	237	0,97	13	Octan	564	1,01
3	1,1-Dimethoxyethan	276	0,96	14	Ethylbenzol	690	1,22
4	3-Methylfuran	285	0,98	15	<i>o</i> -Xylool	708	1,20
5	2-Methyltetrahydrofuran	357	1,07	16	1-Ethyl-4-Methylcyclohexan	744	1,04
6	2,2,4-Trimethylpentan	378	0,96	17	Nonan	765	1,02
7	Heptan	393	0,95	18	1-Propylcyclohexan	828	1,07
8	2,5-Dimethyl-tetrahydrofuran	396	1,06	19	1-Methyl-4-(1-methyl-ethyl)-cyclohexan	921	1,07
9	2,5-Dimethylfuran	408	1,07	20	Decan	963	1,06
10	Butansäuremethylester	432	1,12	21	Undecan	1155	1,07
11	1-Methylcyclohexan	432	0,99	22	Dodecan	1347	1,07

Produkt

In Abbildung 4.53 ist das GCxGC-Chromatogramm des Fettalkoholgemischs ohne externe Zugabe von Methanol abgebildet. Die Analyse der einzelnen Fettalkoholgemische ergab qualitativ und quantitativ keinen signifikanten Einfluss hinsichtlich der Bildung von Nebenkomponenten durch die Zugabe variierender Methanol-Konzentrationen sowie durch die Verunreinigungen aus Tabelle 4.21.

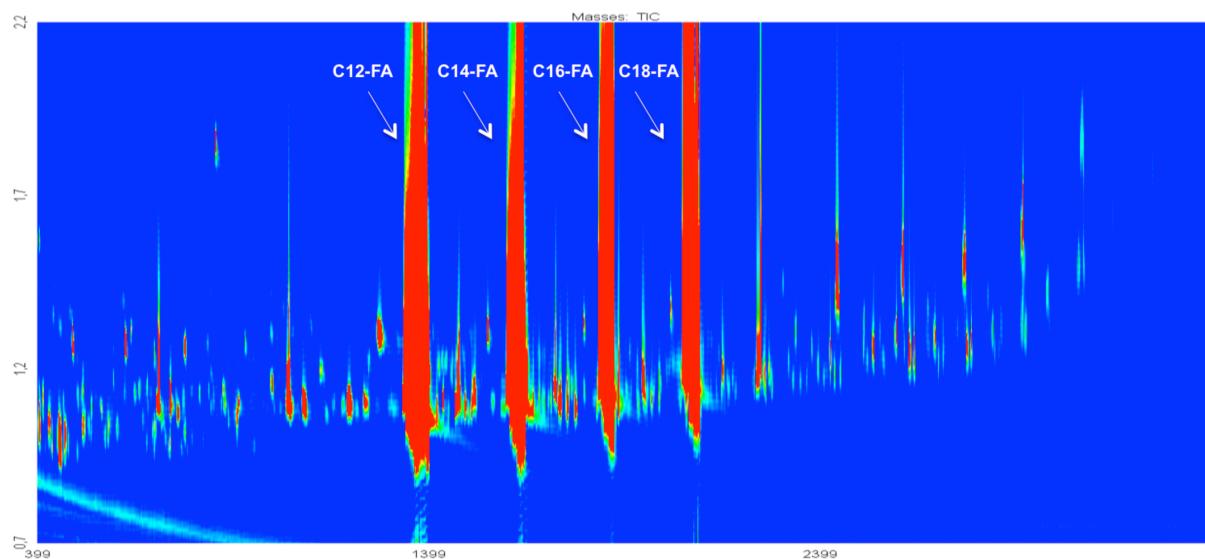


Abbildung 4.53: GCxGC-(TOF)MS-Analyse des Fettalkoholgemischs C12-C18 ohne Methanol-Beimischung

Sowohl eine Verlängerung der homologen Reihe innerhalb der methylverzweigten Verbindungsklassen, als auch ein genereller Anstieg der Nebenkomponentenkonzentrationen konnten nicht verzeichnet werden. Hieraus lässt sich schließen, dass die gewählten Zusätze an Methanol keinen signifikanten Einfluss auf die Gleichgewichtsverschiebung der gemischten Guerbetreaktion ausüben.

4.2.4 Versuchsreihe III

Die vorausgegangenen Versuchsreihen I und II haben eine desaktivierende Wirkung polyoler Begleitstoffe bezüglich der Nebenkomponentenbildung gezeigt. Die zu treffenden Maßnahmen zur Reduzierung von Nebenreaktionen sind einerseits eine entsprechende Aufbereitung des Fettsäuremethylester-Feeds oder die Verwendung eines Katalysators, der eine hohe Resistenz gegenüber jenen Katalysatorgiften aufweist. Die Erschließung eines neuen Katalysatorsystems äußert sich zwar im ersten Schritt durch einen erheblichen Investitionsaufwand im Bereich Forschung & Entwicklung, jedoch werden variable Kosten wie Rohstoff, Energie- und Entsorgungskosten und fixe Kosten wie Abschreibung, Personal-

und Wartungskosten langfristig gesehen deutlich gesenkt.^[108] Dieser Schritt stellt daher den effizienteren und umweltschonenderen Aspekt dar.

Um die Leistungsfähigkeit eines neuen Katalysatorsystems zu untersuchen, wurden seitens des Kooperationspartners Standzeitversuche in einem Scale-down-Verfahren durchgeführt und mit der Effizienz des bereits etablierten Katalysatorsystems aus den Versuchsreihen I und II verglichen. Die Erwartungen an ein geeignetes System sind durch eine höhere Resistenz gegenüber polyolen Begleitstoffen bei gleichzeitiger Selektivitätssteigerung zum Zielprodukt gekennzeichnet. Der folgende Abschnitt stellt den Vergleich zwischen zwei Katalysatorsystemen mit dem Schwerpunkt der Nebenkomponentenbildung dar.

Technische Kennzahlen der Katalysatorsysteme

Vor dem Hintergrund einer industriellen Anwendung stellt, neben den Kennzahlen Aktivität und Selektivität, die Langzeitstabilität eines Katalysators einen wichtigen Faktor dar. In Abbildung 4.54 ist die benötigte Laufzeit zum Erreichen einer für Fettalkoholgemische hohen Verseifungszahl (VZ) in Abhängigkeit der Reaktionstemperatur für beide Katalysatorsysteme dargestellt.

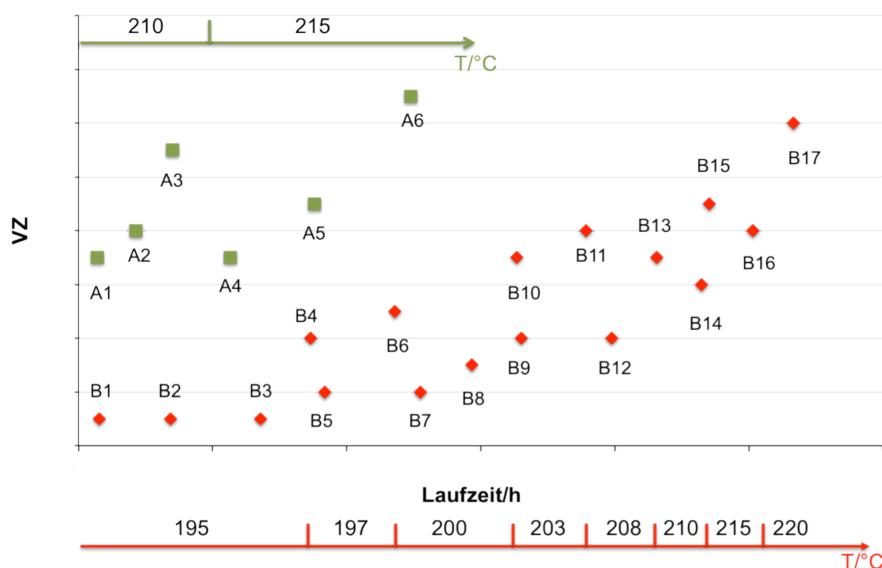


Abbildung 4.54: Auftragung der Verseifungszahl (VZ) gegen Laufzeit und Temperatur für Katalysator A (grün) und B (rot)

Die VZ gibt den im Fettalkohol enthaltenen Anteil an gebundenen und freien Fettsäuren an.^[31,43] Steigt dieser auf einen hohen Wert an, kann durch Erhöhung der Reaktionstemperatur solange dagegen gesteuert werden, bis der Maximalwert erreicht wird und die Reaktion abgebrochen werden muss.^[26]

Die beiden Hydrierserien unterscheiden sich in ihrer Reaktionsführung. Der Hydrierversuch unter Verwendung des Katalysators A wurde bei einer Starttemperatur von 210 °C durchgeführt und beim Erreichen einer hohen Verseifungszahl (A3) auf 215 °C erhöht. Es wurden insgesamt sechs Proben während der gesamten Laufzeit genommen.

Die Starttemperatur des neuen Katalysatorsystems B fällt mit 195 °C deutlich niedriger aus. Nach einer kontinuierlichen Phase steigt die VZ (B4) an und die Temperatur wird auf 197 °C eingestellt, um eine Reduzierung der VZ zu erreichen (B5). Daraufhin wird die Reaktionstemperatur auf bis zu 220 °C in Intervallen von 3 bis 5 Grad erhöht bis eine maximale VZ (B17) erreicht und der Versuch infolgedessen abgebrochen wird. Die Gesamtlaufzeit des neuen Katalysatorsystems verlängert sich um mehr als das Doppelte. Insgesamt wurden in diesem Hydrierversuch 17 Proben entnommen.

Die Aktivitätsbestimmung für die Hauptkomponente Dodecansäuremethylester hat für beide Katalysatorsysteme über die gesamte Standzeit einen hohen Umsatz von 99,93 - 99,96 % ergeben. Die folgende Abbildung 4.55 zeigt den zeitlichen Verlauf der Selektivität hinsichtlich des Zielprodukts Dodecanol für alle sechs Proben des Katalysatorsystems A sowie für eine Auswahl von acht Proben für das Katalysator-system B.

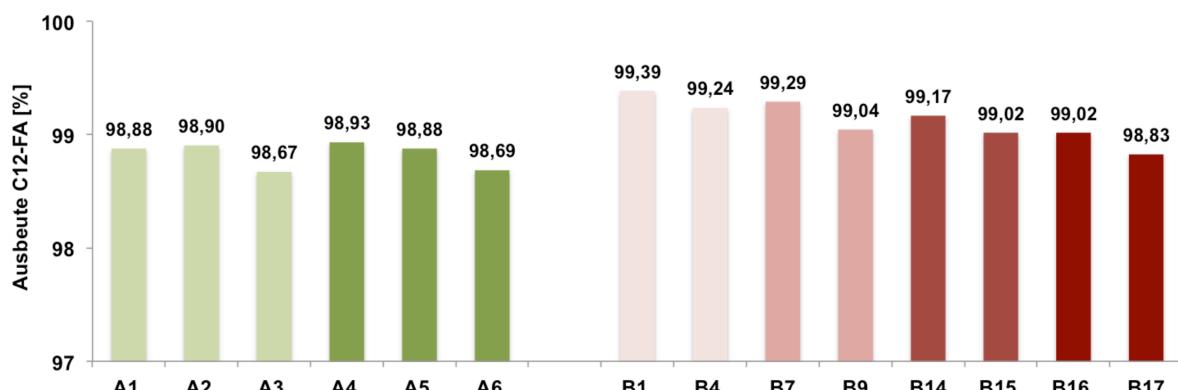


Abbildung 4.55: Bestimmung der Ausbeute an Dodecanol (C12-FA) bei Verwendung der Katalysatorsysteme A (grün) und B (rot) über die gesamte Standzeit

Für Katalysator A liegen bei einer Reaktionstemperatur von 210 °C anfänglich 98,88 % Ausbeute vor. Die Temperaturerhöhung auf 215 °C lässt die Ausbeute auf ein Maximum (98,93 %) ansteigen und sinkt bei Beendigung des Standzeitversuches auf 98,69 % ab. Das Katalysatorsystem B zeigt bei einer Reaktionstemperatur von 195 °C eine sehr hohe Selektivität von 99,39 % Ausbeute. Die Temperaturerhöhung innerhalb des Standzeitversuchs resultiert in einer kontinuierlichen Reduzierung der Ausbeute von 0,56 % bei einer finalen Temperatur von 220 °C.

Ursächlich für den rapiden Anstieg des Nebenkomponentenanteils ist die Bildung von Wachsestern. Aus Abbildung 4.56 wird deutlich, dass ca. 80 % des zusätzlichen Nebenkomponentenanteils für Katalysator B auf der Bildung von Wachsestern der Kettenlänge C24 beruhen.

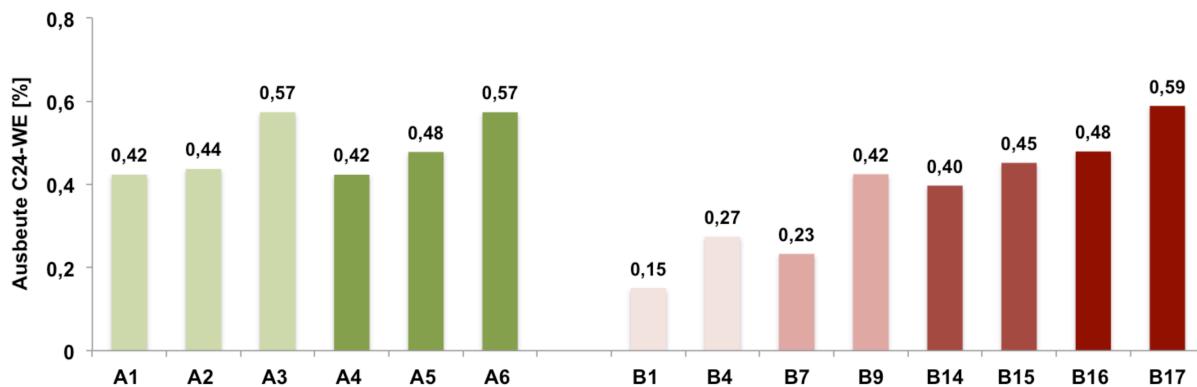


Abbildung 4.56: Bestimmung des Selektivitätsverhaltens hinsichtlich des Wachesters Dodecansäuredodecylester (C24-WE) bei Verwendung der Katalysatorsysteme A (grün) und B (rot) über die gesamte Standzeit

Weitere Unterschiede im Bildungsverhalten diverser Nebenkomponenten werden im folgenden Abschnitt behandelt.

4.2.4.1 Identifizierung von Nebenkomponenten

Feed

Für die Hydrierung im Miniplant-Verfahren mittels der Katalysatorsysteme A und B wurde ein Fettsäuremethylester-Schnitt der Kettenlängen C12 (72,88 Gew-%) und C14 (23,59 Gew-%) gewählt (Abbildung 4.57a). Die weiteren 3,53 Gew-% bestehen weitgehend aus Fettsäuremethylester der Kettenlängen C10, C13, C15, C16 und C18 sowie Fettsäureethylester der Kettenlängen C10, C12 und C14. Darüber hinaus befinden sich auch hier freies Glycerin und Monoglyceride im Feed.

In Abbildung 4.57b ist das GCxGC-Chromatogramm anhand der Massenspur m/z 147 zur Verdeutlichung der polyolen Verbindungen dargestellt. Das Monoglyceridgemisch besteht hauptsächlich aus α - und β -C6- und C8-Monoglyceriden und geringen Anteilen der Kettenlängen C10 und C12. Beide Hydrierversuche wurden mit demselben Feed durchgeführt.

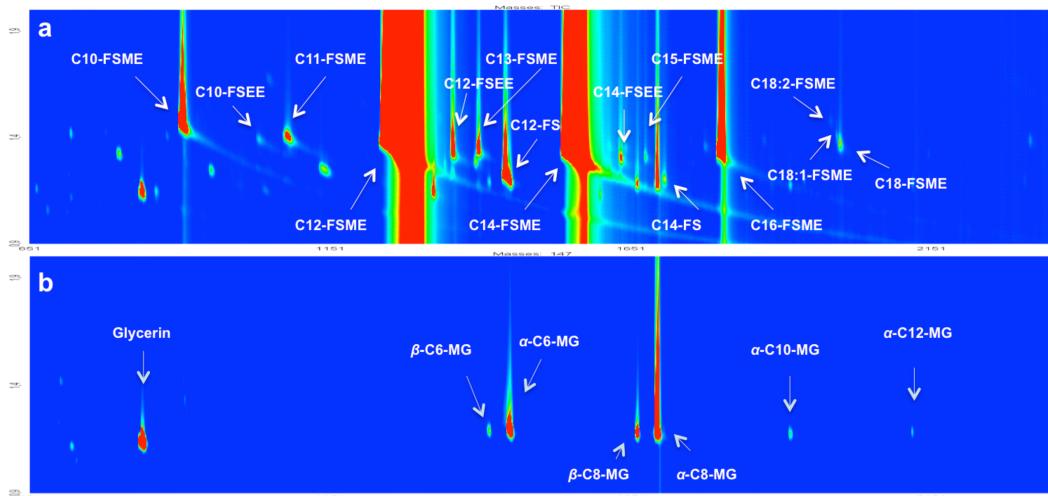


Abbildung 4.57: GCxGC-(TOF)MS-Analyse des Fettsäuremethylester-Einsatzes C12/C14 als TIC (a) und anhand der Massenspur m/z 147 (b)

Produkt

Obwohl sich die Produktausbeuten der beiden Katalysatorsysteme nach Beendigung der Laufzeitversuche mit 98,69 % für A und 98,83 % für B ähneln, ist ein erheblicher Unterschied bezüglich der Nebenkomponentenanzahl zu verzeichnen (Abbildung 4.58a+b). Besonders im mittleren und hinteren Retentionsbereich ist die Anzahl nach der Hydrierung mit Katalysator B im Vergleich zu Katalysator A deutlich gesunken. Aus 74 Komponenten im Feed ergeben sich im Produkt für Katalysator B 112 detektierte Komponenten im Vergleich zu 210 Einzelsubstanzen für Katalysator A (Abbildung 4.58c). Es lässt sich daher vorerst schlussfolgern, dass durch die Anwendung des Katalysatorsystems B eine qualitative Resistenz gegenüber polyolen Begleitstoffen besteht.

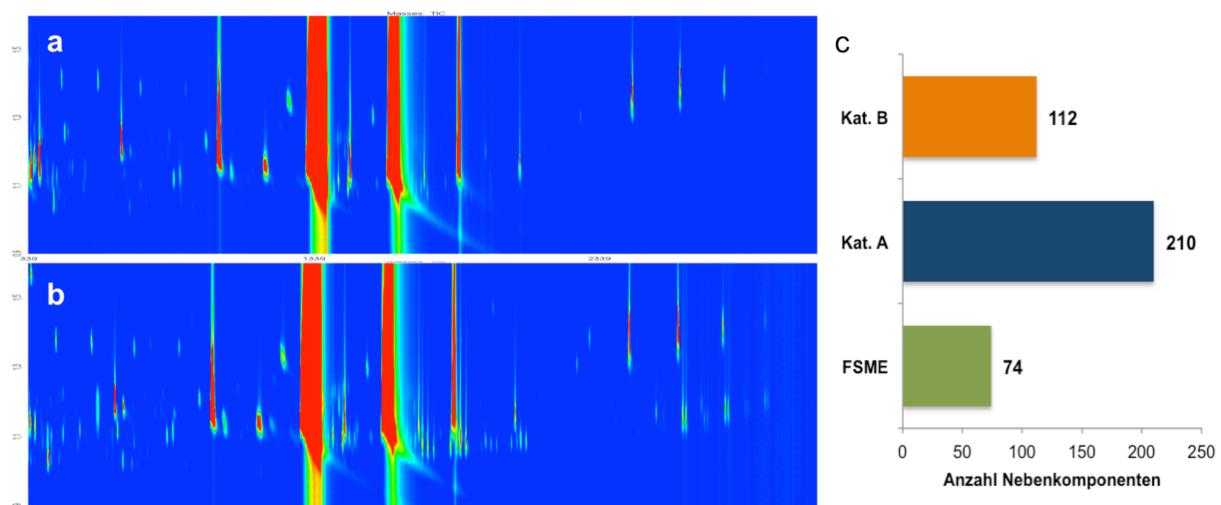


Abbildung 4.58: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse des Fettalkoholgemischs unter Verwendung von Katalysator A (a) und B (b); Vergleich der Nebenkomponentenanzahl zwischen Fettsäuremethylester-Einsatz (FSME), Fettalkoholgemisch A (Kat. A) und Fettalkoholgemisch B (Kat. B) (c)

Folgende Fragestellungen sollen bei der Bewertung der Effizienz hinsichtlich der einzelnen Verbindungsklassen berücksichtigt werden:

- Besteht ein unterschiedliches Verhalten in der Nebenkomponentenbildung zwischen den Katalysatorsystemen?
- Werden neue Verbindungsklassen gebildet bzw. bereits bekannte Verbindungsklassen durch Katalysatorsystem B nicht mehr gebildet?
- Treten bei Katalysatorsystem B Selektivitätsveränderungen hinsichtlich der Nebenkomponentenbildung während der gesamten Laufzeit auf?

Bildung von Nebenkomponenten bei Katalysatorsystem B

Auf das spezifische Nebenkomponentenspektrum des Katalysatorsystems A wurde bereits in Abschnitt 4.2.2.1 eingegangen. Der Schwerpunkt der vorliegenden Untersuchung liegt daher auf dem Vergleich der Nebenkomponentenbildung hinsichtlich des neuen Katalysatorsystems B. Im Folgenden werden die Unterschiede anhand der wichtigsten Verbindungsklassen exemplarisch dargestellt.

a) Monohydroxylverbindungen

2-Alkanole

In Abbildung 4.59 ist anhand der charakteristischen Massenspur m/z 117 das unterschiedliche Bildungsverhalten der Substanzklasse der 2-Alkanole dargestellt. Während Katalysator A die gesamte homologe Reihe von 2-Undecanol (C11-2-FA) bis 2-Nonadecanol (C19-2-FA) mit Ausnahme von 2-Dodecanol (C12-2-FA) bildet, wurden für Katalysator B lediglich die ungeradkettigen Verbindungen bis 2-Heptadecanol (C17-2-FA) in geringen Konzentrationen identifiziert. Darüber hinaus erfolgte eine Verschiebung der Hauptnebenkomponente von 2-Pentadecanol (C15-2-FA) nach 2-Undecanol (C11-2-FA), wobei sich die Konzentration dieser Verbindung für beide Katalysatorsysteme nicht unterscheidet.

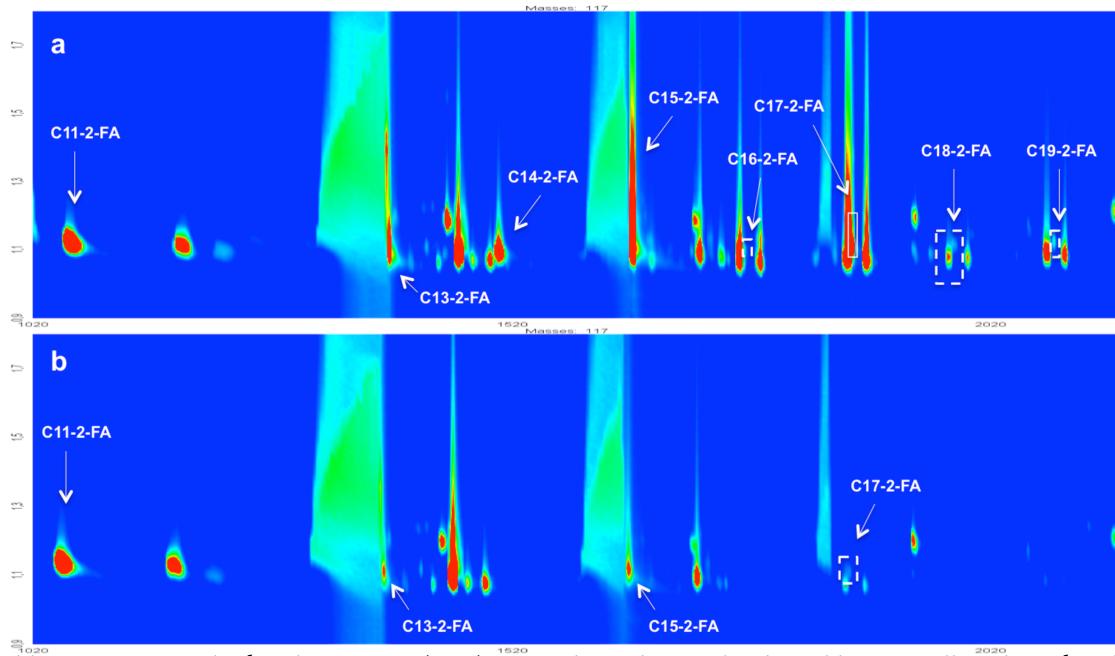


Abbildung 4.59: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse der Verbindungsklasse 2-Alkanole anhand der Massenspur $m/z 117$ für Katalysator A (a) und Katalysator B (b)

3-Alkanole

In Abbildung 4.60 ist der Unterschied zwischen Katalysator A und B im Bereich der sekundären 3-Alkanole dargestellt. Im Hinblick auf 2-Alkanole ist ein identisches Bildungsverhalten zu erkennen.

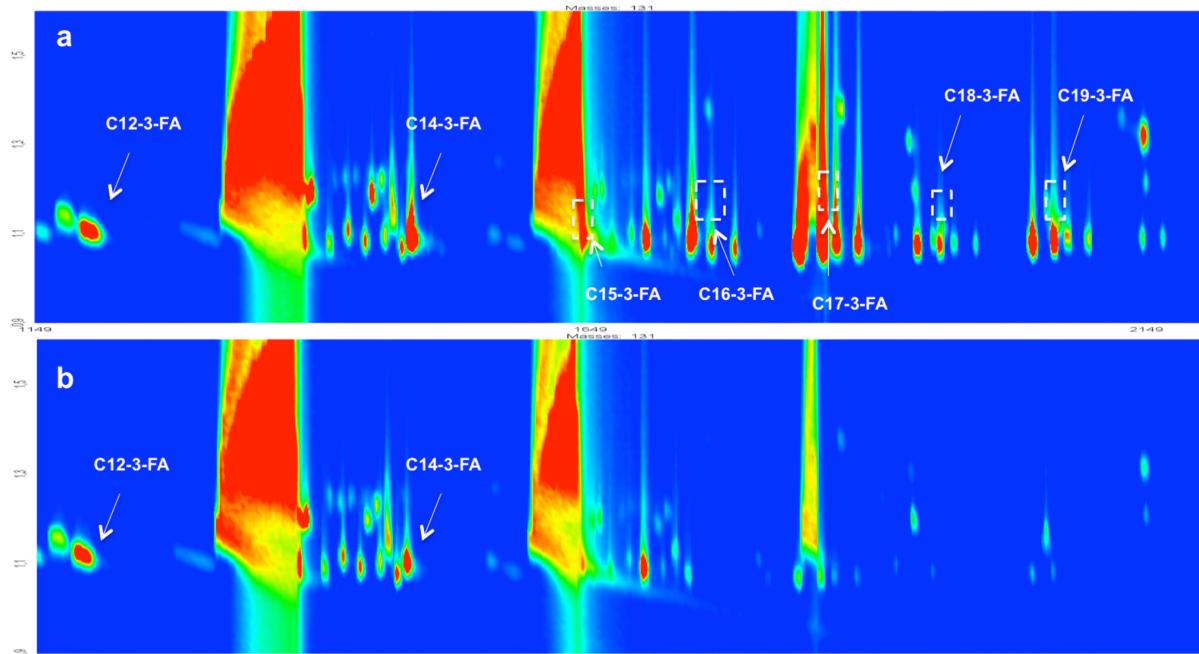


Abbildung 4.60: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse der Verbindungsklasse 3-Alkanole anhand der Massenspur $m/z 131$ für Katalysator A (a) und Katalysator B (b)

Aus Abbildung 4.60a ist für Katalysator A ersichtlich, dass die homologe Reihe bei 3-Dodecanol (C12-3-FA) beginnt und bei 3-Nonadecanol (C19-3-FA) endet, mit einer Ausnahme für 3-Tridecanol, welches nicht detektiert werden konnte. Für Katalysator B beschränkt sich die Bildung auf die Kettenlängen C12 und C14 (Abbildung 4.60b). Auch hier ist eine Verschiebung der Hauptkomponente von 3-Tetradecanol (C14-3-FA) nach 3-Dodecanol (C12-3-FA) zu verzeichnen.

Weitere Monohydroxylverbindungen

Im Bereich der mittelkettigen Monohydroxylverbindungen erfolgte unter Verwendung des Katalysatorsystems B keine Bildung von 4-Alkanolen und α -Methyl-Fettalkoholen. Die Verbindungsklasse der 5-Alkanole konnte bei beiden Katalysatoren nicht identifiziert werden. Des Weiteren wurden generell keine langkettigen Monohydroxylverbindungen gebildet. Die entsprechenden GC_xGC-Chromatogramme sind dem Anhang III zu entnehmen.

b) Dihydroxylverbindungen

Kurzkettige Diole

Die Untersuchungen der Dihydroxylverbindungen ergaben ein ähnliches Bild hinsichtlich der Nebenkomponentenverteilung. Das Verteilungsmuster der kurzkettigen Diole in Abbildung 4.61 zeigt für Katalysator B eine deutliche Reduzierung der homologen Reihen und endet bei einer Alkylkettenlänge von vier Kohlenstoffen. In Versuchsreihe I konnte gezeigt werden, dass die Bildung dieser Verbindungsklasse unabhängig von der Kettenlänge des eingesetzten Monoglycerids stattfindet. Die Tatsache, dass bei Verwendung von Katalysator B ausschließlich 1,2-Propandiol sowie 2,3- und 1,2-Butandiol identifiziert werden konnten, legt die Vermutung nahe, dass die Bildung höherkettiger Verbindungen wie Pentan- und Hexandiole über Folgereaktionen eines reaktiven glycerinen Propylgerüsts mit weiteren Methyl-, Ethyl- und Propylverbindungen erfolgt.

Ein quantitativ erheblicher Unterschied konnte für die Nebenkomponente 1,2-Propandiol (1,2-PD) beobachtet werden. Während für Katalysator A nur Spuren dieser Substanz gefunden wurden, ergibt sich für Katalysator B ein hoher Konzentrationsanstieg. Es ist daher zu vermuten, dass zwischen Katalysator B und polyolen Begleitstoffen, wie beispielsweise 1,2-PD, eine schwächere reversible Adsorptionskraft besteht und diese Stoffe über einen kürzeren Zeitraum einen desaktivierenden Einfluss auf die aktiven Zentren des Katalysators

ausüben. In Folge dessen reduziert sich die Wahrscheinlichkeit zur Nebenkomponentenbildung.

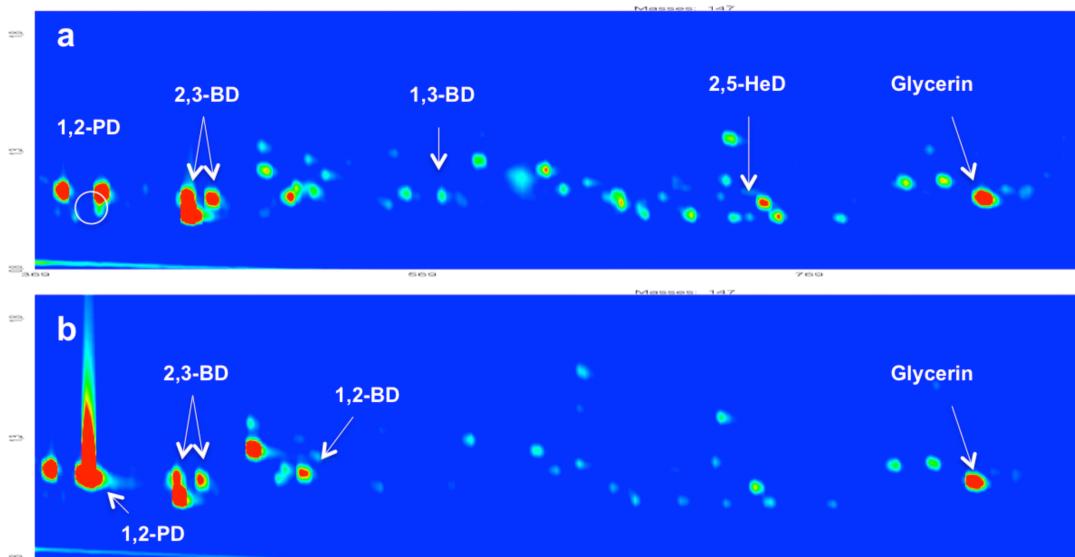


Abbildung 4.61: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse der kurzkettigen Diole anhand der Massenspur m/z 147 für Katalysator A (a) und Katalysator B (b)

Mittelkettige Diole

Die Gruppe der α,ω -Diole wurde in Versuchsreihe I als intrinsische Nebenkomponentengruppe deklariert und ist auf die allgemeine Reaktionsführung zurückzuführen. In der vorliegenden Versuchsreihe konnte die Bildung dieser Verbindungen ebenfalls bei beiden Katalysatorsystemen beobachtet werden, die sowohl aus qualitativer als auch quantitativer Sicht identisch sind. Die vergleichende Darstellung der GCxGC-Chromatogramme ist in Anhang III aufgeführt.

Im Gegensatz dazu konnten die unterschiedlichen Gruppen der mittelkettigen vicinalen Diole einige Unterschiede aufweisen. Aus dem Vergleich der GCxGC-Chromatogramme in Abbildung 4.62 ist deutlich zu erkennen, dass die Gruppen der mittelkettigen Diole, die zwei Hydroxylgruppen in 2,3-, 3,4- oder 4,5-Stellung besitzen, eine deutliche Reduzierung erfahren haben.

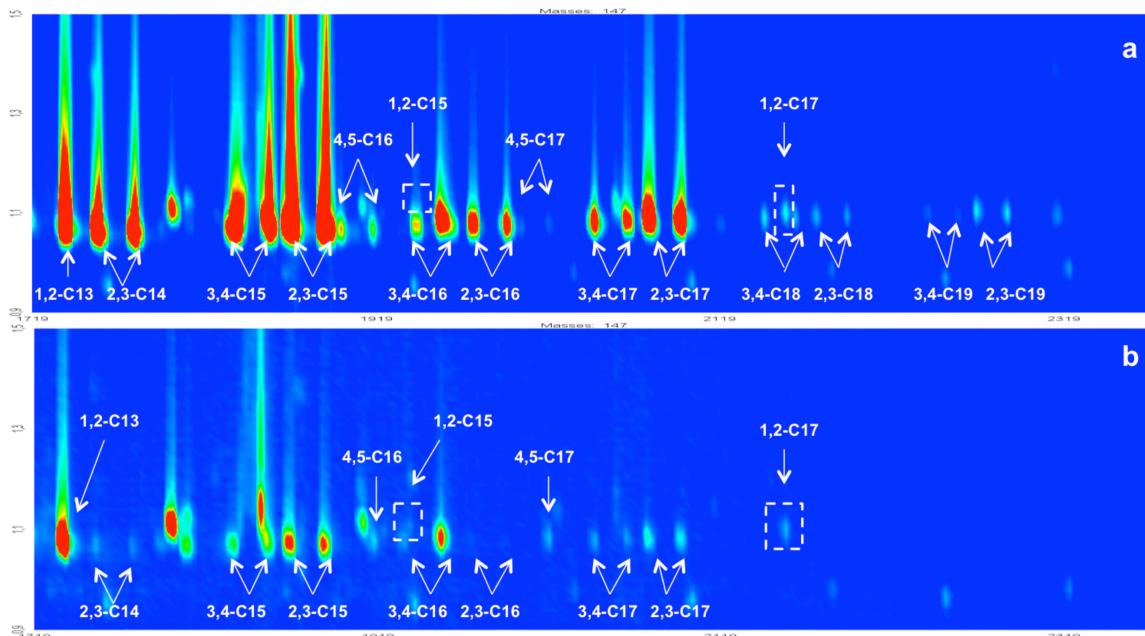


Abbildung 4.62: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse der mittelkettigen Diole anhand der Massenspur m/z 147 für Katalysator A (a) und Katalysator B (b)

Während bei Katalysator A für diese Substanzgruppen eine homologe Reihe bis Nonadecandiol gebildet wurde, ist für Katalysator B eine Bevorzugung der ungeradkettigen Homologen bis Heptadecandiol zu erkennen. Eine Sonderstellung nehmen hingegen die mittelkettigen Diole in 1,2-Position ein. Die Bildungswahrscheinlichkeit hat sich im Vergleich zum Katalysatorsystem A kaum verändert. Es ist daher zu vermuten, dass es sich bei der Bildung dieser Verbindungsklasse im Vergleich zu den mittelständigen Diolverbindungen um einen anderen Reaktionsmechanismus handeln könnte. Ein quantitativer Vergleich der Verbindungen 1,2-Tridecandiol (1,2-C13-Diol) und 1,2-Pentadecandiol (1,2-C15-Diol) befindet sich im nachfolgenden Abschnitt 4.2.4.2.

Die Bildung langkettiger Diole ab einer Alkylkettenlänge von C23 in 1,2- bzw. mittelständiger Position konnte nicht beobachtet werden. Ein Vergleich der GCxGC-Chromatogramme in diesem Retentionszeitbereich ist Anhang III zu entnehmen.

Neue Verbindungsklassen

Im hinteren Retentionszeitbereich zwischen 2200 und 2600 s konnten zwei neue Verbindungsklassen detektiert werden, die lediglich bei der Verwendung des neuen Katalysatorsystems B gebildet werden (Abbildung 4.63a+b).

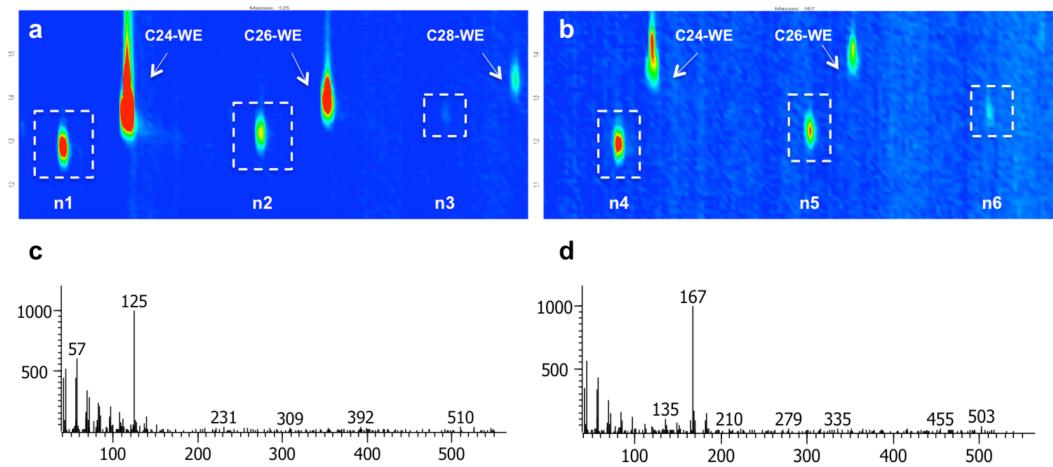


Abbildung 4.63: GCxGC-Analyse der neugebildeten Verbindungsklassen anhand der Massenspur m/z 125 (a) und m/z 167 (b); Massenspektren der Verbindungen n1 (c) und n4 (d)

Die Identifizierung erwies sich jedoch als schwierig, da einerseits die Massenspektren jeweils nur einen intensiven Peak bei m/z 125 oder 167 zeigen, was auf die Spaltung eines cyclischen Fragments hinweisen könnte, sowie kein Molekül-Ion zur Bestimmung der Molekülmasse erkennbar ist. Zudem können silylierte Verbindungen ausgeschlossen werden, da keine charakteristischen Massenfragmente ersichtlich sind, die auf Mono- oder Polyhydroxylverbindungen hinweisen. Als wichtigstes Merkmal sei bei beiden Verbindungsklassen der Verlust an Alkylfragmenten (m/z 43, 57, 71, 85, 99 und 113) zu erwähnen, was wiederum auf Kohlenwasserstoffderivate schließen lässt.

Selektivität

Bei der Umsetzung eines neuen Katalysatorsystems in einen bestehenden Prozess ist die Standzeitverlängerung ein weiteres Ziel der Prozessoptimierung. Zur Überprüfung von Selektivitätsunterschieden bezüglich der Nebenkomponentenbildung während der gesamten Katalysatorstandzeit wurden 17 Fettalkohol-Proben, die bereits in Abbildung 4.54 erläutert wurden, vermessen und auf Unregelmäßigkeiten hin untersucht. Dabei spielte bei der Bewertung der GCxGC-Chromatogramme weniger eine quantitative Veränderung der einzelnen Nebenkomponenten, als vielmehr der qualitative Aspekt eine zentrale Rolle, um eine eventuelle Katalysatordesaktivierung frühzeitig zu erkennen. Ziel dieser qualitativen Untersuchung war es daher, mögliche Aktivierungsenergiebarrieren in einem Temperaturkorridor von 195 bis 220 °C zu identifizieren.

Die umfassende Untersuchung ergab in dem gewählten Temperaturbereich sowie der gesamten Standzeit keinen desaktivierenden Einfluss auf die Bildung von Nebenkomponenten. Anzahl sowie Konzentrationen der Nebenkomponenten variieren lediglich minimal.

Zusammenfassung

Aus den experimentellen Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass Katalysator B im Hinblick auf die Bildung von Nebenkomponenten eine weitaus geeignetere Alternative zur Hydrierung von Fettsäuremethylestern darstellt. Die qualitative Analyse ergibt eine deutliche Reduzierung des Nebenkomponentenanteils im gesamten Produktgemisch. Generell konnte ein ähnliches Nebenkomponentenspektrum hinsichtlich des Katalysators A identifiziert werden, wobei die Anzahl der jeweiligen Homologen sowie die Konzentrationen sehr stark reduziert vorliegen. Zu den Hauptnebenkomponenten zählen auch hier die Verbindungsklassen der Alkane und Wachsester sowie mittelkettige, sekundäre Alkohole und vicinale Diole. Zu beachten sei jedoch die Selektivitätsreduzierung des gewünschten Hauptprodukts durch die steigende Wachsesterkonzentration bei Anhebung der Reaktionstemperatur. Die Bildung dieser Verbindungsklasse resultiert zwar in einem Ausbeuteverlust, jedoch können Wachsester über Kreislaufsysteme in den Prozess zurückgeführt werden und erneut zu Fettalkoholen hydriert werden. Der Ausbeuteverlust wird somit auf ein Minimum reduziert. Zudem wurden zwei neue Verbindungsklassen entdeckt, deren Strukturen jedoch nicht eindeutig identifiziert werden konnten. Gänzlich eliminiert wurden hauptsächlich sekundäre Fettalkohole an Position 4 und primäre α -methylverzweigte Alkohole sowie langkettige Fettalkohole und Diole. Durch den Schritt der Katalysatorverbesserung kann somit eine aufwendige Vorbereitung des Fettsäuremethylester-Feeds bezüglich einer destillativen Entfernung von Monoglyceriden bzw. Glycerin vermieden werden.

4.2.4.2 Quantifizierung von Nebenkomponenten

Die qualitative Auswertung der beiden Hydrierversuche ergibt für das Katalysatorsystem B eine deutliche Reduzierung des Nebenkomponentenanteils. Diese Veränderungen resultieren ebenfalls in einer Reduzierung der zur Verfügung stehenden Leitsubstanzen. Um eine effiziente Quantifizierung zu gewährleisten, wurden die Nebenkomponenten Dodecan und 1,2-Pentadecandiol als zusätzliche Leitsubstanzen ausgewählt. Im Gegensatz zur Versuchsreihe I wurde in der vorliegenden Versuchsreihe ein breiter Temperaturkorridor zwischen 195 bis 220 °C Reaktionstemperatur zur Charakterisierung des Katalysatorsystems B gewählt. Folgende Fragestellungen sollten hierbei untersucht werden:

- Existiert eine Temperaturabhängigkeit der Leitsubstanzen?
- Tritt eine Katalysatordesaktivierung über die Zeit bei gleichbleibender Reaktionstemperatur auf?

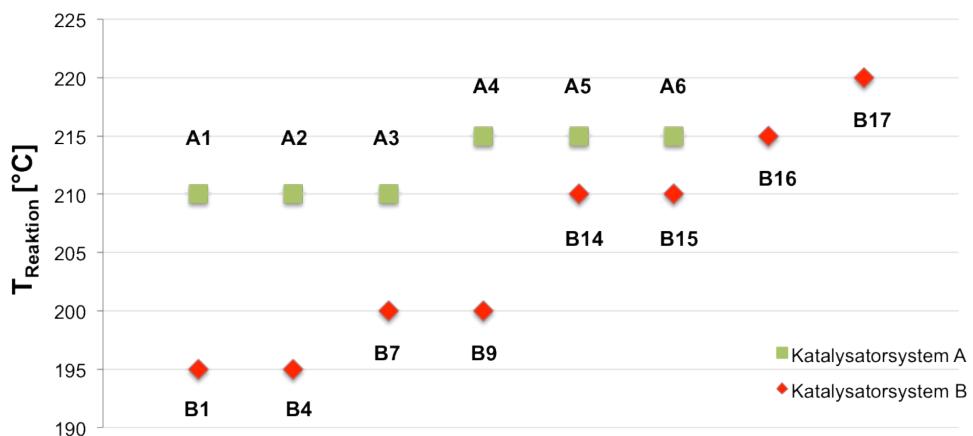


Abbildung 4.64: Darstellung der ausgewählten Fettalkoholproben zur Quantifizierung von Leitsubstanzen

Aus Abbildung 4.64 wird ersichtlich, dass aus der Katalysatorserie B insgesamt acht Proben zur Quantifizierung mittels GCxGC-(TOF)MS ausgewählt wurden, die auf beide Fragestellungen Hinweise geben sollten. Zur besseren Vergleichbarkeit der Quantifizierungsergebnisse wurden die sechs Proben des Katalysatorsystems A ebenfalls vermessen.

Zur Quantifizierung der Leitsubstanzen wurde auf eine modifiziertes Temperaturprogramm zurückgegriffen, da die qualitative Analyse bereits eine sehr hohe Konzentration der Leitsubstanz 1,2-Propandiol ergab. Um einem Anstieg der RSD von 1,2-Propandiol entgegenzuwirken, wurde ein zweistufiges Temperaturprogramm angewandt, indem die Heizrate bis zu einer Ofentemperatur von 120 °C in der ersten Dimension bzw. 140 °C in der zweiten Dimension auf 5 °C/min reduziert wurde (Tabelle 4.23). Die Gesamtaufzeit betrug 40 min pro Messung, da die Haltezeit der Maximaltemperatur aufgrund der niedrigeren Anzahl an Nebenkomponenten reduziert wurde. In dieser Versuchsreihe wurde ebenfalls eine externe Kalibrierung ohne interne Standardisierung zur Quantifizierung durchgeführt. Weitere Aspekte der angewandten Quantifizierungsmethode sind im Experimentellen Teil in Kapitel 7.3 näher erläutert.

Tabelle 4.22: modifiziertes Temperaturprogramm zur Quantifizierung mittels externer Kalibrierung

Starttemperatur 1. Stufe	Heizrate 1	2. Stufe	Heizrate 2	Endtemperatur
70 °C (1 min halten)	5 °C/min	120 °C	8 °C/min	300 °C (2 min halten)
90 °C (1 min halten)	5 °C/min	140 °C	8 °C/min	320 °C (2 min halten)

In Abbildung 4.65 sind die Quantifizierungsergebnisse der polaren Leitsubstanzen 1,2-Propandiol, 1,2-Tridecandiol und 1,2-Pentadecandiol dargestellt. Die Konzentrationen der Leitsubstanz 1,2-Propandiol sind bei Verwendung des Katalysatorsystems A für die gesamte Laufzeit sehr niedrig und liegen bei einer Reaktionstemperatur von 210 °C

(A1 bis A3) im Spurenbereich von 0,0003 Gew-%. Der Temperaturanstieg auf 215 °C (A4 bis A6) lässt den Anteil unterhalb des gewählten Quantifizierungsbereiches sinken und ist daher nicht bestimmbar. Für die folgenden quantitativen Angaben wird aufgrund der höheren Messunsicherheit die letzte Ziffer in Klammern dargestellt.

Im Gegensatz dazu wird bei Verwendung des Katalysatorsystems B eine deutliche Konzentrationszunahme verzeichnet. Der Anteil liegt bei einer Anfangstemperatur von 195 °C (B1) bei 0,078(4) Gew-% und sinkt um insgesamt 25 % bei einer Endtemperatur von 220 °C (B17) auf 0,057(9) Gew-%. Auch hier wird von einer stärker auftretenden Folgereaktion der polaren Spezies ausgegangen, je höher die Reaktionstemperatur gewählt wurde. Wie bereits in Abschnitt 4.2.4.1 vermutet, stammt die hohe Konzentration an 1,2-Propandiol im Produktgemisch aufgrund von einer gestiegenen Resistenz des Katalysators B gegenüber polyolen Begleitstoffen. Infolgedessen findet eine geringere Adsorption jener Stoffe auf der Katalysatoroberfläche statt und der Einfluss auf die Katalysatorselektivität bezüglich der Nebenreaktionen sinkt.

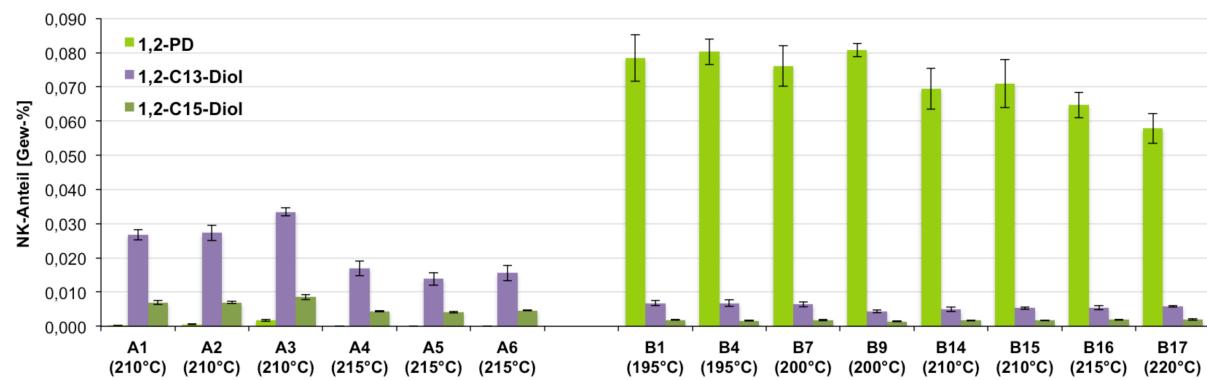


Abbildung 4.65: Quantifizierungsergebnisse der Leitsubstanzen 1,2-Propandiol (1,2-PD/hellgrün), 1,2-Tridecandiol (1,2-C13-Diol/violett) und 1,2-Pentadecandiol (1,2-C15-Diol/dunkelgrün)

Wie eingangs bereits erläutert, wurde die Heizrate des angewandten Temperaturprogramms im Bereich zwischen 70 und 120 °C von 8 °C/min auf 5 °C/min reduziert. Somit konnte für 1,2-Propandiol mit einer RSD von bis zu 14 % die Methodenvorgabe eingehalten werden.

Die Anteile der beiden weiteren polaren Leitsubstanzen am gesamten Produktgemisch liegen für Katalysator A bei einer Reaktionstemperatur von 210 °C (A1) mit 0,026(7) Gew-% für 1,2-Tridecandiol und 0,006(9) Gew-% für 1,2-Pentadecandiol relativ hoch und zählen zu den Hauptnebenkomponenten (Abbildung 4.77). Die Temperaturerhöhung auf 215 °C reduziert den Anteil für beide Leitsubstanzen um ca. 37 %. Die Konzentrationen sind unter Verwendung des Katalysatorsystems B deutlich gesunken und variieren für 1,2-Tridecandiol im Bereich zwischen 0,004(3) - 0,006(8) Gew-% und zwischen 0,001(4) - 0,001(9) Gew-% für 1,2-Pentadecandiol. Eine Tendenz zur Temperaturabhängigkeit ist nicht erkennbar.

Die qualitative Auswertung in Abschnitt 4.2.4.1 ergab für Katalysator B eine Eliminierung der geradkettigen sekundären 2-Alkanole, sodass eine Quantifizierung der Leitsubstanz 2-Tetradecanol nicht erfolgen konnte. Die alternativen Verbindungen 2-Tridecanol und 2-Pentadecanol erwiesen sich insofern als schwierig, als dass eine Überlagerung durch die Fettalkohole *n*-Dodecanol bzw. *n*-Tetradecanol die relative Standardabweichung auf bis zu 50 % ansteigen ließ und eine aussagekräftige Quantifizierung somit nicht gewährleistet war. Auch die weitere mittelpolare langkettige Leitsubstanz 2-Decyl-1-Pentadecanol wurde aus dem Reaktionsnetzwerk des Katalysatorsystems B eliminiert.

Die Quantifizierungsergebnisse unter Verwendung des Katalysators A in Abbildung 4.66 bestätigen die Befunde der Versuchsreihe I aus Abschnitt 4.2.2.2.

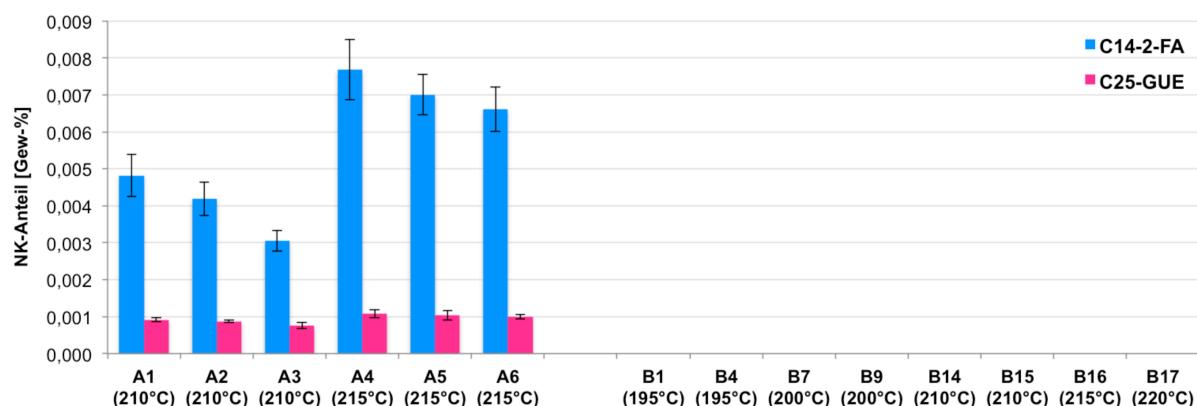


Abbildung 4.66: Quantifizierungsergebnisse der Leitsubstanzen 2-Tetradecanol (C14-2-FA/blau) und 2-Decyl-1-Pentadecanol (C25-GUE/pink)

Die Temperaturerhöhung lässt den Anteil für 2-Tetradecanol (C14-2-FA) von anfänglich 0,004(8) Gew-% auf 0,007(7) Gew-% ansteigen. Auch für 2-Decyl-1-Pentadecanol (C25-GUE) ist eine ansteigende Tendenz erkennbar.

Innerhalb der Verbindungsklasse der unpolaren Leitsubstanzen wurde zusätzlich Dodecan untersucht. Anhand der Ergebnisse in Abbildung 4.67 lässt sich für das Katalysatorsystem A feststellen, dass die Konzentrationen bei einer Temperaturerhöhung erwartungsgemäß ansteigen. Unter Verwendung des Katalysators B stagnieren hingegen die Konzentrationen der Leitsubstanzen Pentadecan und Pentacosan trotz des Temperaturanstiegs. Ursächlich ist hierfür der geringe Anteil an Nebenkomponenten der Alkylkettenlängen C15 und C25. Im Gegensatz dazu steigt die Konzentration der Leitsubstanz Dodecan in Abhängigkeit der Temperatur an. Es sei angemerkt, dass in Abschnitt 4.2.2.2 die Leitsubstanzen Pentadecan und Pentacosan bereits als alleinige Quantifizierungsparameter zur Charakterisierung von Nebenreaktionen diskutiert wurden. Die Ergebnisse der vorliegenden Versuchsreihe bestätigen diese Annahme.

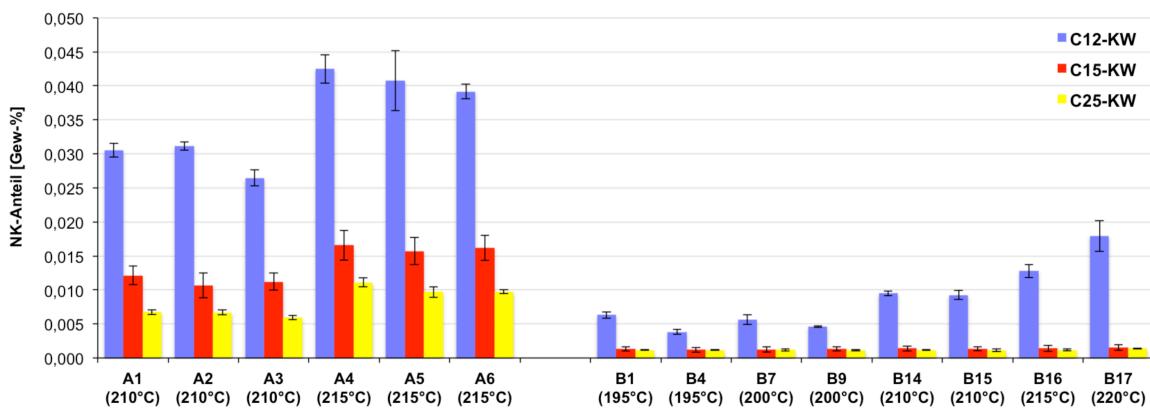


Abbildung 4.67: Quantifizierungsergebnisse der Leitsubstanzen Dodecan (C12-KW/blau), Pentadecan (C15-KW/rot) und Pentacosan (C25-KW/gelb)

Für beide Katalysatorsysteme liegt der Gesamtwert der quantifizierten Leitsubstanzen zwischen 0,09 – 0,10 Gew-% (Abbildung 4.68). Obwohl das Katalysatorsystem B sowohl weitaus geringere Konzentrationen bildet als auch zwei Leitsubstanzen nicht zur Verfügung stehen, ist die hohe Konzentration an 1,2-Propandiol ausschlaggebend für den Gesamtwert. Ohne die Hinzunahme der Leitsubstanz 1,2-Propandiol zum Gesamtwert ergibt sich eine Reduzierung des Nebenkomponentenanteils von ca. 73 %.

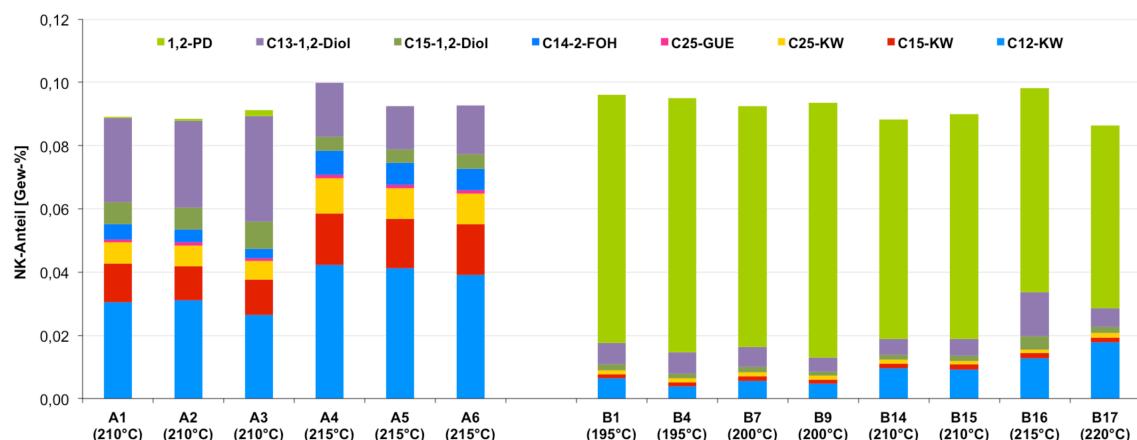


Abbildung 4.68: Vergleich der Gesamtsumme der quantifizierten Leitsubstanzen

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass innerhalb des Miniplant-Versuchs die Bildung von Nebenkomponenten stark vom eingesetzten Katalysatorsystem abhängt. Unter der Annahme, dass eine schwächere adsorptive Bindung zwischen Katalysatorkomplex B und den polyolen Begleitstoffen vorliegt, ist der Nebenkomponentenanteil unter den gewählten Reaktionsbedingungen sowohl qualitativ als auch quantitativ gesunken. Des Weiteren zeigen die Untersuchungen deutlich, dass die Bildungswahrscheinlichkeiten der einzelnen Verbindungsklassen für die beiden untersuchten Katalysatorsysteme in einem breiten Temperaturfenster keine Beeinflussung durch die Reaktionstemperatur erfahren. Diese Ergebnisse sind besonders im industriellen Kontext von großer Bedeutung, da durch die Anwendung des neuen Katalysators eine Aufbereitung des Feeds hinsichtlich einer

Entfernung der Begleitstoffe Glycerin und Monoglyceride nicht nötig erscheint. Darüber hinaus bedeutet eine niedrigere Hydriertemperatur sowie eine längere Standzeit eine deutliche Verbesserung der Wirtschaftlichkeit für den gesamten Prozess.

4.2.5 Versuchsreihe IV

Durch die Inbetriebnahme einer Miniplant-Anlage werden Kosten zur Überprüfung eines neuen Verfahrens deutlich gesenkt. Für die genaue Auslegung eines Produktionskonzepts müssen technische Veränderungen jedoch unter realen Prozessbedingungen untersucht werden. Es können u.a. chemisch-initiierte Effekte wie beispielsweise Korrosionserscheinungen, Ablagerungen im Stoffkreislauf und vor allem das Verhalten zur Nebenkomponentenbildung nicht gänzlich bestimmt werden. Für eine umfassende Bewertung soll in der folgenden Versuchsreihe das Scale-up-Verhalten des neuen Katalysatorsystems mit einem Vergrößerungsfaktor von $10^3 - 10^4$ überprüft werden.

Das Katalysatorsystem B zeigte innerhalb der Miniplant-Versuchsreihe in Abschnitt 4.2.4 eine hohe Resistenz bezüglich der Bildung von Nebenkomponenten. Die Maßstabsvergrößerung unter Beibehaltung des niedrigen Nebenkomponentenanteils stellt dabei den nächsten Verfahrensschritt zur Prozessoptimierung dar. Zur Überprüfung der Leistungsfähigkeit in einem Scale-up-Verfahren erfolgte seitens des Kooperationspartners die Anwendung beider Katalysatorsysteme in einer großtechnischen Anlage. Ziel der vorliegenden Versuchsreihe IV besteht darin, mögliche Scale-up-Effekte im direkten Vergleich mit Katalysator A zu untersuchen.

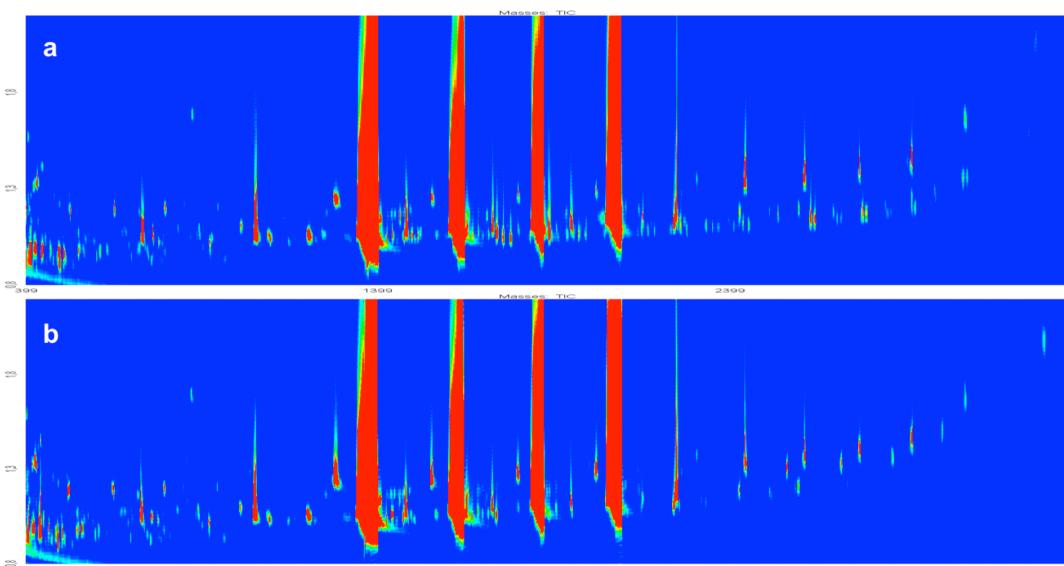


Abbildung 4.69: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse der Fettalkoholgemische im Scale-up-Verfahren unter Verwendung der Katalysatorsysteme A (a) und B (b)

Als Edukt wurde ein Fettsäuremethylester-Schnitt der Kettenlängen C12-C18 eingesetzt. Die folgende Abbildung 4.69 zeigt den Vergleich der erhaltenen Produktgemische nach Hydrierung mittels der Katalysatorsysteme A und B. Daraus geht hervor, dass die Überführung in einen technisch relevanten Umfang zu keiner Veränderung innerhalb des Nebenkomponentenspektrums führt.

Sowohl qualitativ als auch quantitativ konnten keine Unterschiede mittels GCxGC-(TOF)MS im Nebenkomponentenspektrum beobachtet werden. Unter vergleichbaren Prozessbedingungen konnte die Hochskalierung der Hydrierung mit Katalysatorsystem B die erwünschten Produkteigenschaften somit bestätigen.

4.3 Reaktionsnetzwerk

Die Untersuchungsergebnisse der Versuchsreihen I bis IV haben gezeigt, dass die heterogen katalysierte Hydrierung von Fettsäuremethylester zu Fettalkoholen in Anwesenheit von Begleitstoffen von zahlreichen Nebenreaktionen begleitet wird. Das folgende Kapitel befasst sich mit der Diskussion über Haupt- und Nebenreaktionen, um im Anschluss ein umfassendes Reaktionsnetzwerk zu postulieren.

Für ein generelles Verständnis der heterogen katalysierten Reaktionsverläufe werden üblicherweise kinetische Modelle aufgestellt sowie oberflächenanalytische Verfahren zur Charakterisierung von Katalysatoren herangezogen. Kinetische Untersuchungen erweisen sich insofern als schwierig, da Nebenreaktionen im Spurenbereich (ppm- und teilweise ppb-Bereich) ablaufen und diese zum heutigen Stand der Technik unter den gegebenen Bedingungen nicht hinreichend erfasst werden können. Die Problematik der Oberflächenanalytik umfasst zum einen die ungünstige Durchführbarkeit aufgrund der hohen Druckunterschiede sowie die Übertragung auf ein reelles System. Die in diesem Rahmen untersuchte Hochdruckhydrierung von Fettsäuremethylester wird bei Drücken zwischen 200 bis 300 bar und Reaktionstemperaturen zwischen 200 und 250 °C durchgeführt. Eine anschließende Untersuchung des desaktivierten Katalysators mittels instrumenteller Analyseverfahren, die im Ultrahochvakuum durchgeführt werden müssen, kann durch den Kontakt mit Luft und der damit einhergehenden sofortigen Adsorption von Gasmolekülen auf der Katalysatoroberfläche nicht erfolgen. Für weitere Informationen bezüglich der Methodik zur Erfassung der Reaktionskinetik sowie zur Charakterisierung von Katalysatoren sei auf Fachliteratur verwiesen.^[45,47,109]

Für die Aufklärung der Reaktionsverläufe werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Modelle angenommen, die zum einen auf der Erarbeitung literaturbekannter Reaktionsmechanismen und zum anderen auf rein phänomenologisch-analytischer Sicht basieren. Durch das Konzept von Versuchsreihe I, einzelne Begleitstoffe in Korrelation mit dem Kontrollversuch zu setzen, konnten neue Erkenntnisse zur Bildung von Nebenkomponenten gewonnen werden. Zudem führt der hohe Anteil des Reaktionspartners Dodecansäuremethylester im Edukt zu einer erhöhten Konzentration einzelner Reaktionsprodukte innerhalb der verschiedenen Verbindungsklassen und dient somit der Akzentuierung einzelner Bildungswege.

4.3.1 Verbindungsklassen

Tabelle 4.23: Übersicht Verbindungsklassen (Nebenkomponentenanteil: + wenig, ++ mittel, +++ viel)

Nr.	Verbindungsklasse	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7	V8
1	Fettalkohole	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
2	Fettsäuremethylester	+	+	+	+	+	+	+	+
3	Fettsäuren	+	+	+	+	+	+	+	+
4	Wachsester	++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
5	Kohlenwasserstoffe								
5a	mittelkettig	+	+	+++	+++	+++	+++	++	++
5b	langkettig	-	-	++	++	++	++	+	+
6	Diole								
6a	kurzkettig	-	-	+++	+++	+++	+++	+	+
6b	mittelkettig	+	+	+++	+++	+++	+++	++	++
6c	langkettig	+	+	+++	+++	+++	+++	++	++
7	sekundäre Alkanole								
7a	mittelkettig	+	+	+++	+++	+++	+++	++	++
7b	langkettig	+	+	+++	+++	+++	+++	++	++
8	Methyl-Guerbetalkohol	-	-	++	++	++	++	+	+
9	Guerbetalkohol	-	-	++	++	++	++	+	+
10	Aldehyde								
	mittelkettig	+	+	-	-	-	-	-	-
	langkettig*	-	-	+	+	+	+	+	+
11	Ether	+	+	+	+	+	+	+	+
12	Ketone	-	-	+	+	+	+	+	+

* nicht eindeutig nachgewiesen

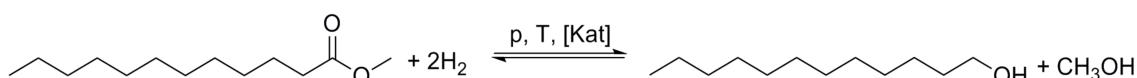
Die GCxGC-Analyse ergab eine Vielzahl an unterschiedlichen Verbindungsklassen für die in Tabelle 4.23 eine Übersicht dargestellt ist sowie eine Gewichtung der einzelnen Substanzgruppen am gesamten Nebenkomponentenanteil für die Hydrierversuche aus Versuchsreihe I vorgenommen wurde.

Im folgenden Abschnitt werden nun die einzelnen Teilschritte des Reaktionsnetzwerkes vorgestellt und diskutiert.

4.3.2 Reaktionsverläufe

Fettalkohole

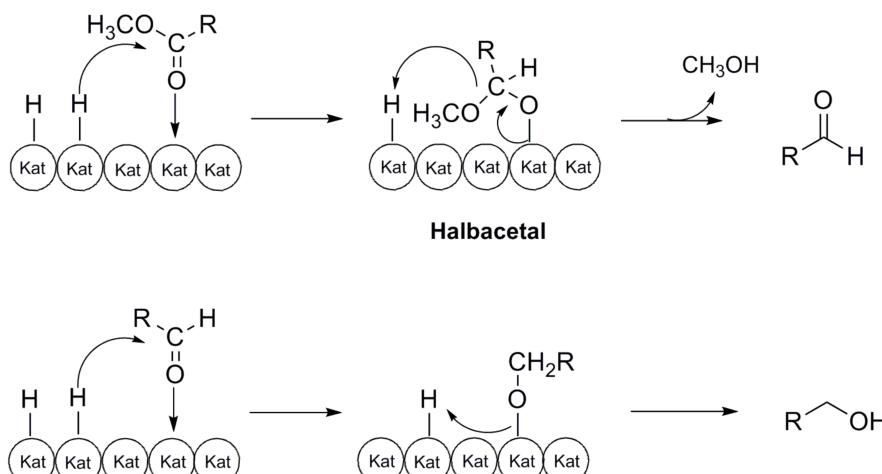
Das gewünschte Hauptprodukt Dodecanol (2) wird unter Hydrierbedingungen durch die Reduktion der Carbonylgruppe eines Fettsäuremethylesters (1) zur Hydroxylgruppe unter Abspaltung von Methanol erhalten. Der allgemeine Reaktionsverlauf ist in Schema 4.4 dargestellt.



Schema 4.4: Allgemeines Reaktionsschema der Hydrierung von Dodecansäuremethylester zu Dodecanol

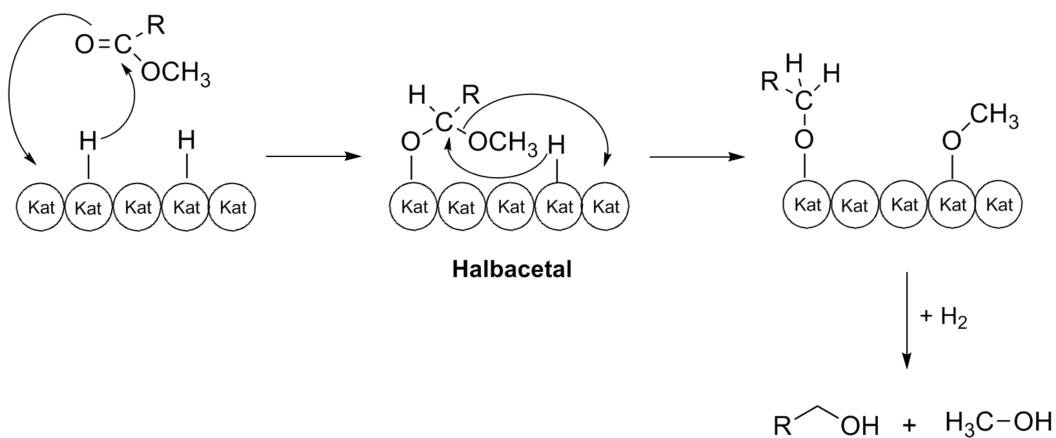
Für die einzelnen Reaktionsschritte zur Bildung von Fettalkoholen wurden in der Literatur bereits verschiedene Reaktionsmechanismen vorgeschlagen.^[22,110] Mehrere Forschungsgruppen beobachteten die zeitgleiche Bildung von Aldehyden.^[111-113] Sie postulierten, dass diese Spezies ein Indikator für eine unvollständige Hydrierung ist und leiteten daraus einen zweistufigen Reaktionsmechanismus ab.

Am Beispiel der Hydrierung von Dodecansäuremethylester ist in Schema 4.5 der zweistufige Prozess im adsorbierten Zustand dargestellt. Im ersten Schritt entsteht durch die formelle Addition eines Hydrids ein Halbacetal, das unter Abspaltung von Methanol das Zwischenprodukt Dodecanal bildet. Dodecanal wird anschließend zu Dodecanol reduziert.



Schema 4.5 Postulierter Reaktionsverlauf der Hydrierung von Fettsäuremethylester zu Fettalkoholen im adsorbierten Zustand als zweistufiger Prozess

Die Forschungsgruppe um THAKUR *et al.* entwickelte mehrere Konzepte zur Hydrierung von Fettsäuremethylester.^[33] Neben dem bereits vorgestellten Reaktionsweg über Dodecanal als Zwischenprodukt, wurde ein einstufiger Vorgang postuliert (Schema 4.6). Die Hydrierung des adsorbierten Halbaacetals führt zur direkten Bildung eines Fettalkohols und Methanol. Da Halbaacetale instabile Verbindungen darstellen, konnte die Forschungsgruppe diese Verbindung nicht detektieren.

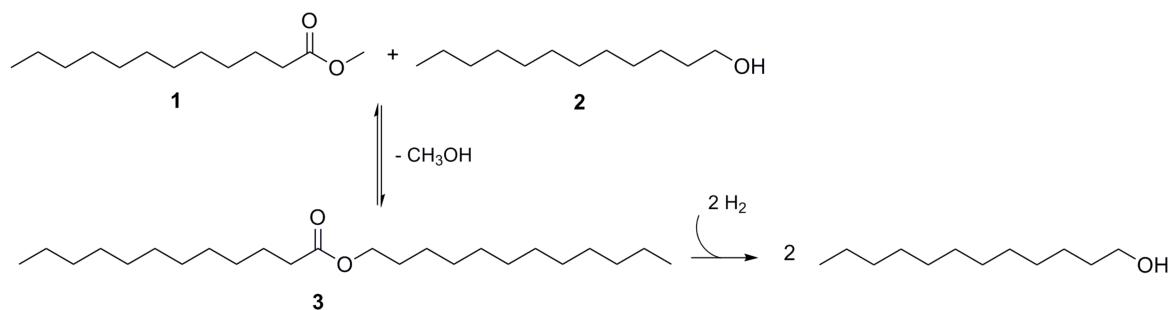


Schema 4.6: Postulierter Reaktionsverlauf der Hydrierung von Fettsäuremethylester zu Fettalkoholen im adsorbierten Zustand als einstufiger Prozess

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die Hydrierung von Fettsäuremethylester über einen zweistufigen Mechanismus angenommen, da Dodecanal als Nebenkomponente identifiziert werden konnte.

Wachsester

Parallel zur Hydrierung findet die Umesterung eines Fettsäuremethylesters (1) mit einem bereits gebildeten Fettalkohol (2) unter Austritt von Methanol zu langkettigen Wachsestern (3) statt (Schema 4.7).

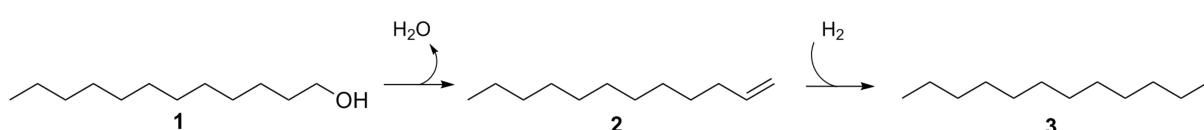


Schema 4.7: Bildung von Wachsestern über die Umesterung von Fettsäuremethylester (nach^[26])

Als Hauptnebenkomponente wird im vorliegenden Reaktionsnetzwerk ein Wachsester der Kettenlänge C24 erhalten. Diese Reaktion zählt zu den prozessrelevanten Reaktionen und erfolgt bereits ohne Katalysatorkontakt. Da Wachsester erneut zu zwei Fettalkoholmolekülen hydriert werden können, ist die Auswirkung auf den Ausbeuteverlust durch diese Nebenreaktion als geringfügig zu betrachten. Die langkettigen Ester werden durch die anschließende Destillation isoliert und über eine Rückführleitung in den Prozess wieder eingeführt.^[26]

Kohlenwasserstoffe

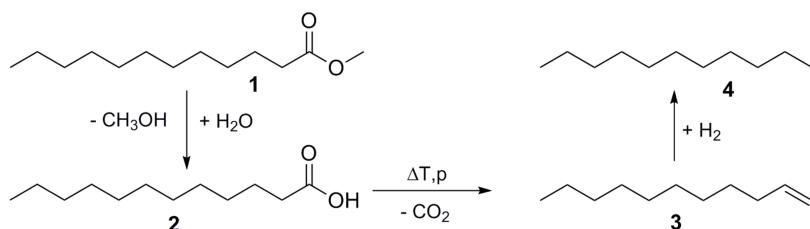
Eine weitere, bereits seit längerem bekannte Nebenreaktion ist die vollständige Hydrierung von Fettalkoholen bzw. sekundären Alkoholen zu gesättigten Kohlenwasserstoffen. Dabei führt eine Temperaturerhöhung, aufgrund der größeren Aktivierungsenergie dieser Reaktion im Vergleich zur Hydrierung von Fettsäuremethylester, zum Konzentrationsanstieg.^[34] Der detaillierte Reaktionsweg ist in Schema 4.8 aufgeführt. Die Dehydratisierung der Hydroxylgruppe eines Fettalkohols (1) resultiert in der Bildung eines Alkens (2), dessen Hydrierung zum entsprechenden Alkan (3) führt. Die Identifizierung von Dodecen und Pentacosan bestätigen diesen Verlauf der Folgereaktion.



Schema 4.8: Bildung von Kohlenwasserstoff über die Dehydratisierung von Alkohol

Die Kontrollversuche V1 und V2 haben gezeigt, dass die Ausbeute des Hydrierprodukts Undecanol (0,01 Gew-% für V1) im Vergleich zu Dodecanol (96,50 Gew-% für V1) zwar sehr gering ist, das Konzentrationsverhältnis zwischen Undecan (0,01 Gew% für V1) und Dodecan (0,17 Gew-% für V1) jedoch weitaus näher beieinander liegt. (Abbildung 8.6 im Anhang) Daher wird die Bildung ungeradkettiger Alkane über einen thermischen Zerfallsprozess vermutet (Schema 4.9). Durch die Esterhydrolyse eines Fettsäuremethylesters (1) bzw. Wachesters entstehen Fettsäuren (2), die unter den gegebenen Reaktionsbedingungen decarboxylieren und Alkene (3) mit einer verkürzten Alkylkette bilden. Die anschließende Hydrierung führt zu den entsprechenden gesättigten Verbindungen (4). Mithilfe der GCxGC-Analyse konnte in allen Technikumsversuchen der Versuchsreihe I die ungesättigte Nebenkomponente Undecen identifiziert werden.

Zwar wurden im Produktgemisch geradkettige Fettsäuren identifiziert, doch vermutlich stammen diese Verbindungen aus dem Feed und wurden während der Hydrierung nicht vollständig umgesetzt. Das für die Esterhydrolyse benötigte Wasser kann aus mehreren Quellen bezogen werden. Als Beispiel sei hier die zuvor erläuterte Dehydratisierung eines Fettalkohols zum Alken unter Abspaltung eines Wassermoleküls erwähnt.



Schema 4.9: Bildung ungeradkettiger Alkane über die Decarboxylierung von Fettsäuren

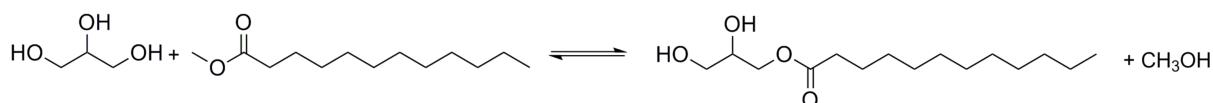
In den Versuchen V3 bis V8 wurden hohe Konzentrationen an weiteren ungeradkettigen Alkanen, wie beispielsweise Tridecan und Pentadecan, identifiziert. Diese stammen aus der Durchhydrierung von sekundären Alkoholen, deren Homologen hauptsächlich aus ungeraden Alkylkettenlängen bestehen.

Polyole Begleitstoffe (Monoglyceride und freies Glycerin)

Wie bereits in Kapitel 4.2.1 erläutert wurde, blockieren polyole Stoffe, wie beispielsweise Monoglyceride und freies Glycerin, aktive Zentren auf der Katalysatoroberfläche und senken die Reaktionsgeschwindigkeit, was wiederum Nebenreaktionen begünstigen kann. Als inhibierende Spezies wird für beide Begleitstoffe das Reaktionsprodukt 1,2-Propandiol vermutet. THAKUR *et al.* haben für diesen Reaktionsverlauf einen thermischen Zerfall unter Wasserabspaltung von Monoglyceriden und Glycerin zu Acetol und einer anschließenden

Hydrierung zu 1,2-Propandiol vorgeschlagen (Schema 4.2 in Kapitel 4.2.2).^[36] Darüber hinaus wurde ein identisches Desaktivierungspotential der beiden Begleitstoffe, bei einer ähnlichen Molarität bezüglich des glycerinen C3-Kohlenstoffgerüsts, beobachtet.

Die experimentellen Befunde der Versuchsreihe I haben allerdings gezeigt, dass bei ähnlicher Molarität ein weitaus geringerer desaktivierender Einfluss des freien Glycerins vorliegt. Unter Berücksichtigung eines identischen Nebenkomponentenspektrums innerhalb der Versuche V3 bis V8 wird daher eine teilweise Umesterung der Fettsäuremethylester mit Glycerin zu Monoglyceriden vermutet, die ebenfalls zu 1,2-Propandiol umgesetzt werden. (Schema 4.10). Hieraus wird, aufgrund des zusätzlichen Reaktionsschrittes während der Umesterung, auf eine bedeutend geringere Desaktivierungskraft des Glycerins geschlossen. Studien haben zudem gezeigt, dass die Glycerolyse von Fettsäuremethylester, bedingt durch sterische Effekte, hauptsächlich α -Monoglyceride ergibt und kaum β -Monoglyceride gebildet werden.^[114,115]



Schema 4.10: Glycerolyse von Fettsäuremethylester zur Bildung von Monoglyceriden

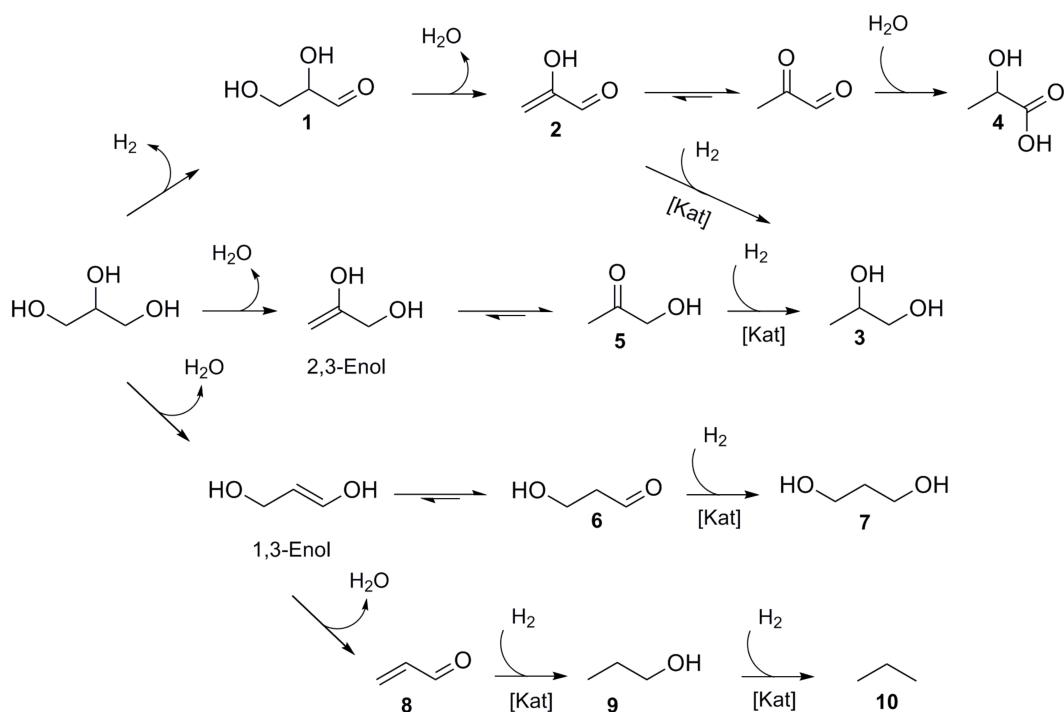
Die GCxGC-Analyse des Feeds V7/V8E ergab keine signifikant hohe Konzentration an Monolaurat, so dass die Umesterung vermutlich vor dem ersten Katalysatorkontakt bzw. während der Hydrierung erfolgt.

Darüber hinaus wurde in den Versuchen V7 und V8 (+ 1,5 Gew-% Glycerin) im Vergleich zu den Versuchen V3 bis V6 (+ 5 Gew-% Monoglyceride) ein erhöhter Anteil an freiem Glycerin im Produkt nachgewiesen, welches nicht zu 1,2-Propandiol umgesetzt wurde (Abbildung 4.35).

In der Literatur werden weitere Reaktionswege des Glycerins unter Hydrierbedingungen diskutiert, die im Folgenden dargestellt werden sollen. Das Reaktionsnetzwerk dieses Begleitstoffes umfasst eine Vielzahl an verschiedenen Verbindungen, deren Selektivitäten in Abhängigkeit von Reaktionsführung und funktionellem Katalysatorsystem variieren.

Um eine Übersicht über die einzelnen Reaktionswege des Glycerins zu erhalten, wird im Folgenden das Reaktionsnetzwerk von TEN DAM *et al.* in Schema 4.11 vorgestellt.^[116] Der erste Reaktionspfad leitet unter basischen Reaktionsbedingungen die Dehydrierung zum Glycerinaldehyd (1) ein. Durch die Eliminierung von Wasser entsteht das ungesättigte Aldehyd 2-Hydroxyacrolein (2), welches entweder an der metallischen Oberfläche des Hydriertkatalysators zu 1,2-Propandiol (3) reduziert wird oder durch eine erneute

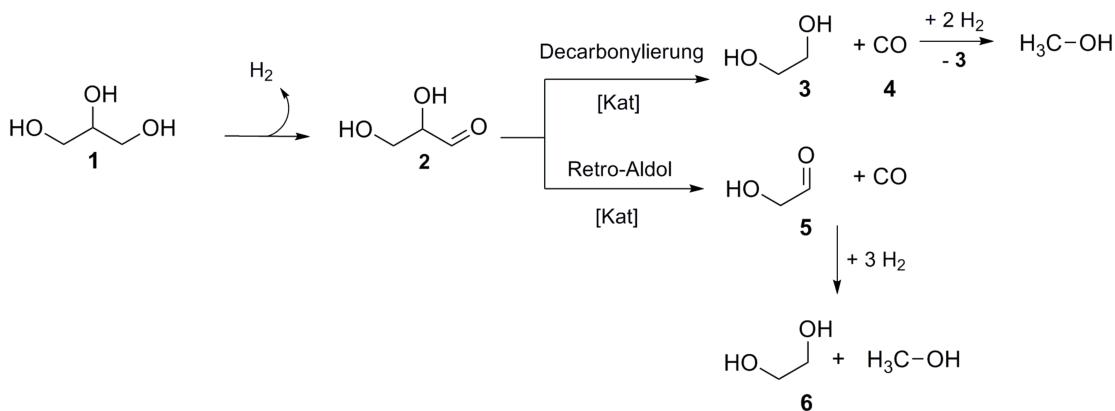
Dehydratisierung zu 2-Hydroxypropansäure (4) führt. Dieser Reaktionsverlauf wird unter den gegebenen Bedingungen jedoch nicht stattfinden, da Wasserstoff im Überschuss eingesetzt wird.



Schema 4.11: Reaktionsnetzwerk des Glycerins (nach^[116])

Unter sauren Bedingungen kann Glycerin einerseits durch Dehydratisierung einer primären Hydroxylgruppe zum intermediären Acetol (5) umgewandelt werden. Die anschließende Hydrierung führt ebenfalls zu 1,2-Propandiol. Die Bildung von 1,3-Propandiol (7) erfolgt über die Dehydratisierung der sekundären Hydroxylgruppe zum 3-Hydroxypropionaldehyd (6) und anschließender Hydrierung zum Zielprodukt. Die weitere Dehydratisierung der primären Hydroxylgruppe des 3-Hydroxypropionaldehyds führt zum intermediären Acrolein (8), welches zu *n*-Propanol (9) hydriert werden kann und unter bestimmten Reaktionsbedingungen abschließend Propan (10) bildet.

Die C1- und C2-Reaktionspartner zur Bildung von Diolen der Kettenlänge C4 bis C6 stammen vermutlich einerseits aus der Hydrierung von Fettsäuremethylester bzw. Fettsäureethylester und den daraus resultierenden kurzkettigen Alkoholen Methanol und Ethanol. Darüber hinaus haben MONTASSIER *et al.* unterschiedliche Mechanismen zur C-C-Bindungsspaltung des Glycerins formuliert (Schema 4.12).^[117,118] Die Dehydratisierung des Glycerins (1) führt zur Bildung von Glycerinaldehyd (2), welches anschließend entweder zu Ethylenglykol (3) und Kohlenstoffmonoxid (4) decarbonylieren kann oder über eine Retro-Aldolreaktion zu Acetaldehyd (5) und Kohlenstoffmonoxid gespalten wird. Die darauffolgende Hydrierung führt zu Ethylenglykol (6) und Methanol.

Schema 4.12: C-C-Bindungsspaltung des Glycerins nach MONTASSIER *et al.*

Ethylenglykol kann zwar durch die angewandte GCxGC-Methode identifiziert werden, doch beinhaltet das verwendete Silylierungsreagenz BSTFA/MSTFA diese Komponente als Verunreinigung. Der semiquantitative Vergleich einer GCxGC-Analyse des Silylierungsreagens mit den entsprechenden Fettalkoholproben zeigte jedoch keinen signifikanten Konzentrationsunterschied. Im Allgemeinen weisen kupferhaltige Katalysatoren allerdings keine oder nur schwache Selektivitäten hinsichtlich einer C-C-Bindungsspaltung auf.^[119,120]

Nachfolgend wird der Einfluss der polyolen Begleitstoffe im Feed auf die Bildung von Nebenkomponenten beschrieben.

Diole

Die GCxGC-Analyse der Diolverbindungen ergab ein Alkylkettenpektrum von C3 bis C32, wobei weitestgehend vicinale Diole identifiziert werden konnten. Als gemeinsame Eigenschaft weisen die Verbindungen hauptsächlich unverzweigte Strukturen auf. Die systematische Untersuchung von Begleitstoffen im Feed in Versuchsreihe I ergab, dass die Bildung der unterschiedlichen Verbindungsklassen in signifikant hohen Konzentration, erst durch die Zugabe von Monoglyceriden bzw. Glycerin erfolgt. Dies lässt den Schluss zu, dass diese Begleitstoffe sowohl aktive Katalysatorzentren blockieren und dadurch Nebenreaktionen selektiv katalysiert werden, als auch selbst als Reaktionspartner zur Bildung von Nebenkomponenten auftreten. Prinzipiell werden die identifizierten vicinalen Diole, mit Ausnahme von 1,2-Propandiol, durch eine C-C-Verknüpfungsreaktion gebildet. Ob diese Reaktionen jedoch im adsorbierten Zustand an der Oberfläche des Katalysators oder im Reaktionsmedium stattfinden, kann im Rahmen der vorliegenden Befunde nicht weiter ausgeführt werden.

Die Postulierung möglicher Reaktionsverläufe zur Bildung von Diolen ist als äußerst schwierig einzustufen, da die Hydrierung sowie die Parallel- und Folgereaktionen unter hohen Temperaturen und Wasserstoffdrücken verläuft und ein klassisches Reaktionsverhalten unter diesen Umständen nicht vorliegt. Die im Folgenden dargestellten Reaktionsverläufe stützen sich daher ausschließlich auf Beobachtungen und geben keinerlei Hinweise auf mechanistische Schritte. In den folgenden Abschnitten werden die jeweiligen Hauptkomponenten einer jeden Verbindungsklasse vorgestellt sowie Konzepte zur Bildung hinsichtlich potentieller Reaktionspartner überprüft.

Kurzkettige Diole (C3-C6)

Zur Gruppe der kurzkettigen Diole gehören Verbindungen der Alkylkettenlänge C3 bis C6, wobei 1,2-Propandiol die Hauptkomponente darstellt, gefolgt von unterschiedlichen Butan- und Hexandiolen (Abbildung 4.23 in Kapitel 4.2.2.2). Diole der Alkylkettenlänge C5 werden ausschließlich im Spurenbereich gebildet. Für die Bildung dieser Nebenkomponenten wird daher angenommen, dass 1,2-Propandiol stets als Ausgangskomponente mit weiteren C1- bis C3-Verbindungen zu längerkettigen Diolen umgesetzt wird. Diese Reaktionspartner stammen beispielsweise aus dem hohen Überschuss an Methanol im Reaktionsgemisch, welches erst nach Beendigung der Reaktion destillativ entfernt wird, sowie aus der thermischen Zerfallsreaktion der Monoglyceride. (Schema 4.2).

Mittelkettige Diole

1,2-Alkandiole (C13,C15,C17,C19)

Die Untersuchungsergebnisse der Versuchsreihe I haben gezeigt, dass ausschließlich ungeradkettige 1,2-Alkandiole gebildet werden, wobei 1,2-Tridecandiol (C13-Diol) die Hauptkomponente darstellt. Des Weiteren konnten in den Versuchen V5 und V6, die als Begleitstoff erhöhte Stoffmengen der Monoglyceride Monopalmitat (C16-MG) und Monostearat (C18-MG) aufweisen, zusätzlich 1,2-Heptadecandiol (C17-Diol) und 1,2-Nonadecandiol (19-Diol) in erhöhten Konzentrationen identifiziert werden. Die Befunde deuten daher bezüglich der Hauptkomponente 1,2-Tridecandiol auf eine Reaktion von C12- und C1-Verbindungen als Ausgangskomponenten hin. Hierbei wird die Problematik bei der Bestimmung von Reaktionsverläufen deutlich, die zur Bildung von unverzweigten Diolen führen. Die Auswertung ergab, dass sowohl die C12- als auch die C1-Ausgangskomponenten ausschließlich als Monohydroxylverbindung vorliegen, sodass beispielsweise

eine C-C-Verknüpfungsreaktion zwischen einem Diol und einem Alkohol unter Wasserabspaltung nicht stattfinden könnte.

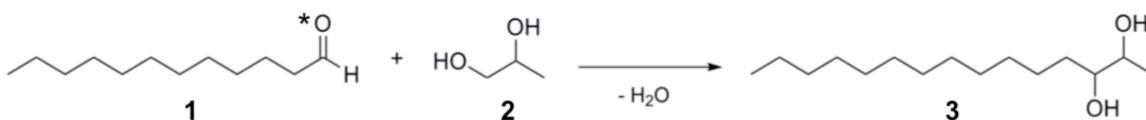


Schema 4.13: Vorgeschlagene Reaktionspartner zur Bildung von 1,2-Tridecandiol

In Anbetracht des reaktiveren Intermediates während der zweistufigen Hydrierreaktion wird daher unter den gegebenen Reaktionsbedingungen von einer Reaktion zwischen Dodecanal (1) und Methanol (2) zur Bildung von 1,2-Tridecandiol (3) ausgegangen. Der stark vereinfachte Reaktionsverlauf ist in Schema 4.13 dargestellt.

2,3-Alkandiole (*homologe Reihe von C14 bis C20*)

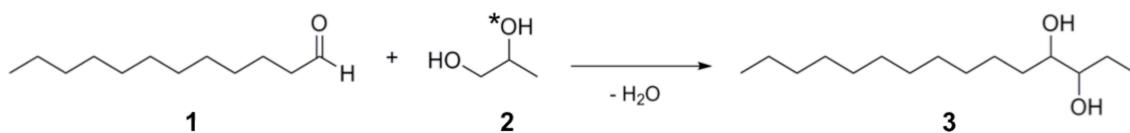
Als Hauptkomponente konnte für diese Gruppe die Verbindung 2,3-Pentadecandiol (C15-Diol) identifiziert werden, was auf einen C12 + C3-Mechanismus hinweist. Die Konzentrationsverhältnisse der weiteren Homologen würden nach dem vorausgegangen Konzept die Nebenkomponente 2,3-Heptdecandiol (C14 + C3) als nächste hochkonzentrierte Verbindung vermuten lassen, doch wird diese nur im Spurenbereich gebildet. Interessanterweise sind hier die Homologen 2,3-Tetradecandiol, gefolgt von 2,3-Hexadecandiol zu nennen. Aufgrund des hohen Anteils an C1-, C3- und C13-Verbindungen wird für diese beiden Verbindungen ein C13+C1- bzw. C13+C3-Mechanismus, ausgehend von 1,2-Tridecandiol, vorgeschlagen. Auch die Versuche V5 und V6 deuten auf einen solchen Reaktionsverlauf hin, da die homologe Reihe zusätzlich die Verbindungen C18 (C17 + C1) und C20 (C17 + C3) aufweist. Für den Reaktionsverlauf sind unterschiedliche Mechanismen möglich, jedoch wird hier exemplarisch für die Bildung der Hauptkomponente 2,3-Pentadecandiol (3) von einer Kondensationsreaktion zwischen dem reaktiven Hydrierintermediat Dodecanal (1) und 1,2-Propandiol (2) unter Abspaltung eines Wassermoleküls an der C12-Komponente ausgegangen.



Schema 4.14: Vorgeschlagene Reaktionspartner zur Bildung von 2,3-Pentadecandiol; *C-C-Bindungsreaktion unter Abspaltung von Wasser an der Carbonylgruppe

3,4-Alkandiole (C15, C16, C17, C19, C21)

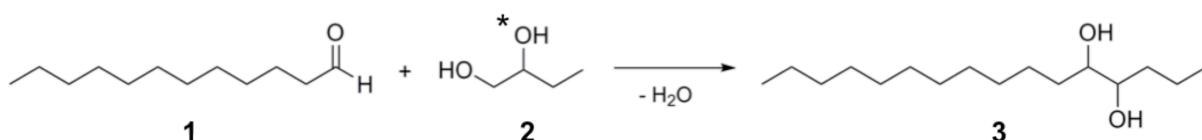
In dieser Gruppe wurde 3,4-Pentadecandiol (3) als Hauptkomponente identifiziert. Die Bildung dieser Nebenkomponente deutet ebenfalls auf einen C12 + C3-Mechanismus hin. Auch innerhalb der Versuche V5 und V6 (+ 5 Gew-% C16-MG/ C18-MG) werden insbesondere die Nebenkomponenten 3,4-Nonadecandiol (C16 + C3) und 3,4-Heneicosandiol (C18 + C3) verstrkzt gebildet. Im Gegensatz zur Bildung von 2,3-Alkandiolen wird hier während der Umsetzung eine Wasserabspaltung an der mittleren Hydroxylgruppe des 1,2-Propandiols vermutet.



Schema 4.15: Vorgeschlagene Reaktionspartner zur Bildung von 3,4-Pentadecandiol; *C-C-Bindungsreaktion unter Abspaltung von Wasser an der Hydroxylgruppe

4,5-Alkandiole (homologe Reihe von C16 bis C18)

Die Verbindungsklasse der 4,5-Alkandiole wird lediglich ab einer Kettenlänge von C16 nachgewiesen. Als Reaktionspartner zur Bildung der Hauptkomponente 4,5-Hexadecandiol (3) wird ein C12 + C4-Mechanismus vorgeschlagen, wobei ausschließlich 1,2-Butandiol (2) in Anbetracht der Diolfunktion als Ausgangskomponente für diesen Reaktionsverlauf geeignet ist. Auch hier wird eine Dehydratisierung der sekundären Hydroxylgruppe an der kurzkettigen Verbindung vermutet.

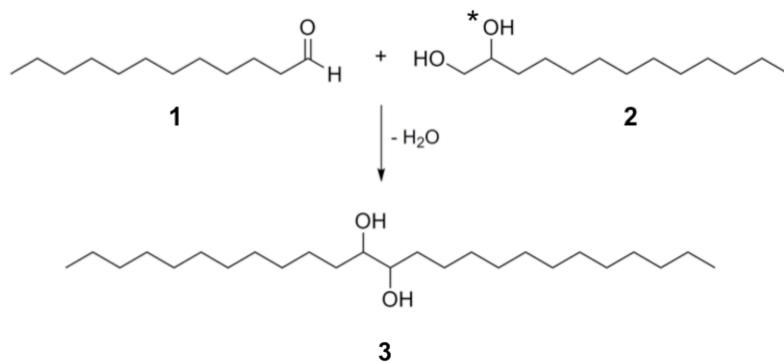


Schema 4.16: Vorgeschlagene Reaktionspartner zur Bildung von 4,5-Hexadecandiol, *C-C-Bindungsreaktion unter Abspaltung von Wasser an der Hydroxylgruppe

Langketige Diole (homologe Reihe von C23 bis C32)

Die Bildung der Hauptkomponente 12,13-Pentacosandiol (3) deutet auf einen C12 + C13-Mechanismus hin (Schema 4.17). Besonders interessant ist die geringe Konzentration des Homologen 12,13-Tetracosandiol im Vergleich zur Hauptkomponente (Abbildung 4.25 in Kapitel 4.2.2.2). Es zeigt sich auch hier, dass im Vorfeld eine reaktive C13-Komponente

gebildet werden muss, um im Anschluss die Reaktion zur Bildung von langkettigen Diolen einzugehen.



Schema 4.17: Vorgeschlagene Reaktionspartner zur Bildung von 12,13-Pentacosadiol, *C-C-Bindungsreaktion unter Abspaltung von Wasser an der Hydroxylgruppe

α,ω -Diole

In allen Hydrierversuchen konnten α,ω -Diole in ähnlich hoher Konzentration nachgewiesen werden. Diese Verbindungsklasse zählt daher, neben Wachsestern und Kohlenwasserstoffen, zu den intrinsischen Nebenkomponenten, die aufgrund der allgemeinen Prozessführung gebildet werden. Eine Besonderheit ergibt sich bei dem Verteilungsmuster innerhalb der Gruppe. Die endständigen α,ω -Diole konnten in einer homologen Reihe von C7 bis C12 nachgewiesen werden, innerhalb dieser Substanzgruppe der Homologe α,ω -Nonandiol (1) die höchste Konzentration aufweist. Die α,ω -Diole wurden jedoch nur für Alkylketten der Länge C8, C10 und C12 identifiziert, wobei die Isomeren der C10-Diole (2-4) die Hauptkomponenten darstellen.

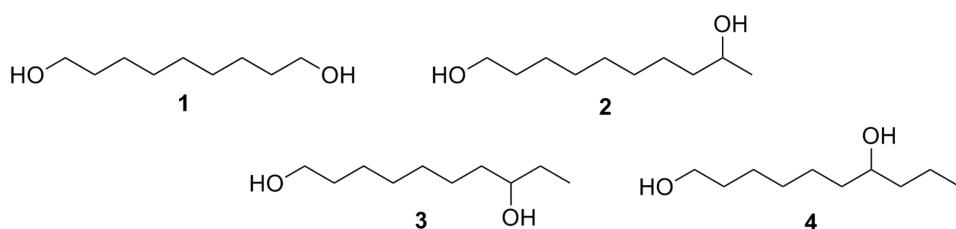


Abbildung 4.70: Strukturformeln einiger identifizierter α,ω -Diole

Für diese Verbindungsklasse konnten in keiner Versuchsreihe Hinweise gefunden werden, die auf eine Systematik bezüglich der Bildung schließen lassen.

Bildung von Monohydroxylverbindungen

Sekundäre Alkohole

Die GCxGC-Analyse der sekundären Alkohole mit einer Hydroxylgruppe in Position 2 bis 5 ergab für die Hydrierversuche V3 bis V8 einen hohen Anteil dieser Verbindungsklasse am gesamten Nebenkomponentenspektrum. Für die Bildung wird eine hydrolytische Hydrierung bzw. Hydrogenolyse der zuvor dargestellten vicinalen Diole vorgeschlagen (Schema 4.18).

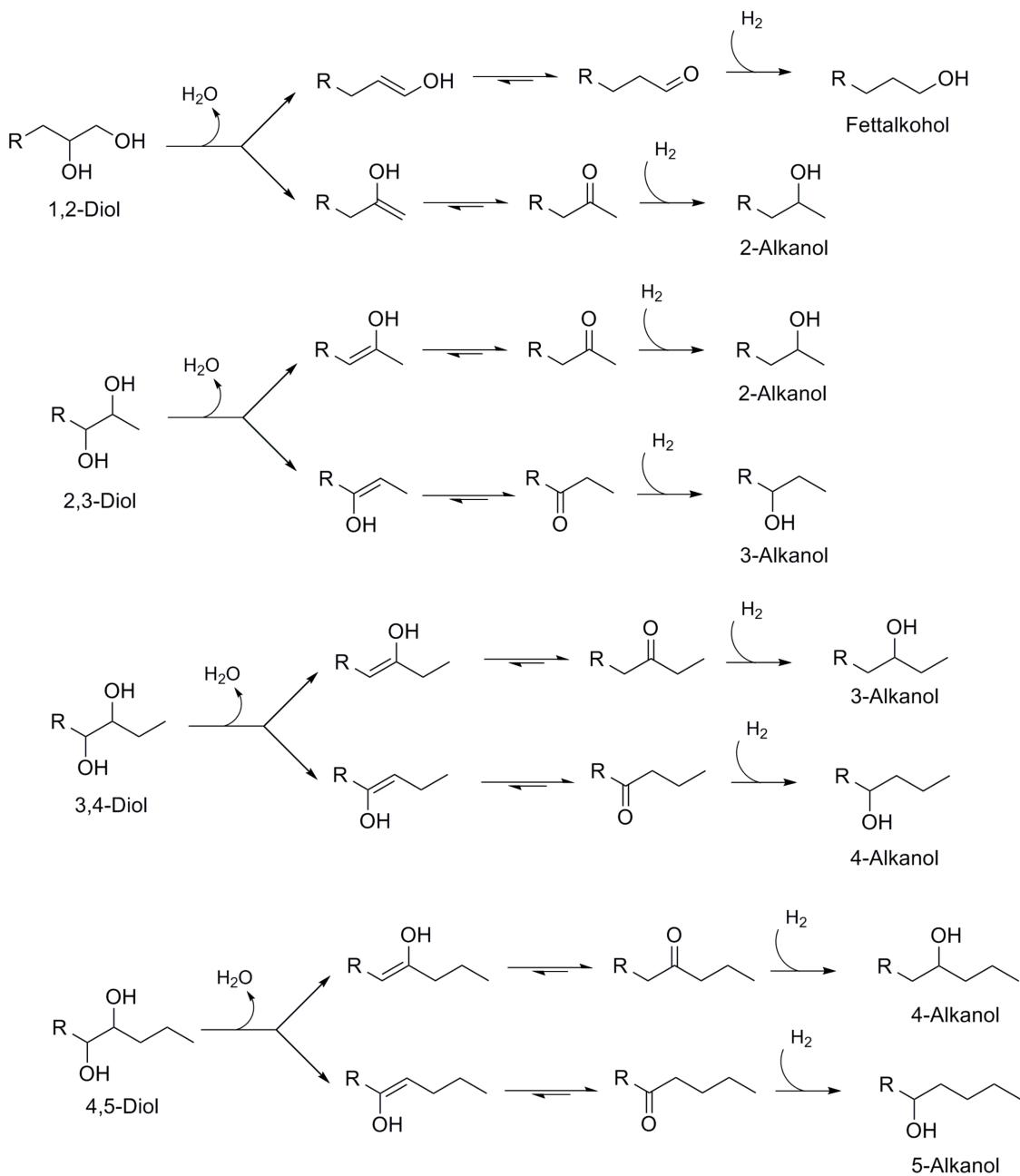
Hierbei erfolgt im ersten Schritt die Dehydratisierung einer Hydroxylgruppe zum Enol. Zur Stabilisierung wird das Enol in die tautomere Keto-Form umgewandelt. Die anschließende Hydrierung der Carbonylfunktion führt zum sekundären Alkohol.

Für vicinale 1,2-Alkandiole (Hauptkomponente: 1,2-Tridecandiol) führt die Hydrogenolyse zu endständigen Fettalkoholen sowie 2-Alkanolen. Obwohl die Bildung des stabileren Ketons bevorzugt stattfinden sollte, wird ebenfalls eine hohe Konzentration an zusätzlich gebildetem *n*-Tridecanol gefunden. Eine detaillierte Diskussion erfolgt im Abschnitt „Aktiviertes Tridecanol/Tridecanal“.

Zu den wichtigsten Vertretern dieser Gruppe zählen 2- und 3-Pentadecanol sowie 4- und 5-Hexadecanol. Die korrespondierenden Alkandiole 2,3-Pentadecandiol und 4,5-Hexadecandiol gehören innerhalb ihrer Subgruppe zu den Hauptkomponenten. Die identifizierten Ketone 2-Pentadecanon und 3-Pentadecanon weisen ebenfalls auf diesen Reaktionsverlauf hin.

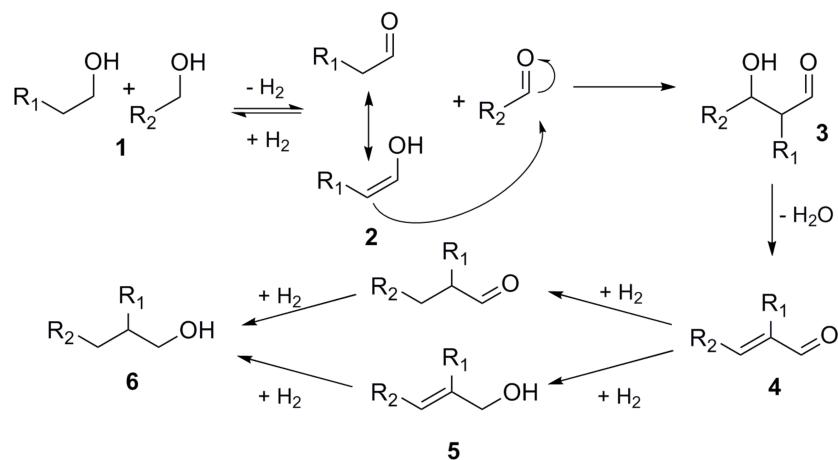
Eine weitere Begründung für diesen Reaktionsweg lässt sich durch das nicht vorhandene 3-Tridecanol finden. Als einzige Diolkomponente mit einer C13-Alkylkettenlänge konnte 1,2-Tridecandiol identifiziert werden, welches ausschließlich *n*-Tridecanol und 2-Tridecanol nach dem oben beschriebenen Reaktionsverlauf bilden kann. Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass ebenfalls nur 2-Tridecanon detektiert wurde.

Das Reaktionsnetzwerk umfasst ebenfalls langkettige, mittelständige *iso*-Fettalkohole ab einer Alkylkettenlänge von C23. Aufgrund der Korrelation zwischen langkettigen, mittelständigen vicinalen Diolen und den korrespondierenden *iso*-Fettalkoholen wird die Hydrogenolyse auch für die langkettigen Nebenkomponenten aus dieser Substanzgruppe vermutet.

Schema 4.18 Bildung sekundärer Alkohole über die Hydrogenolyse vicinaler Diole (nach^[116])

Guerbetalkohole

Als Guerbetalkohole werden α -alkylverzweigte primäre Alkohole bezeichnet, die u.a. durch eine Selbstkondensation von zwei primären, linearen Alkoholen erhalten werden. Der Reaktionsverlauf der Guerbetreaktion lässt sich in mehrere Schritte unterteilen (Schema 4.19).

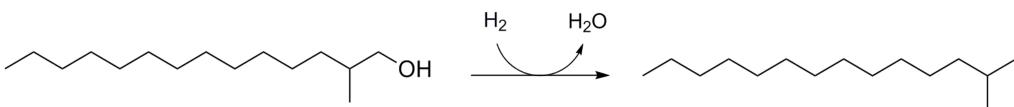


Schema 4.19: Allgemeines Schema der Guerbetreaktion ausgehend von zwei primären Alkoholen

Unter basischen Reaktionsbedingungen erfolgt im ersten Reaktionsschritt die oxidative Dehydrierung der primären Alkohole (1) zu den korrespondierenden Aldehyden, die mit ihrer Enol-Form im Gleichgewicht stehen (2). Durch die anschließende Aldoladdition zum β -Hydroxyaldehyd (3) wird eine neue C-C-Bindung geknüpft. Im Folgenden wird durch eine Dehydratisierung das intermediäre α,β -ungesättigte Aldehyd (4) gebildet, welches unter Hydrierbedingungen (5) zum gesättigten α -alkylverzweigten Alkohol (6) reduziert wird. Für das vorliegende Reaktionsnetzwerk wird unter den gegebenen Reaktionsbedingungen vermutet, dass in der ersten Stufe keine Oxidation eines Fettalkohols stattfindet, sondern die Guerbetreaktion ausgehend von der ersten Hydrierzwischenstufe (Aldehyd) eingeleitet wird.

Anhand der experimentellen Ergebnisse aus Versuchsreihe I konnten Methylguerbetalkohole der Kettenlängen C14 (C13 + C1) bis C17 (C16 + C1) identifiziert werden, wobei 2-Methyl-1-Tridecanol die Hauptkomponente darstellt (Abbildung 4.21). Dies lässt den Schluss zu, dass insbesondere das aktivierte Tridecanol bzw. Tridecanal, das aus der Hydrierung des 1,2-Tridecandiols stammt, diese C-C-Verknüpfungsreaktion eingeleitet. Der Methylguerbetalkohol der Kettenlänge C13 (C12 + C1) konnte aufgrund einer möglichen Überlagerung durch das Hauptprodukt Dodecanol nicht identifiziert werden.

Darüber hinaus konnten langkettige Guerbetalkohole ab einer Kettenlänge von C25 bis C29 identifiziert werden. Auch hier wird eine Präferenz der ungeradkettigen Verbindungen deutlich (Abbildung 4.22). Obwohl eine hohe Konzentration des Guerbetalkohols der Kettenlänge C24 (C12 + C12) erwartet wird, ist dieser Homologe im Reaktionsnetzwerk nicht vertreten. Es zeigt sich auch hier, dass die Bildung der Hauptkomponente 2-Decyl-1-Pentadecanol durch die Reaktion eines aktivierten Tridecanols bzw. Tridecanals eingeleitet wird.



Schema 4.20: Bildung von *iso*-Alkanen über die Hydrierung von Guerbetalkoholen

In den Hydrierversuchen mit polyolen Verbindungen als Begleitstoffe wurden *iso*-Alkane der Alkylkettenlängen C14 und C15 sowie C25 entdeckt. Diese stammen aus der Hydrierung α -methylverzweigter Fettalkohole sowie langkettiger Guerbetalkohole (Schema 4.20).

Aktiviertes Tridecanol/Tridecanal

Die vorausgegangen Konzepte zur Bildung von Di- und Monohydroxylverbindungen haben gezeigt, dass eine sehr reaktive C13-Verbindung als Schlüsselkomponente ins Reaktionsnetzwerk eingreift. Insbesondere bei langkettigen Diolen (Bsp.: 12,13-Pentacosandiol; C12+C13-Komponenten) und Guerbetalkoholen (Bsp.: 2-Decyl-1-Pentadecanol, C12+C13-Komponenten) ist diese Nebenkomponente häufig als Ausgangssubstanz vorzufinden. Alternativ könnten diese langkettigen Verbindungen mit einer ungeraden Alkylkettenlänge über eine trimolekulare Reaktion (Bsp.: C12 + C12 + C1-Komponenten) gebildet werden. Die Wahrscheinlichkeit, dass drei Moleküle zur gleichen Zeit miteinander reagieren ist jedoch sehr gering und wird daher für das vorliegende Reaktionsnetzwerk nicht angenommen.

Zur Bildung der aktiven C13-Komponente sind mehrere Reaktionsverläufe vorstellbar. Einerseits kann die in Schema 4.18 erläuterte Hydrogenolyse von 1,2-Tridecandiol zur Bildung von *n*-Tridecanol über Tridecanal als Zwischenstufe führen, wobei das Aldehyd im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht nachgewiesen werden konnte.

Das Reaktionsprodukt *n*-Tridecanol ist in der folgenden Abbildung 4.71 für die Versuche V1 und V3 vergleichend dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Konzentration dieser Nebenkomponente in V3 im Vergleich zum Kontrollversuch V1 signifikant angestiegen ist. Zwar ist Tridecansäuremethylester (C13-FSME) in beiden Feeds als Nebenkomponente vertreten, doch ergab die GCxGC-Analyse, dass sich die Konzentrationen von C13-FSME vor der Hydrierung ähneln und nach der Hydrierung in den Versuchen V1 und V3 kein Rückstand dieser Komponente nachgewiesen werden konnte. Hieraus lässt sich schließen, dass *n*-Tridecanol über einen weiteren Reaktionsweg gebildet werden muss.

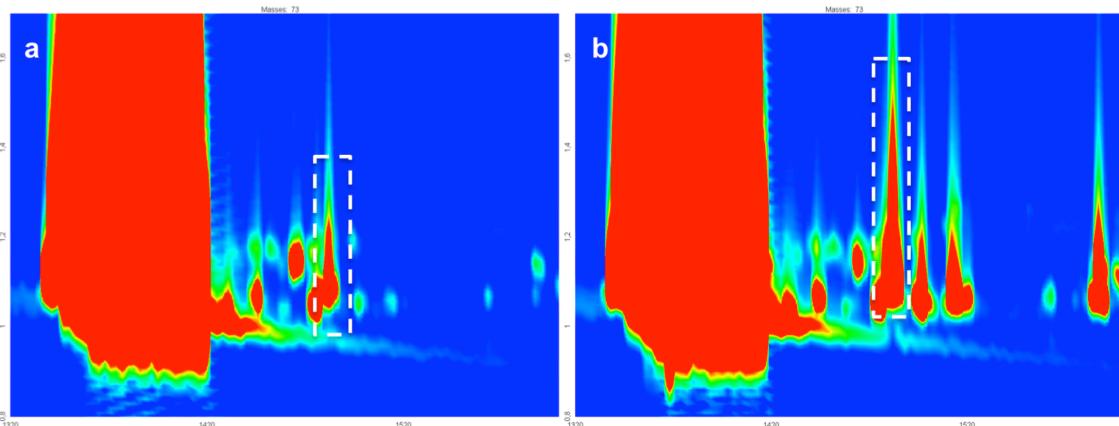
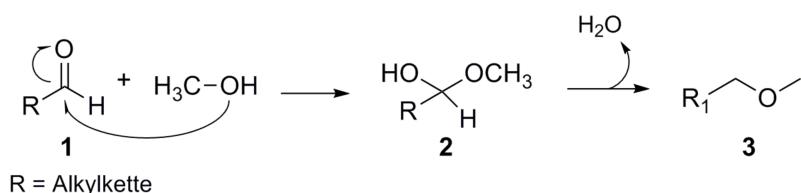


Abbildung 4.71: Vergleichende GCxGC-Analyse der Nebenkomponentenkonzentration von *n*-Tridecanol in Versuch V1 (a) und V3 (b)

Als alternativer Reaktionsverlauf ist unter den gegebenen Reaktionsbedingungen die Bildung einer C13-Komponente über eine Hydroformylierung vorstellbar. Bei der bereits in Kapitel 2.2 erläuterten Reaktion handelt es sich um eine C-C-Verknüpfungsreaktion zur Bildung von Aldehyden ausgehend von endständigen Alkenen und Synthesegas (CO/H_2). Das endständige Alken als Ausgangskomponente ist aufgrund der Durchhydrierung von Fettalkoholen zu Alkanen (Schema 4.8) im Reaktionsnetzwerk vertreten. Kohlenstoffmonoxid konnte zwar in der vorliegenden Arbeit nicht identifiziert werden, doch ist aus früheren Studien bekannt, dass diese Komponente im Kreisgas innerhalb der großtechnischen Prozessanlage nachgewiesen werden konnte. Die anschließende Hydrierung von Tridecanal führt zu *n*-Tridecanol.

Ether

In Versuchsreihe I konnten einzelne Vertreter der symmetrischen (Didodecylether) und asymmetrischen (Methyldodecylether) Ether identifiziert werden. Basierend auf dem von THAKUR *et al.* postulierten Mechanismus zur Bildung von Methylalkylethern wird in der vorliegenden Arbeit als Ausgangsstoff, anstatt des vorgeschlagenen Fettsäuremethylesters, ein Aldehyd in seiner Funktion als Hydrierzwischenstufe des Fettalkohols vermutet (Schema 4.21).



Schema 4.21: Bildung asymmetrischer Ether über Halbacetale

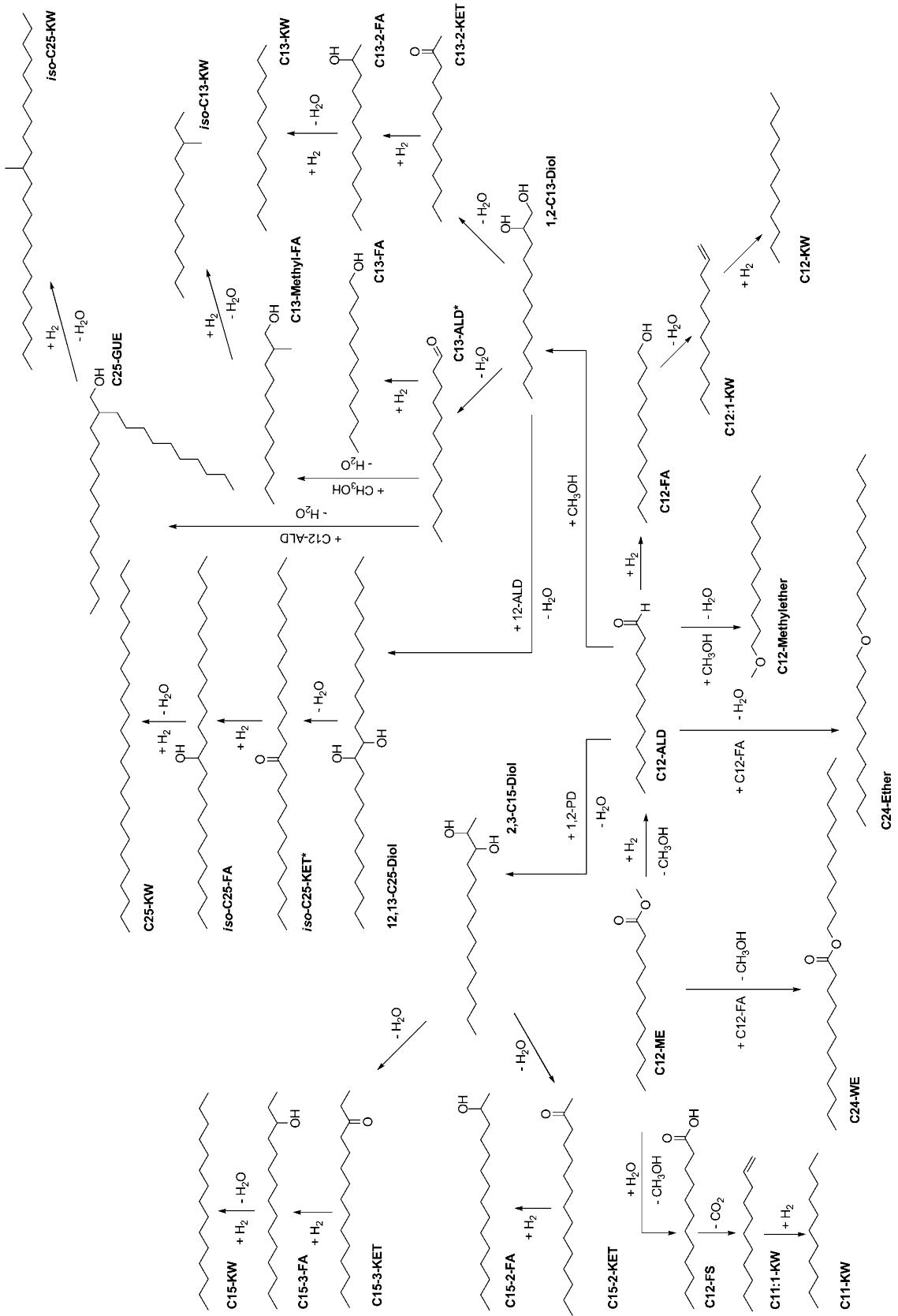
Im ersten Schritt erfolgt die heterogen katalysierte Acetalisierung eines Aldehyds (1) über den nukleophilen Angriff von Methanol zur Bildung eines Dodecylmethylhalbacetals (2). Anschließend erfolgt die Dehydratisierung zum asymmetrischen Dodecylmethylether (3). Der symmetrische Didodecylether wird durch den nucleophilen Angriff von Dodecanol an Dodecanal erhalten.

Zusammenfassung

Die vorgestellten Reaktionsverläufe sind mit dem Ziel verknüpft, ein grundlegendes Verständnis bezüglich der Nebenkomponentenbildung aufzubauen, um die Ursachen für den Verlust an Reaktionsausbeute im Hinblick auf die Begleitstoffe im Feed schneller identifizieren zu können.

Die Analyse der Nebenkomponenten ergab jedoch eine hohe Komplexität, sodass eindeutige Reaktionsverläufe teilweise nicht aufgestellt werden konnten. Es konnte jedoch herausgestellt werden, dass einige Verbindungen, wie beispielsweise Methanol, 1,2-Propandiol und Tridecanol bzw. Tridecanal als Schlüsselkomponenten auftreten und ein Großteil der Nebenreaktionen erst durch den Eintrag an polyolen Begleitstoffen im Feed ermöglicht werden.

Im folgenden Schema 4.22 ist das gesamte Reaktionsnetzwerk, teilweise stark vereinfacht, abgebildet.



Schema 4.22: Reaktionsnetzwerk

5 Ausblick

Für eine weiterführende Optimierung der GCxGC-(TOF)MS-Methode zur Identifizierung von Nebenkomponenten sollte hinsichtlich einer Reduzierung der benötigten Analysenzeit (65 min pro Messung) die zweidimensionale Trennung mithilfe der sogenannten Reversed-Phase-Säulenkombination als methodische Alternative erprobt werden. Die Trennung einer komplexen Probe innerhalb einer kürzeren Messzeit könnte durch eine lange Trennsäule mit einer polaren stationären Phase in der ersten Dimension und einer kurzen Trennsäule mit einer unpolaren stationären Phase in der zweiten Dimension realisiert werden. Im Hinblick auf eine Anwendung in Routinekontrollaboren sollte das neu entwickelte Verfahren zur Quantifizierung von Leitsubstanzen mittels externer Kalibrierung in nachfolgenden Arbeiten schrittweise validiert werden. Der wichtigste Ansatzpunkt ist hierbei die Erarbeitung einer matrixbasierten Kalibrierlösung, um Fehlerquellen zwischen Proben- und Kalibrierlösungen zu minimieren. Auch weitere Untersuchungen bezüglich der Wahl eines internen Standards sollten weiterhin fortgeführt werden, um eine höhere Genauigkeit zu gewährleisten. Aufgrund der unterschiedlichen Anzahl an Homologen innerhalb der einzelnen Verbindungsklassen könnte zudem eine prozentuale Gewichtung der einzelnen Leitsubstanzen erfolgen, um ein allgemeingültigeres Bild der Quantifizierungsergebnisse zu erhalten.

Zur Optimierung des Prozesses bezüglich energie- und ressourcenschonender Verfahrensschritte sollten in nachfolgenden Untersuchungen die im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnisse in ein technisches Konzept umgesetzt werden. Dazu sollte im ersten Schritt eine Kalkulation aufgestellt werden, um die Kosten zur Aufarbeitung des Feeds hinsichtlich der Entfernung polyoler Begleitstoffe im Gegensatz zur Produktaufarbeitung zu berechnen.

In Anbetracht einer Produktaufarbeitung könnten weitere Schritte zur Reduzierung des Nebenkomponentenanteils eingeleitet werden. Zur Bestimmung eines individuellen Maximalwertes der einzelnen Begleitstoffe im Feed könnten weitere Hydrierversuche im Technikumsmaßstab durchgeführt werden. Hierbei würde die Zugabe unterschiedlicher

prozentualer Gewichtsanteile an Begleitstoffen in Korrelation mit den entsprechenden Ausbeuteverlusten gesetzt werden. Darüber hinaus wurde die Temperaturabhängigkeit bezüglich der Bildung von Nebenkomponenten in Versuchsreihe I in einem relativ schmalen Temperaturfenster untersucht. Für eine kritischere Betrachtung der Temperatureinflüsse sollte in weiterführenden Untersuchungen ein größerer Temperaturbereich für die Hydrierung gewählt werden. Weiterhin sollten aufbauend auf den experimentellen Befunden der Versuchsreihe I weitere Begleitstoffe hinsichtlich ihres Einflusses auf das Reaktionsnetzwerk untersucht werden. Insbesondere die Hydrierung von Fettsäuremethylester mit einem erhöhten Anteil der Begleitstoffe 1,2-Propandiol bzw. 1,3-Propandiol könnten wertvolle Erkenntnisse bezüglich des mechanistischen Vorganges liefern.

Bevor eine endgültige Aussage zur Leistungsfähigkeit des neuen Katalysatorsystems getroffen werden kann, sollte in Anlehnung an Versuchsreihe I eine systematische Untersuchung einzelner Begleitstoffe hinsichtlich ihres Verhaltens während der Hydrierung erfolgen. Zudem haben die Ergebnisse in Versuchsreihe III gezeigt, dass ein selektiveres Verhalten des Katalysators bei niedrigen Reaktionstemperaturen auftritt. In nachfolgenden Arbeiten sollte daher die Katalysatorleistungsfähigkeit bei einer Starttemperatur unterhalb von 195 °C näher untersucht werden.

6 Zusammenfassung

Der Forschungsschwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt auf der analytischen Untersuchung der heterogen katalysierten Hydrierung von Fettsäuremethylester zu Fettalkoholen. Mit der Zielsetzung, eine Prozessoptimierung hinsichtlich einer höheren Ausbeute durchzuführen, wurde die Nebenkomponentenbildung bei der Hydrierung systematisch untersucht.

Mithilfe eines leistungsfähigen GCxGC-(TOF)MS-Systems ist es gelungen, eine sichere Methode zur Identifizierung von Nebenkomponenten sowohl im Feed als auch im Produkt zu etablieren und unabhängig vom Feedstrom einzusetzen. Anhand der systematischen Untersuchung einzelner Geräteparameter konnte die Methode optimiert und erfolgreich in den aktuellen Probenkontext implementiert werden.

Die optimierte GCxGC-(TOF)MS-Methode wurde zur Spurenanalytik von Nebenkomponenten in vier Versuchsreihen angewandt. Zu Beginn wurde in den Versuchsreihen I und II das Potential unterschiedlicher Begleitstoffe im Feed zur Nebenkomponentenbildung untersucht. Aufbauend auf diesen Ergebnissen sollte in den darauffolgenden Versuchsreihen III und IV ein Vergleich zwischen dem bereits etablierten sowie einem neuen Katalysator angestrebt werden.

In **Versuchsreihe I** wurde der Einfluss unterschiedlicher Begleitstoffe auf die Bildung von Nebenkomponenten bei der Hydrierung von Dodecansäuremethylester näher betrachtet. Besonders die polyolen Begleitstoffe (C12-MG, C18-MG und Glycerin) zeigten dabei einen signifikanten Umsatzverlust, wobei Glycerin im Vergleich zu den Monoglyceriden weitaus weniger Nebenkomponenten bildet. Die weiteren Begleitstoffe Ethanol, Phenol und Methanol aus **Versuchsreihe II** sowie ein Anstieg der Reaktionstemperatur um 5 °C zeigten hingegen keinen signifikanten Einfluss auf die Bildung von Nebenkomponenten.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Erarbeitung einer GCxGC-(TOF)MS-Methode zur **Quantifizierung** von Nebenkomponenten. Es wurden Leitsubstanzen aus bestimmten Substanzklassen gewählt, die innerhalb von Versuchsreihe I besonders starken

Konzentrationsschwankungen ausgesetzt waren. Es konnte erfolgreich eine zweidimensionale Methode entwickelt werden, die semiquantitative Aussagen zur Bildung von Leitsubstanzen erlaubt und im Hinblick auf einen Einsatz im Routinekontrolllabor angewandt werden kann.

Ein weiterer Lösungsansatz zur Prozessoptimierung wurde in **Versuchsreihe III** durch den Einsatz eines neuen Katalysatorsystems verfolgt. Insgesamt stellt der neue Katalysator im direkten Vergleich zum alten Katalysator ein leistungsfähigeres System dar, welches die spezifischen Bedingungen im Feed besser toleriert und durch seine Anwendung der zusätzliche kostenintensive Schritt der Feed- bzw. Produktaufarbeitung zur Eliminierung der Begleitstoffe bzw. Nebenkomponenten vermieden werden kann.

In dieser Versuchsreihe wurde ebenfalls eine quantitative Analyse zur Bestimmung der Leitsubstanzkonzentration durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass der Gesamtgehalt der Leitsubstanzen bei Verwendung des neuen Katalysatorsystems, mit Ausnahme von 1,2-Propandiol, im Vergleich zum alten System um ca. 73 % gesunken ist, hingegen die Leitsubstanz 1,2-Propandiol einen starken Konzentrationsanstieg erfährt. Dies lässt die Vermutung zu, dass die Ausbildung einer adsorptiven Bindung zwischen Katalysatorgift und aktivem Katalysatorzentrum bei dem neuen Katalysatorsystem weitaus schwächer vorliegt und infolgedessen das Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten weniger stark beeinflusst wird. Infolgedessen werden einzelne Folgereaktionen zur Bildung bestimmter Nebenkomponenten ausgeblendet.

Anschließend erfolgte in **Versuchsreihe IV** die Untersuchung des Scale-up-Verhaltens für das neue Katalysatorsystem im Produktionsmaßstab. Anhand der GCxGC-Analysen konnte gezeigt werden, dass die Maßstabsvergrößerung zu keiner Veränderung innerhalb des Reaktionsnetzwerkes führt.

Basierend auf diesen Ergebnissen konnte ein Reaktionsnetzwerk aus Folge- und Parallelreaktionen ausgearbeitet werden, welches zur Erweiterung des chemischen Verständnisses im Bezug auf den großtechnischen Prozess beiträgt. Die Ermittlung sowie die Beschreibung der Reaktionsverläufe sind aufgrund der Komplexität, trotz der vollständig aufgeklärten Strukturen, jedoch als schwierig einzustufen.

7 Experimenteller Teil

7.1 Probenvorbereitung

7.1.1 Identifizierung von Nebenkomponenten

In einem dicht verschließbaren Probengefäß werden ca. 25 mg der Probe mit 1000 µl Silylierungsreagenz und 100 µl Pyridin versetzt. Das Silylierungsreagenz besteht aus *N,O*-Bis-(trimethylsilyl)-trifluoroacetamid, (BSTFA) und *N*-Methyl-*N*-(trimethylsilyl)-trifluoroacetamid (MSTFA) in einem Volumenverhältnis von 5:1. Nach gründlicher Durchmischung mittels eines Vortex-Schüttlers wird die Reaktionslösung für 1 h bei 80 °C im Trockenschrank derivatisiert. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur (RT) abgekühlt ist, wird ein Aliquot in ein GC-Vial überführt. Die Messung der Proben erfolgt anhand der in Tabelle 4.5 in Kapitel 4.1 bereits erläuterten Methode.

7.1.2 Quantifizierung von Nebenkomponenten

Umsatz

Als Umsatz wird das Verhältnis der umgesetzten Menge eines Rohstoffs i zur vorhandenen Menge des Rohstoffs i zu Beginn der Reaktion bezeichnet.^[121]

$$X_i = \frac{n_{i0} - n_i}{n_{i0}} ; 0 \leq X_i \leq 100 \% \quad (7.1)$$

X_i = Umsatz bezüglich des Rohstoffs i

n_{i0} = Menge des Rohstoffs i zu Beginn der Reaktion

n_i = Menge des Rohstoffs i am Ende der Reaktion

Ausbeute

Als Ausbeute wird das Verhältnis zwischen der gebildeten Menge des Zielprodukts P und der stöchiometrisch maximal möglichen Ausbeute bezeichnet.^[121]

$$Y_i = \frac{n_p}{n_{i0}} ; 0 \leq Y_i \leq 100 \quad (7.2)$$

Y_i = Ausbeute bezüglich des Zielprodukts
 n_p = Menge des Produkts P

Herstellung der Lösungen zur Bestimmung von Matrixeinflüssen

Zur Bestimmung des Matrixeinflusses auf die Signalstärke der Analyten werden zwei Lösungen, mit den in Tabelle 7.1 aufgeführten Leitsubstanzen, in einer jeweils gleichbleibenden hohen bzw. niedrigen Konzentration mit aufsteigenden Konzentrationen einer Dodecanol-Lösung dotiert. Die Kalibrierlösungen enthalten ebenfalls die Analyten Tridecansäure und Pentadecansäure, um deren Einsatz als internen Standard zu untersuchen. Unmittelbar vor der Injektion wird ein Injektionsstandardgemisch hinzugegeben (Tabelle 7.1).

Tabelle 7.1: Auflistung der Kalibrier- und Injektionsstandardlösungen

	Lösung (hochkonzentriert) [µg/ml]	Lösung (niedrigkonzentriert) [µg/ml]
	A	B
Leitsubstanzen		
Pentadecan	62	3,1
2-Tetradecanol	55	2,8
1,2-Dodecandiol	52	2,6
Pentacosan	51	2,6
2-Decyl-1-Tetradecanol	58	2,9
ISTD		
Tridecansäure	55	2,8
Pentadecansäure	57	2,9
	C	D
1,2-Propandiol	67	3,4
	Injektionsstandard E	Injektionsstandard F
2-Decanon	96	4,8
Heptadecansäuremethylester	78	3,9
Eicosansäuremethylester	75	3,6

Zur Herstellung der Lösung A werden die Leitsubstanzen und internen Standards in einen 100 ml-Messkolben eingewogen und bis zur Eichmarke mit *iso*-Octan aufgefüllt. Aus dieser Lösung erfolgt die Herstellung der niedrigkonzentrierten Lösung B, indem 1 ml der Lösung A in einen 20 ml-Messkolben überführt und mit *iso*-Octan bis zur Eichmarke aufgefüllt wird. Da 1,2-Propandiol eine niedrige Löslichkeit in *iso*-Octan aufweist, werden für diese Leitsubstanz separate Lösungen in Methanol hergestellt (Lösung C und D). Für die Injektionsstandardlösung E erfolgte die Herstellung durch die Einwaage der entsprechenden Analyten in einem 100 ml-Messkolben, der bis zur Eichmarke mit *iso*-Octan aufgefüllt wurde. Die niedrigkonzentrierte Injektionsstandardlösung F erfolgte durch eine 20-fache Verdünnung der Injektionsstandardlösung E.

Zur Herstellung der Matrixlösung werden 5 g Dodecanol in einem 10 ml-Messkolben eingewogen und bis zur Eichmarke mit *iso*-Octan aufgefüllt. Ausgehend von dieser Lösung wird anschließend eine zwei- und zehnfache Verdünnung in *iso*-Octan angesetzt (Tabelle 7.2).

Tabelle 7.2: Konzentrationen der Dotierlösungen

Matrixlösung	Konzentration [$\mu\text{g}/\text{ml}$]
1	50
2	250
3	500

Die Dotierung der Lösungen A bis D erfolgt jeweils mit 100 μl der Matrixlösungen 1 bis 3 sowie mit 100 μl *iso*-Octan, um den Vergleich der Matrixeffekte auf die Signalstärke gegenüber einer rein lösemittelbasierten Messung darzustellen (Tabelle 7.3)

Tabelle 7.3: Konzentrationen der Matrixlösungen

Probe	Lösung A/C	Zugabe Matrixlösung	Probe	Lösung B/D	Zugabe Matrixlösung
H0	1000 μl	100 μl <i>iso</i> -Octan	N0	1000 μl	100 μl <i>iso</i> -Octan
H1	1000 μl	100 μl Matrixlösung 1	N1	1000 μl	100 μl Matrixlösung 1
H2	1000 μl	100 μl Matrixlösung 2	N2	1000 μl	100 μl Matrixlösung 2
H3	1000 μl	100 μl Matrixlösung 3	N3	1000 μl	100 μl Matrixlösung 3

Zur Vorbereitung der Derivatisierung wird jeweils ein Aliquot (250 μl) der Lösungen H0 bis H3 bzw. N0 bis N3 in ein dicht verschließbares Probengefäß vorgelegt. Im Anschluss daran erfolgt die Zugabe von 250 μl des Silylierungsreagens BSTFA/MSTFA (5:1, v/v) sowie 50 μl Pyridin. Nach gründlicher Durchmischung mittels eines Vortex-Schüttlers wird die Reaktionslösung für 1 h bei 80 °C im Trockenschrank derivatisiert.

Für die Lösungen C bzw. D wird zunächst ein Aliquot (250 µl) in ein dicht verschließbares Probengefäß vorgelegt und unter Stickstoffstrom bis zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird in 250 µl BSTFA/MSTFA (5:1, v/v) und 50 µl Pyridin aufgenommen und so lange geschüttelt bis eine klare Lösung vorliegt. Daraufhin werden 250 µl *iso*-Octan hinzugegeben und für 1h bei 80 °C im Trockenschrank derivatisiert. Nachdem die Reaktionslösung auf RT abgekühlt ist, werden unmittelbar vor der Injektion 50 µl der Injektionsstandardlösung E bzw. F hinzugegeben, durchmischt und in ein GC-Vial überführt. Die Probenvorbereitung erfolgt für jede Lösung in dreifacher Ausführung. Die Messung der Proben erfolgt anhand der in Tabelle 7.7 dargestellten Methode.

Versuchsreihe I

Herstellung der Probenlösungen

Zur Probenvorbereitung werden 400 mg des Fettalkohols in einem 10 ml-Messkolben eingewogen und mit *iso*-Octan bis zur Eichmarke aufgefüllt. Aus dieser Probenlösung wird ein Aliquot (500 µl) entnommen und in einem dicht verschließbaren Probengefäß vorgelegt. Anschließend wird die Probenlösung mit 500 µl BSTFA/MSTFA (5:1) sowie 100 µl Pyridin versetzt. Nach gründlicher Durchmischung mittels eines Vortex-Schüttlers wird die Reaktionslösung für 1 h bei 80 °C im Trockenschrank derivatisiert. Daraufhin wird die Reaktionslösung auf RT abgekühlt und unmittelbar vor der Injektion 100 µl des Injektionsstandards hinzugegeben. Ein Aliquot dieser Lösung wird in ein GC-Vial überführt und vermessen. Die Endkonzentration der Probe beträgt 16,67 mg/ml. Die Probenvorbereitung wurde für jede Probe in einer Dreifachbestimmung durchgeführt.

Herstellung der Standardlösungen

Zur Herstellung der Stammlösung 1 werden die Leitsubstanzen, die in Tabelle 7.4 aufgeführt sind, in einem 100 ml-Messkolben eingewogen und in ca. 50 ml *iso*-Octan gelöst. Nach einer Behandlung im Ultraschallbad wird die Stammlösung auf RT abgekühlt, mit *iso*-Octan bis zur Eichmarke aufgefüllt und gut durchmischt. Da die Leitsubstanz 1,2-Propandiol in *iso*-Octan nicht löslich ist, wird für diesen Analyten eine separate Stammlösung in Methanol angesetzt.

Tabelle 7.4: Konzentrationen der Leitsubstanzen innerhalb der Stammlösungen

Leitsubstanz	Stammlösung Konzentration [mg/ml]
<i>Stammlösung 1 (in iso-Octan)</i>	
Pentadecan	0,412
2-Tetradecanol	0,259
1,2-Dodecandiol	0,299
Pentacosan	0,207
2-Decyl-1-Tetradecanol	0,303
<i>Stammlösung 2 (in Methanol)</i>	
1,2-Propandiol	0,877

Zur Kalibrierung der entwickelten GCxGC-(TOF)MS-Methode erfolgt für die höchste Konzentration K1 eine fünffache Verdünnung der Stammlösung. Die weiteren Standardlösungen K2 bis K6 werden durch Ansetzen einer Verdünnungsreihe hergestellt. Zur Derivatisierung werden im ersten Schritt jeweils 500 µl der Standardlösungen von 1,2-Propandiol in einem dicht verschließbaren Probengefäß vorgelegt und mittels eines Stickstoffstroms bis zur Trockene eingeengt. Daraufhin wird der Rückstand in 500 µl BSTFA/MSTFA (5:1, v/v) sowie 100 µl Pyridin aufgenommen und mittels eines Vortex-Schüttlers solange durchmischt bis eine klare Lösung vorliegt. Anschließend erfolgt die Zugabe von 500 µl der entsprechenden Standardlösungen aus Stammlösung 1. Die Silylierung erfolgt für 1 h bei 80 °C im Trockenschrank. Nachdem die Reaktionslösung auf RT abgekühlt ist, werden unmittelbar vor der Injektion 100 µl des Injektionsstandards (Tabelle 7.5) hinzugegeben, geschüttelt und vermessen. Die Herstellung der Standardlösungen erfolgte in einer Dreifachbestimmung.

Tabelle 7.5: Konzentrationen der Injektionsstandardlösungen

Injektionsstandard	Stammlösung Konzentration [mg/ml]
3-Decanon	0,761
Heptadecansäuremethylester	0,930
Eicosansäuremethylester	0,959

Eine Auflistung der einzelnen Arbeitsbereiche nach erfolgter Derivatisierung ist in Tabelle 7.6 dargestellt.

Tabelle 7.6: Konzentrationen der Kalibrierlösungen K1 bis K6 (derivatisiert; Verdünnungsfaktor 2,4)

Standardlösung	K1 (µg/ml)	K2 (µg/ml)	K3 (µg/ml)	K4 (µg/ml)	K5 (µg/ml)	K6 (µg/ml)
Pentadecan	34,33	17,17	8,58	3,43	1,72	0,86
2-Tetradecanol	21,58	10,79	5,40	2,16	1,08	0,54
1,2-Dodecandiol	24,92	12,46	6,23	2,49	1,25	0,62
Pentacosan	17,25	8,63	4,31	1,73	0,86	0,43
2-Decyl-1-Tetradecanol	25,25	12,63	6,31	2,53	1,26	0,63
1,2-Propandiol	73,08	36,54	18,27	7,31	3,65	1,83

Kalibriergeraden

Die folgende Abbildung 7.1 zeigt die experimentell ermittelten Kalibriergeraden der Leitsubstanzen, unterteilt nach ihrer Polarität. Die Analyten 1,2-Dodecandiol sowie 2-Decyl-1-Tetradecanol dienen als Modelsubstanz zur Quantifizierung ihrer höherkettigen Homologen 1,2-Tridecandiol und 2-Decyl-1-Pentadecanol. Eine Übersicht der verwendeten Massenfragmente zur Kalibrierung befindet sich in Tabelle 4.19 in Kapitel 4.2.2.2.

Die Auftragung der Kalibriergeraden ergibt für die Korrelationskoeffizienten Werte zwischen 0,98678 für 1,2-Propandiol und 0,99609 für Pentacosan und ist daher ein Hinweis für die Linearität der entwickelten GCxGC-Methode innerhalb des gewählten Arbeitsbereiches. Der Variationskoeffizient (RSD %) liegt für 93 % der Kalibrierpunkte unterhalb von 15 % und befindet sich somit innerhalb der vorgegebenen Grenze.

$$y = mx + b \quad x = \frac{y-b}{m} \quad (7.3)$$

y = Peakfläche x = Konzentration
 m = Steigung der Geraden b = Ordinatenabschnitt

$$\text{Gew-\%} = \frac{m_L}{m_F} \cdot 100 \% \quad (7.4)$$

Gew-% = Gewichtsprozent

m_L = Menge der Leitsubstanz

m_F = eingewogene Menge der Fettalkoholprobe

Der Anteil der zu bestimmenden Leitsubstanz an der Gesamtmenge der Probe lässt sich durch Umformen und Einsetzen der Peakfläche in die entsprechende Kalibrierfunktion (Gleichung 7.3) und anschließender Bestimmung des prozentualen Gewichtsanteils (Gew-%) anhand Gleichung 7.4 berechnen.

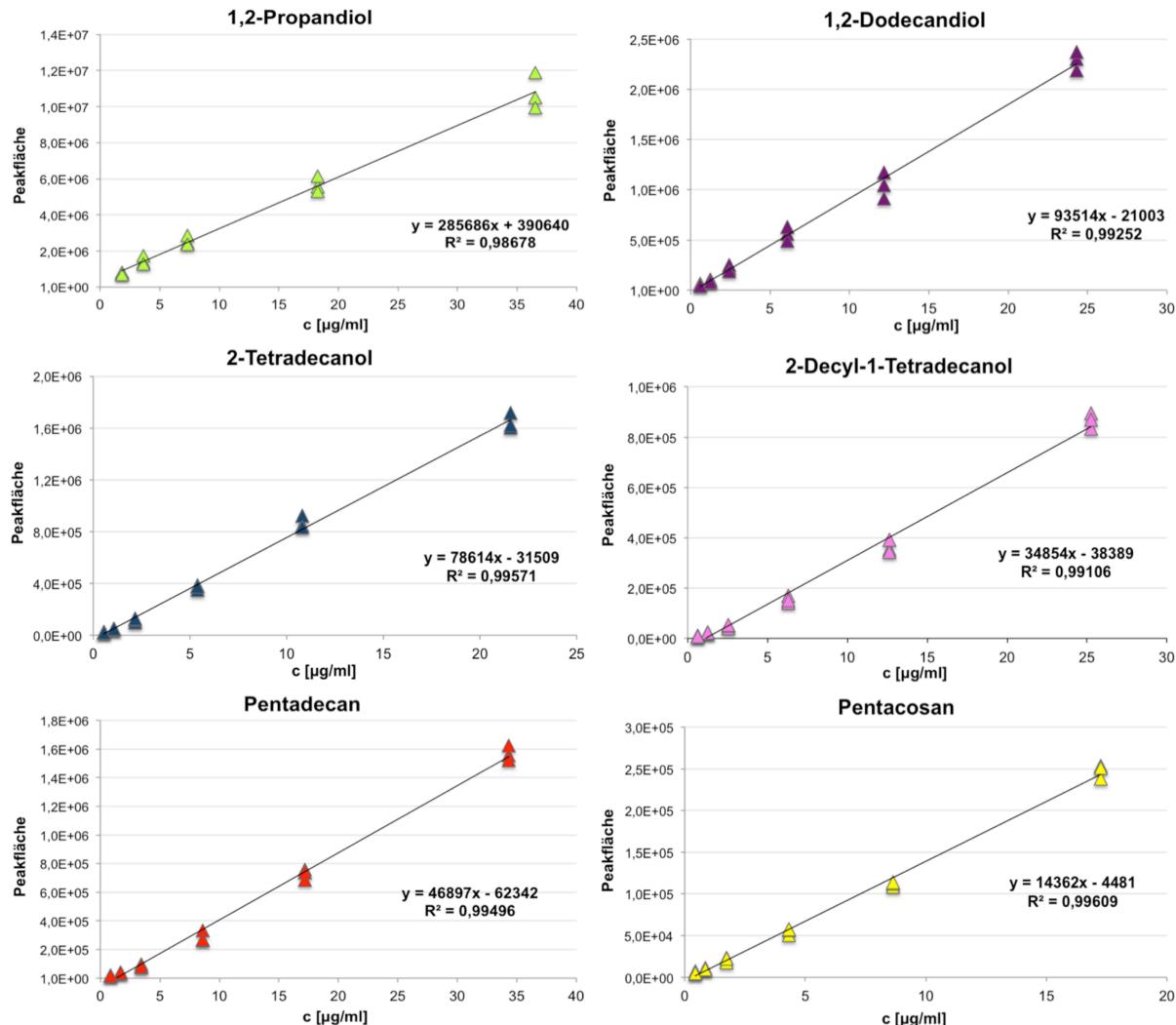


Abbildung 7.1: Kalibriergeraden aus Versuchsreihe I zur Quantifizierung der Leitsubstanzen

Geräteparameter

In der folgenden Tabelle 7.7 sind die GCxGC-Geräteparameter zur Quantifizierung der Leitsubstanzen in Versuchsreihe I mittels externer Kalibrierung aufgelistet. Dieses Messverfahren unterscheidet sich bezüglich der in Kapitel 4.1 dargestellten Methode zur Identifizierung von Nebenkomponenten einerseits durch das verwendete Splitverhältnis von 1:4 sowie die schnellere Heizrate im Temperaturprogramm, die eine Gesamtaufzeit von 42 min/Messung für die Probenlösungen und 34 min/Messung für die Kalibrierlösungen ermöglicht.

Tabelle 7.7: GCxGC-(TOF)MS-Methode zur Quantifizierung von Nebenkomponenten

GCxGC-Bedingungen	
1. Dimension	ZB5MSi ($l = 30 \text{ m}$; $d_i = 0,25 \text{ mm}$; $d_f = 0,25 \mu\text{m}$)
2. Dimension	ZB50 ($l = 1 \text{ m}$; $d_i = 0,1 \text{ mm}$; $d_f = 0,1 \mu\text{m}$)
Injektor	Split 1:4
Injectivolumen	1 μl
Injectortemperatur	300 °C
Trägergasfluss	1,4 ml/min
Temperaturprogramm 1 (Proben)	
1. Ofen	70 °C (1 min halten) - 310 °C (10 min halten)
2. Ofen	90 °C (1 min halten) - 330 °C (10 min halten)
Heizrate	8 °C/min
Temperaturprogramm 2 (Kalibrierlösung)	
1. Ofen	70 °C (1 min halten) - 310 °C (2 min halten)
2. Ofen	90 °C (1 min halten) - 330 °C (2 min halten)
Heizrate	8 °C/min
Gesamtaufzeit	Probe: 42 min/Messung; Kalibrierlösung: 34 min/Messung
Modulatortemperaturoffset	10 °C (rel. zum 2. Ofen)
Modulationsprogramm	3 s Modulationszeit; Heißjet: 0,6 s; Kühljet: 0,9 s
MS-Bedingungen	
Transferlinientemperatur	300 °C
Ionenquellentemperatur	200 °C
Detektorspannung	1600 V
Ionisierungsenergie	- 70 eV
Scanrate	100 Spektren/s
Solvent Delay	350 s

Versuchsreihe II

Das technische Methanol wurde ohne weitere Probenaufarbeitung direkt injiziert und mithilfe des folgenden Temperaturprogramms vermessen. Die weiteren Geräteparameter können Tabelle 4.5 entnommen werden.

Tabelle 7.8: Temperaturprogramm zur Identifizierung von Begleitstoffen in technischem Methanol

Injectör	Split 1:100
1. Ofen	40 °C (3 min halten) - 140 °C (3 min halten)
2. Ofen	60 °C (3 min halten) - 160 °C (3 min halten)
Heizrate	5 °C/min
Solvent Delay	180 s

Versuchsreihe III

Herstellung der Probenlösungen

Zur Probenvorbereitung werden 600 mg des Fettalkohols in einem 10 ml-Messkolben eingewogen und mit *iso*-Octan bis zur Eichmarke aufgefüllt. Aufgrund der sehr niedrigen Leitsubstanz-Konzentrationen bei Verwendung des Katalysatorsystems B wird die Probeneinwaage dementsprechend erhöht. Aus dieser Probenlösung wird ein Aliquot (500 µl) entnommen und in einem dicht verschließbaren Probengefäß vorgelegt. Anschließend wird die Probenlösung mit 500 µl BSTFA/MSTFA (5:1) sowie 100 µl Pyridin versetzt. Nach gründlicher Durchmischung mittels eines Vortex-Schüttlers wird die Reaktionslösung für 1 h bei 80 °C im Trockenschrank derivatisiert. Daraufhin wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur (RT) abgekühlt und unmittelbar vor der Injektion 100 µl des Injektionsstandards hinzugegeben. Ein Aliquot dieser Lösung wird in ein GC-Vial überführt und vermessen. Die Endkonzentration der Probe beträgt 23,08 mg/ml. Die Probenvorbereitung wird für jede Probe in einer Dreifachbestimmung durchgeführt.

Herstellung der Kalibrierlösungen

Zur Herstellung der Stammlösung 3 werden die Leitsubstanzen, die in Tabelle 7.9 aufgeführt sind, in einem 100 ml-Messkolben eingewogen und in ca. 50 ml *iso*-Octan gelöst. Nach einer Behandlung im Ultraschallbad wird die Stammlösung auf RT abgekühlt und mit *iso*-Octan bis zur Eichmarke aufgefüllt und gut durchmischt. Für die Leitsubstanz 1,2-Propandiol wird eine separate Stammlösung in Methanol angesetzt.

Zur Kalibrierung der optimierten GCxGC-(TOF)MS-Methode erfolgt für die höchste Konzentration K1 eine zehnfache Verdünnung der Stammlösung. Die weiteren Standardlösungen K2 bis K6 bzw. K8 werden durch Ansetzen einer Verdünnungsreihe hergestellt. Da der prozentuale Gewichtsanteil der Leitsubstanz 1,2-Propandiol für das Katalysatorsystem A einen sehr niedrigen und für das Katalysatorsystem B einen sehr hohen Wert aufweist, wird die Verdünnungsreihe für diese Leitsubstanz auf acht Standardlösungen erweitert, wobei die höchste Konzentration K1 außerhalb des Proportionalitätsbereiches liegt.

Tabelle 7.9: Stammlösungen

Leitsubstanz	Stammlösung Konzentration [mg/ml]
<i>Stammlösung 3</i>	
Dodecan	0,346
Pentadecan	0,320
2-Tetradecanol	0,510
1,2-Dodecandiol	0,516
1,2-Tetradecandiol	0,417
Pentacosan	0,176
2-Decyl-1-Tetradecanol	0,189
<i>Stammlösung 4</i>	
1,2-Propandiol	1,008

Zur Derivatisierung werden im ersten Schritt jeweils 500 µl der Standardlösungen von 1,2-Propandiol in einem dicht verschließbaren Probengefäß vorgelegt und mittels eines Stickstoffstroms bis zur Trockene eingeengt. Daraufhin wird der Rückstand in 600 µl BSTFA/MSTFA (5:1, v/v) sowie 100 µl Pyridin aufgenommen und solange durchmischt bis eine klare Lösung vorliegt. Anschließend erfolgt die Zugabe von 500 µl der Standardlösungen aus Stammlösung 3. Die Silylierung erfolgt für 1 h bei 80 °C im Trockenschrank. Nachdem die Reaktionslösung auf RT abgekühlt ist, werden unmittelbar vor der Injektion 100 µl des Injektionsstandards (Tabelle 7.9) hinzugegeben, geschüttelt und vermessen. Die Herstellung der Standardlösungen erfolgte in einer Dreifachbestimmung. Eine Übersicht der einzelnen Arbeitsbereiche nach erfolgter Derivatisierung ist in Tabelle 7.10 und 7.11 dargestellt.

Tabelle 7.10: Konzentrationen der Injektionsstandardlösungen

Injektionsstandard	Stammlösung Konzentration [mg/ml]
3-Decanon	0,629
Heptadecansäuremethylester	0,890
Eicosansäuremethylester	0,872

Tabelle 7.11: Konzentrationen der Kalibrierlösungen K1 bis K6 (teilweise derivatisiert; Verdünnungsfaktor 2,4)

Standardlösung	K1 (µg/ml)	K2 (µg/ml)	K3 (µg/ml)	K4 (µg/ml)	K5 (µg/ml)	K6 (µg/ml)
Dodecan	14,42	7,21	3,61	1,44	0,29	0,14
Pentadecan	13,35	6,67	3,34	1,33	0,27	0,13
2-Tetradecanol	21,23	10,62	5,31	2,12	0,42	0,21
1,2-Dodecandiol	21,50	10,75	5,38	2,15	0,43	0,22
1,2-Tetradecandiol	17,38	8,69	4,35	1,74	0,35	0,17
Pentacosan	7,31	3,65	1,83	0,73	0,15	0,07
2-Decyl-1-Tetradecanol	7,88	3,94	1,97	0,79	0,16	0,08

Tabelle 7.12: Konzentrationen der Kalibrierlösungen K2 bis K8 (derivatisiert; Verdünnungsfaktor 2,4)

Standardlösung	K2 (µg/ml)	K3 (µg/ml)	K4 (µg/ml)	K5 (µg/ml)	K6 (µg/ml)	K7 (µg/ml)	K8 (µg/ml)
1,2-Propandiol	20,85	10,42	4,17	0,83	0,42	0,21	0,11

Kalibriergeraden

Die Auftragung der Kalibriergeraden ergibt für die Korrelationskoeffizienten Werte zwischen 0,99036 für Dodecan und 0,99671 für Pentadecan und ist daher ein Hinweis für die Linearität der optimierten GCxGC-Methode innerhalb des gewählten Arbeitsbereiches. Der Variationskoeffizient (RSD %) liegt für 96 % der Kalibrierpunkte unterhalb von 15 % und befindet sich somit innerhalb der vorgegebenen Grenze.

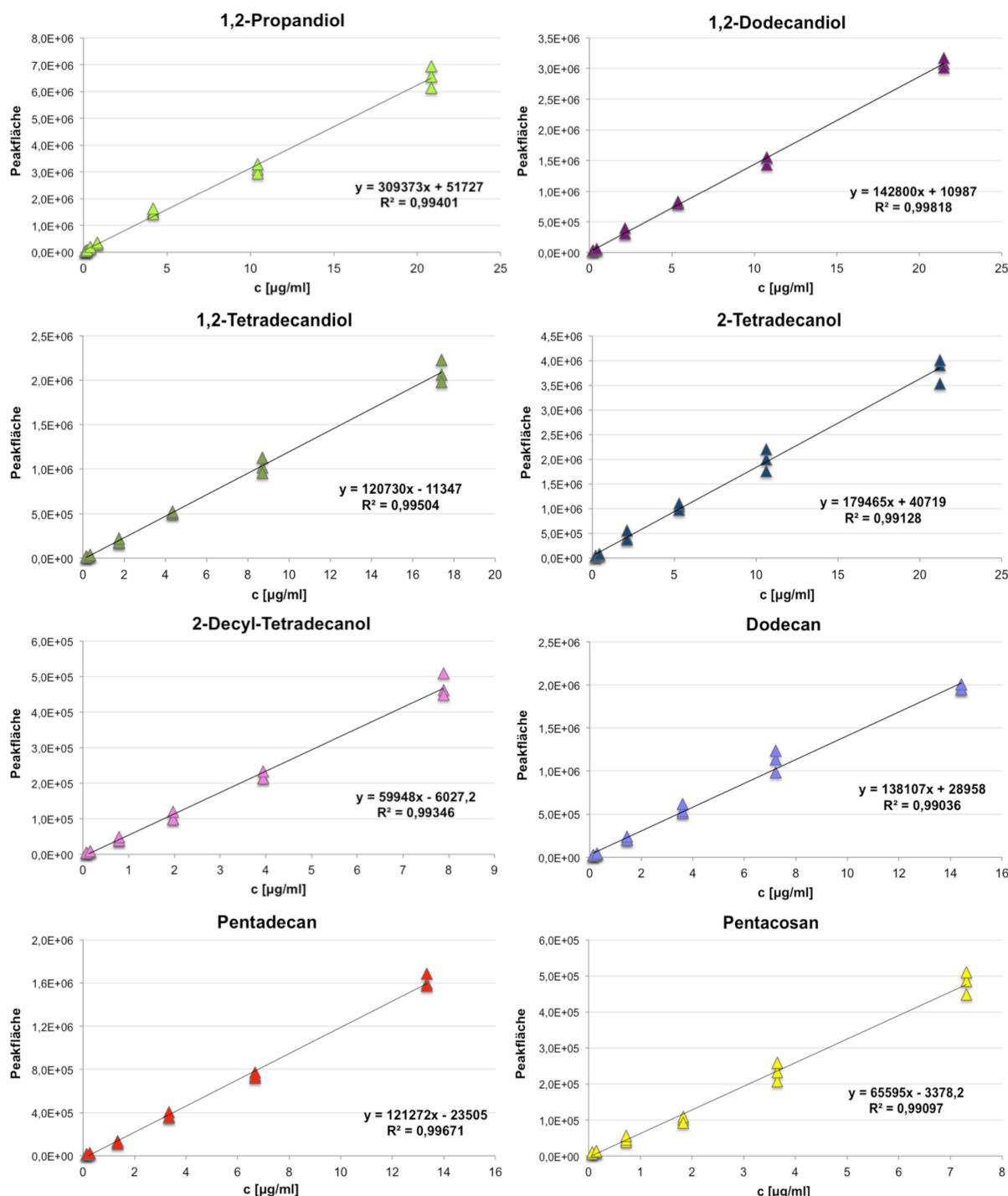


Abbildung 7.2: Kalibriergeraden aus Versuchsreihe III zur Quantifizierung der Leitsubstanzen

Geräteparameter

In der folgenden Tabelle 7.12 sind die optimierten GCxGC-Geräteparameter zur Quantifizierung der Leitsubstanzen in Versuchsreihe III mittels externer Kalibrierung aufgelistet. Wie bereits in Kapitel 4.2.4.2 erläutert, unterscheidet sich dieses Messverfahren bezüglich der in Tabelle 7.7 dargestellten Methode durch das zweistufige Temperaturprogramm, das einer hohen RSD % der Leitsubstanz 1,2-Propandiol durch eine niedrigere Heizrate entgegenwirken soll. Die Gesamtlaufzeit für die Kalibrierlösungen beträgt 36 min pro Messung und für die Proben 40 min pro Messung.

Tabelle 7.13: GCxGC-(TOF)MS-Methode zur Quantifizierung von Nebenkomponenten

GCxGC-Bedingungen	
1. Dimension	ZB5MSi ($l = 30 \text{ m}$; $d_i = 0,25 \text{ mm}$; $d_f = 0,25 \mu\text{m}$)
2. Dimension	ZB50 ($l = 1 \text{ m}$; $d_i = 0,1 \text{ mm}$; $d_f = 0,1 \mu\text{m}$)
Injectork	Split 1:4
Injectivolumen	1 μl
Injectortemperatur	300 °C
Trägergasfluss	1,4 ml/min
Temperaturprogramm 1 (Proben)	
1. Ofen	1. Stufe: 70 °C (1 min halten) - 120 °C (0 min halten) 2. Stufe: 120 °C – 310 °C (5 min halten)
2. Ofen	1. Stufe: 90 °C (1 min halten) - 140 °C (0 min halten) 2. Stufe: 140 °C – 330 °C (5 min halten)
Heizrate	1. Stufe: 5 °C/min, 2. Stufe: 8 °C/min
Temperaturprogramm 2 (Kalibrierlösung)	
1. Ofen	1. Stufe: 70 °C (1 min halten) - 120 °C (0 min halten) 2. Stufe: 120 °C – 310 °C (1 min halten)
2. Ofen	1. Stufe: 90 °C (1 min halten) - 140 °C (0 min halten) 2. Stufe: 140 °C – 330 °C (1 min halten)
Heizrate	1. Stufe 6 °C/min, 2. Stufe: 8 °C/min
Gesamtlaufzeit	Probe: 40 min/Messung; Kalibrierlösung: 36 min/Messung
Modulatortemperaturoffset	10 °C (rel. zum 2. Ofen)
Modulationsprogramm	3 s Modulationszeit; Heißjet: 0,6 s; Kühljet: 0,9 s
MS-Bedingungen	
Transferlinientemperatur	300 °C
Ionenquellentemperatur	200 °C
Detektorspannung	1600 V
Ionisierungsenergie	- 70 eV
Scanrate	100 Spektren/s
Solvent Delay	350 s

7.2 Geräte und Materialien

GCxGC-(TOF)MS-System

Tabelle 7.14: technische Daten des verwendeten GCxGC-(TOF)MS-Systems

LECO Pegasus III GCxGC-(TOF)MS (LECO Corporation, St.Joseph, USA)	
Gaschromatograph	GC 6890 N, Agilent Technologies Inc., Santa Clara, USA
Autosampler	7683, Agilent Technologies Inc., Santa Clara, USA
Modulator	LECO® Thermal Modulation System, LECO® Corporation, St. Joseph, USA
Detektor	Flugzeitmassenspektrometer, LECO® Corporation, St. Joseph, USA
Software	LECO® ChromaTOF™ Version 3.32 , LECO® Corporation, St. Joseph, USA
MS-Datenbank	NIST 05
PC-System	Dell Workstation PWS 370 (Intel® Pentium 4 CPU, 2,99 GHz, 1,0 GB RAM) Dell Optiplex GX 620 (Intel® Pentium 4 CPU, 3,19 GHz, 2,0 GB RAM)
Trennsäulen	<p>1. Dimension:</p> <p>ZB5MSi (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm), 5 % Phenylpolysiloxan, 95 % Dimethylpolysiloxan Phenomenex, Aschaffenburg, D</p> <p>2. Dimension:</p> <p>ZB50 (1 m x 0,1 mm x 0,1 µm), 50 % Phenylpolysiloxan, 50 % Dimethylpolysiloxan Phenomenex, Aschaffenburg, D</p> <p>ZB35 (1 m x 0,1 mm x 0,1 µm), 35 % Phenylpolysiloxan, 65 % Dimethylpolysiloxan Phenomenex, Aschaffenburg, D</p> <p>ZB35HT Inferno (1 m x 0,18 mm x 0,18 µm), 35 % Phenylpolysiloxan, 65 % Dimethylpolysiloxan Phenomenex, Aschaffenburg, D</p>
Trägergas	Helium, Reinheit 5.0

Weitere Geräte und Materialien

Tabelle 7.15: Liste der verwendeten Geräte

Gerät	Hersteller
Feinwaage BP 221 S (220 g / max, d = 0,1 mg)	Sartorius, Göttingen, D
Vortex Schüttler Minishaker MS2	IKA®-Labortechnik, Staufen, D
Trockenschrank Function Line T6	Heraeus®-Instruments, Hanau, D
Ultraschallbad, Sonorex Super RK 106	Bandelin electronic, Berlin, D
Rotilabo®-Probenfläschchen 4 ml	Carl Roth, Karlsruhe, D
Schraubkappen ohne Loch	Carl Roth, Karlsruhe, D
Dichtscheibe (PFTE), 13 mm	A-Z Analytik-Zubehör, Langen, D

Kurzgewindeflasche (9 mm ID) 1,5 ml klar	A-Z Analytik-Zubehör, Langen, D
Schraubkappen blau (9 mm ID); Septum aus PFTE	A-Z Analytik-Zubehör, Langen, D
Transferpette®, 10 - 100 μ l	Brand, Wertheim, D
Transferpette®, 100 - 1000 μ l	Brand, Wertheim, D
Eppendorf Reference®, 100 μ l	Eppendorf, Hamburg, D
Eppendorf Reference®, 1000 μ l	Eppendorf, Hamburg, D
Pipettenspitzen für Transferpette®, 1 - 200 μ l (gelb)	Carl Roth, Karlsruhe, D
Pipettenspitzen für Transferpette®, 100 - 1000 μ l (blau)	Carl Roth, Karlsruhe, D

7.3 Chemikalien

Tabelle 7.16: Liste der verwendeten Chemikalien

Chemikalie	Hersteller
Alkanstandardgemisch C8-C20 in Hexan, (40 mg/l)	Fluka, Buchs, CH
Alkanstandardgemisch C21-C40 in Toluol, (40 mg/l)	Fluka, Buchs, CH
N,O-Bis-(trimethylsilyl)trifluoroacetamid, > 98 %	Carl Roth, Karlsruhe, D
Butanal, > 99 %	Fluka, Buchs, CH
1,4-Butandiol, ~ 99 %	Fluka, Buchs, CH
2,3-Butandiol, > 99 %	Fluka, Buchs, CH
2-Butanol, 99 %	Fluka, Buchs, CH
n-Decan	Merck, Darmstadt, D
1,10-Decandiol, 98 %	Fluka, Buchs, CH
1-Decanol, 99 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
2-Decanon, 98 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
3-Decanon, 97 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
Decansäure, > 98 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
Decansäureethylester, 99 %	Fluka, Buchs, CH
Decansäuremethylester, 99 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
2-Decyl-1-Tetradecanol, 97 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
Diethylenglykol, > 99 %	Fluka, Buchs, CH
1-Docosanol, 98 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
Dodecan, > 98 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
Dodecanal, > 95 %	Fluka, Buchs, CH
1,2-Dodecandiol, 90 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
1,12-Dodecandiol, 99 %	Fluka, Buchs, CH
1-Dodecanol, > 98 %	Merck Schuchardt, Hohenbrunn, D
2-Dodecanol, 99 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
Dodecansäuremethylester, 99,5 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
1-Dodecen, 99 %	Fluka, Buchs, CH
Eicosan, 99 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
1-Eicosanol, 98 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
Ethylenglykol, > 99,5 %	Fluka, Buchs, CH
Glycerin, 98 %	Merck Schuchardt, Hohenbrunn, D
Helium, Reinheit 5.0	Messer Industriegase, Siegen, D
Heptacosan, > 99,5 %	Fluka, Buchs, CH

1-Heptadecanol, 98 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
Heptadecansäure, > 99 %	Fluka, Buchs, CH
Heptadecansäuremethylester, > 99,5 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
1-Hexadecanol, > 95 %	Merck Schuchardt, Hohenbrunn, D
2-Hexadecanol, 99 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
1,2-Hexandecadiol, 90 %	Fluka, Buchs, CH
1,16-Hexadecadiol, 98 %	Fluka, Buchs, CH
Hexadecansäuremethylester, > 99 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
1,2-Hexandiol, 98 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
1,6-Hexandiol, 99 %	Fluka, Buchs, CH
2,5-Hexandion, > 97 %	Merck Schuchardt, Hohenbrunn, D
Hexansäure, 98 %	Fluka, Buchs, CH
Hydroxyaceton, > 97 %	Merck Schuchardt, Hohenbrunn, D
Isobuttersäure > 99 %	Merck, Darmstadt, D
iso-Octan, (HPLC)	AppliChem, Darmstadt, D
Methanol (HPLC)	Acros Organics, Geel, B
(+/-)-2-Methyl-1-butanol, 98 %	Alfa-Aesar, Karlsruhe, D
3-Methyl-1-butanol, 98 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
N-Methyl-N-(trimethylsilyl)-trifluoroacetamid,	Macherey-Nagel, Düren, D
Nonadecansäuremethylester, 99,5 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
n-Nonan, 99 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
Nonanal, 95 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
1-Nonanol, 98 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
2-Nonanon, 99 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
3-Nonanon, 99 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
Nonansäure, 97 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
(<i>cis,cis</i>)-Octadeca-9,12-diensäure, 99 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
Octadeca-9,12-diensäuremethylester, 99 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
Octadecansäure, > 99,5 %	Fluka, Buchs, CH
<i>cis</i> -9-Octadecensäure, > 99 %	Carl Roth GmbH, Karlsruhe, D
<i>trans</i> -9-Octadecensäure, 99 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
n-Octan, > 99 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
Octanal, > 98 %	Fluka, Buchs, CH
1,2-Octandiol, 98 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
1-Octanol, 99 %	Merck Schuchardt, Hohenbrunn, D
3-Octanon, > 98 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
Octansäure, 99 %	Merck, Darmstadt, D
Pentacosan, ??	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
Pentadecan, > 99 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
1-Pentadecanol, 97 %	Merck Schuchardt, Hohenbrunn, D
Pentadecansäure, > 99,5 %	Fluka, Buchs, CH
2,3-Pentandion, ~ 97 %	Fluka, Buchs, CH
1,2-Propandiol, > 99,7 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
2-Propen-1-ol, > 98 %	Fluka, Buchs, CH
Pyridin, 99,8 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
Stickstoff (flüssig)	Linde AG, Pullach, D
Stickstoff (gasförmig), Reinheit 5,0	Messer Industriegase, Siegen, D

Tetracosansäure, > 99 %	Fluka, Buchs, CH
1,2-Tetradecandiol, 90 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
1,14-Tetradecandiol, 97 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
1-Tetradecanol, > 98 %	Merck Schuchardt, Hohenbrunn, D
2-Tetradecanol, 98 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
Tetradecansäure, > 99 %	Fluka, Buchs, CH
Tetradecansäuremethylester, > 99 %	Fluka, Buchs, CH
Triacontan, 98 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
Tricosan, 99 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
Tridecan, >99 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
1-Tridecanol, 97 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
Tridecansäure, 99 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
Undecan, > 97 %	Fluka, Buchs, CH
1-Undecanol, 99 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D
2-Undecanon, 98 %	Sigma-Aldrich, Steinheim, D

8 Verzeichnisse

8.1 Abkürzungsverzeichnis

β	Phasenverhältnis
1D-GC	Eindimensionale Gaschromatographie
2D-GC	Zweidimensionale Gaschromatographie
amu	Atomare Masseneinheit
B	Belgien
BD	Butandiol
BSTFA	<i>N,O</i> -Bis-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration
C	Kohlenstoff
°C	Grad Celsius
ca.	circa
CH	Schweiz
cm	Zentimeter (10^{-2} m)
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
D	Detektor
D	Deutschland
¹ D	erste Dimension
² D	zweite Dimension
d_f	Filmdicke
d_i	Innendurchmesser
d_p	Porendurchmesser
DB	Doppelbindung
e	Elementarladung
E_A	Aktivierungsenergie
E_{kin}	kinetische Energie

EI	Elektronenstoßionisierung
engl.	Englisch
<i>et al.</i>	und andere
EtOH	Ethanol
eV	Elektronenvolt
Fa.	Firma
FA	Fettalkohol
FS	Fettsäure
FSEE	Fettsäureethylester
FSME	Fettsäuremethylester
FSPE	Fettsäurepropylester
FID	Flammenionisationsdetektor
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
GC-GC	zweidimensionale Gaschromatographie
GCxGC	komprehensive zweidimensionale Gaschromatographie
Gew-%	Gewichtsprozent
ggf.	gegebenenfalls
griech.	Griechisch
GUE	Guerbetalkohol
h	Stunden
H ₂	Wasserstoff
HeD	Hexandiol
HJ	Heißjet
HT	Hochtemperatur
Hz	Hertz
I	Injektor
ISTD	Interner Standard
<i>k</i>	Reaktionsgeschwindigkeit
<i>K_c</i>	Verteilungskonstante
kcal	Kilokalorie
KJ	Kühljet
KW	Kohlenwasserstoff
LMCS	<i>longitudinally modulated cryogenic system</i>
μ -ECD	Mikro-Elektroneneinfangdetektor
μ g	Mikrogramm (10^{-6} g)
μ l	Mikroliter (10^{-6} l)
m	Meter
<i>m</i>	Masse

m^2	Quadratmeter
mm	Millimeter (10^{-3} m)
MDGC	Multidimensionale Gaschromatographie
MeOH	Methanol
MG	Monoglycerid
mg	Milligramm (10^{-3} g)
min	Minuten
ml	Milliliter (10^{-3} l)
mol	Stoffmenge
MS	Massenspektrometrie
ms	Millisekunden (10^{-3} s)
MSTFA	<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -(trimethylsilyl)trifluoroacetamide
Mt	Millionen Tonnen
M_w	molare Masse
m/z	Masse-zu-Ladungsverhältnis
n	undefinierte Anzahl von Wiederholungsmessungen
N_2	Stickstoff
n_c	Peakkapazität
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
nm	Nanometer (10^{-9} m)
PD	Propandiol
PeD	Pentandiol
ppb	parts per billion (10^{-9})
ppm	parts per million (10^{-6})
q	Ladung
r	Säulenradius
R	Allgemeine Gaskonstante
rel.	relativ
R_s	Auflösung
RSD %	Relative Standardabweichung in Prozent
s	Sekunde
S	Deans-Switch
T	Temperatur
$T_{\text{Hüttig}}$	Hüttig-Temperatur
$T_{\text{Schmelzpunkt}}$	Schmelztemperatur
TIC	<i>Total Ion Current</i>
TOF	<i>Time-of-Flight</i>
t	Zeit
t	Tonnen

t_R	Retentionszeit
TMS	Trimethylsilyl-Gruppe
U	Beschleunigungsspannung
u.a.	unter anderem
ν	Geschwindigkeit
V	Volt
VZ	Verseifungszahl
WE	Wachsester
X_i	Umsatz
Y_i	Ausbeute
z	Ladungszahl

8.2 Literaturverzeichnis

- [1] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR), *Marktanalyse Nachwachsende Rohstoffe*, **2006**.
- [2] O. Türk, *Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe. Grundlagen - Werkstoffe - Anwendungen ; mit 128 Tabellen*, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2014**, **2014**.
- [3] Österreich. Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie (Hrsg.) *Berichte aus Energie- und Umweltforschung*, **2005**.
- [4] M. Baerns, *Technische Chemie*, Wiley-VCH-Verl, Weinheim, **2006**.
- [5] H. Adkins, R. Connor, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 1091–1095.
- [6] U. Biermann, U. Bornscheuer, Meier, Michael A. R., J. O. Metzger, H. J. Schäfer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3938–3956.
- [7] Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) (Hrsg.) *Nationale Politikstrategie Bioökonomie. Nachwachsende Ressourcen und biotechnologische Verfahren als Basis für Ernährung, Industrie und Energie*, **2014**.
- [8] R. Busch, T. Hirth, A. Liese, S. Nordhoff, J. Puls, O. Pulz, D. Sell, C. Syldatk, R. Ulber, *Chemie Ingenieur Technik* **2006**, *78*, 219–228.
- [9] L. Tönskötter, *Perspektiven der Biotechnologie-Kommunikation. Kontroversen - Randbedingungen - Formate*, Springer Vieweg; München, Berlin [u.a.], Acatech, **2012**.
- [10] *Gesetz für den Ausbau erneuerbarer Energien. EEG 2014*, **2014**.
- [11] M. Kjellin, I. Johansson, *Surfactants from renewable resources*, Wiley, Chichester, U.K, **2010**.
- [12] A. Behr, A. Westfechtel, *Chemie Ingenieur Technik* **2007**, *79*, 621–636.
- [13] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) (Hrsg.) *Technische Bioöle. Grundlagen-Produkte-Rahmenbedingungen*, **2012**.
- [14] S. Boyde, *Green Chem.* **2002**, *4*, 293–307.
- [15] A. Behr, J. P. Gomes, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2010**, *112*, 31–50.
- [16] K. Ziegler, F. Krupp, K. Zosel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1960**, *629*, 241–250.
- [17] B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Rasch, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2219–2238.
- [18] H.-J. Arpe, K. Weissermel, *Industrielle organische Chemie. Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*, 6. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [19] Becker, H. G. O, R. Beckert, *Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 23. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, [Great Britain], **2009**.

- [20] H. Adkins, K. Folkers, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 1095–1097.
- [21] W. Schrauth, O. Schenck, K. Stickdorn, *Ber. dtsch. Chem. Ges. A/B* **1931**, *64*, 1314–1318.
- [22] W. Normann, *Z. Angew. Chem.* **1931**, *44*, 714–717.
- [23] T. Voeste, H. Buchold, *J Am Oil Chem Soc* **1984**, *61*, 350–352.
- [24] H. Adkins, R. E. Burks, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 4174–4177.
- [25] K. M. K. Muttzall, *Dissertation*, TU Delft, **1966**.
- [26] S. Würkert, *Dissertation*, Universität Bayreuth, **2006**.
- [27] F.-J. Carduck, J. Falbe, T. Fleckenstein, J. Pohl, DE3624812 A1.
- [28] U. R. Kreutzer, *J Am Oil Chem Soc* **1984**, *61*, 343–348.
- [29] E. C. Leonard, *J Am Oil Chem Soc* **1983**, *60*, 1160–1161.
- [30] Hark, Sander van den, M. Härröd, P. Möller, *J Amer Oil Chem Soc* **1999**, *76*, 1363–1370.
- [31] H. Schütt, K. Reinhold, DE 3610698 A1, **1987**.
- [32] K.-H. Büttgen, M. Lindemann, C. Pelzer, R. Hourticolon, DE 19843798 C2, **2003**.
- [33] R. D. Rieke, D. S. Thakur, B. D. Roberts, G. T. White, *J Amer Oil Chem Soc* **1997**, *74*, 333–339.
- [34] E. Haidegger, L. Hodossy, *Fette, Seifen, Anstrichm.* **1962**, *64*, 326–329.
- [35] R. D. Rieke, D. S. Thakur, B. D. Roberts, G. T. White, *J Amer Oil Chem Soc* **1997**, *74*, 341–345.
- [36] D. S. Thakur, B. D. Roberts, G. T. White, R. D. Rieke, *J Amer Oil Chem Soc* **1999**, *76*, 995–1000.
- [37] T. Miyake, T. Makino, S.-i. Taniguchi, H. Watanuki, T. Niki, S. Shimizu, Y. Kojima, M. Sano, *Applied Catalysis A: General* **2009**, *364*, 108–112.
- [38] D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, 2. Aufl., Vieweg + Teubner, Wiesbaden, **2010**.
- [39] J. Berzelius (Hrsg.) *Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften*, Tübingen, **1835**.
- [40] W. Ostwald, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1894**, *15*, 705–706.
- [41] W. Reschetilowski, *Einführung in die Heterogene Katalyse*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2015**.
- [42] J. Hagen, *Technische Katalyse. Eine Einführung*, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1996**.

- [43] H.-D. Belitz, W. Grosch, P. Schieberle, *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*, 5. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg [u.a.], **2001**.
- [44] F. J. Keil, *Chemie Ingenieur Technik* **2011**, *83*, 2188–2210.
- [45] F. Schüth, *Chemie in unserer Zeit* **2006**, *40*, 92–103.
- [46] C. H. Bartholomew, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *212*, 17–60.
- [47] K. Winnacker, L. Küchler, *Chemische Technik. Prozesse und Produkte*, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2004-2006**.
- [48] E. Suyenty, H. Sentosa, M. Agustine, S. Anwar, A. Lie, E. Sutanto, *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* **2007**, *2*.
- [49] M. V. Twigg, M. S. Spencer, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *212*, 161–174.
- [50] H. Huang, S. Wang, S. Wang, G. Cao, *Catal Lett* **2010**, *134*, 351–357.
- [51] D. A. Skoog, S. R. Crouch, F. J. Holler, *Instrumentelle Analytik. Grundlagen, Geräte, Anwendungen*, 6. Aufl., Springer, Berlin [u.a.], **2013**.
- [52] J. Giddings, *Journal of Chromatography A* **1995**, *703*, 3–15.
- [53] G. Schomburg, *Journal of Chromatography A* **1995**, *703*, 309–325.
- [54] W. Bertsch, *Journal of High Resolution Chromatography* **1999**, *22*, 647–665.
- [55] L. Ramos, *Comprehensive two dimensional gas chromatography*, 1. Aufl., Elsevier, Amsterdam, London, **2009**.
- [56] D. R. Deans, *Chromatographia* **1968**, *1*, 18–22.
- [57] P. Marriott, R. Shellie, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2002**, *21*, 573–583.
- [58] L. Mondello, P. Q. Tranchida, P. Dugo, G. Dugo, *Mass Spectrom. Rev.* **2008**, *27*, 101–124.
- [59] H. J. Cortes, B. Winniford, J. Luong, M. Pursch, *J. Sep. Sci.* **2009**, *32*, 883–904.
- [60] Z. Liu, J. B. Phillips, *Journal of Chromatographic Science* **1991**, *29*, 227–231.
- [61] J. Dalluge, J. Beens, U. A. Brinkman, *Journal of Chromatography A* **2003**, *1000*, 69–108.
- [62] D. Ryan, P. Morrison, P. Marriott, *Journal of Chromatography A* **2005**, *1071*, 47–53.
- [63] M. Adahchour, J. Beens, R. Vreuls, U. Brinkman, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2006**, *25*, 540–553.
- [64] C. Meinert, U. J. Meierhenrich, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10610–10621.
- [65] W. Tiyapongpattana, P. Wilairat, P. J. Marriott, *J. Sep. Sci.* **2008**, *31*, 2640–2649.
- [66] J. A. Murray, *Journal of chromatography. A* **2012**, *1261*, 58–68.
- [67] W. Bertsch, *Journal of High Resolution Chromatography* **2000**, *23*, 167–181.

- [68] Ong, R. C. Y., P. J. Marriott, *Journal of Chromatographic Science* **2002**, *40*, 276–291.
- [69] J. B. Phillips, R. B. Gaines, J. Blomberg, van der Wielen, Frans W. M., J.-M. Dimandja, V. Green, J. Granger, D. Patterson, L. Racovalis, H.-J. de Geus et al., *Journal of High Resolution Chromatography* **1999**, *22*, 3–10.
- [70] P. J. Marriott, R. M. Kinghorn, *Journal of Chromatography A* **2000**, *866*, 203–212.
- [71] M. Pursch, P. Eckerle, J. Biel, R. Streck, H. Cortes, K. Sun, B. Winniford, *Journal of Chromatography A* **2003**, *1019*, 43–51.
- [72] E. B. Ledford, C. Billesbach, *Journal of High Resolution Chromatography* **2000**, *23*, 202–204.
- [73] M. Adahchour, J. Beens, Brinkman, U. A. Th., *Analyst* **2003**, *128*, 213–216.
- [74] C. A. Bruckner, B. J. Prazen, R. E. Synovec, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 2796–2804.
- [75] J. V. Seeley, F. Kramp, C. J. Hicks, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 4346–4352.
- [76] J. H. Gross, *Massenspektrometrie*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [77] H. Budzikiewicz, *Massenspektrometrie. Eine Einführung*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, Chichester, **1998**.
- [78] O. D. Sparkman, Z. Penton, F. G. Kitson, *Gas chromatography and mass spectrometry. A practical guide*, 2. Aufl., Academic Press, Burlington, MA, **2011**.
- [79] M. Guilhaus, *J. Mass Spectrom.* **1995**, *30*, 1519–1532.
- [80] C. Weickhardt, F. Moritz, J. Grotemeyer, *Mass Spectrom. Rev.* **1996**, *15*, 139–162.
- [81] M. Almstetter, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2012**.
- [82] B. Onorevoli, M. E. Machado, C. Dariva, E. Franceschi, L. C. Krause, R. A. Jacques, E. B. Caramão, *Industrial Crops and Products* **2014**, *52*, 8–16.
- [83] J. Dalluge, Vreuls, René J. J., J. Beens, Brinkman, Udo A. Th., *J. Sep. Sci.* **2002**, *25*, 201–214.
- [84] N. Braun, *Wissenschaftliche Abschlussarbeit*, Bergische Universität Wuppertal, **2011**.
- [85] L. S. Ettre, C. Welter, B. Kolb, *Chromatographia* **1993**, *35*, 73–84.
- [86] L. Mahé, M. Courtiade, C. Dartiguelongue, J. Ponthus, V. Souchon, D. Thiébaut, *Journal of chromatography. A* **2012**, *1229*, 298–301.
- [87] J. Hübner, *Dissertation*, Bergische Universität Wuppertal, **2007**.
- [88] R. Taheri, *Dissertation*, Bergische Universität Wuppertal, **2006**.
- [89] H.-P. Kubersky, R. Hourticolon, G. Demmering, U. Kreutzer, DE 4321837 A1, **1995**.
- [90] S. Würkert, B. Gutsche, DE 102006004743 A1, **2007**.
- [91] P.-W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.

- [92] G. J. Lauth, J. Kowalczyk, *Thermodynamik. Eine Einführung*, Springer Spektrum, Berlin [u.a.], 2015.
- [93] M. Wen, J. Au, F. Gniwotta, R. Jetter, *Phytochemistry* **2006**, 67, 2494–2502.
- [94] M. Wen, R. Jetter, *Journal of experimental botany* **2009**, 60, 1811–1821.
- [95] Z. Zhang, P. Metzger, J. P. Sachs, *Organic Geochemistry* **2011**, 42, 823–837.
- [96] C. Buschhaus, C. Peng, R. Jetter, *Phytochemistry* **2013**, 91, 249–256.
- [97] E. N. Speelman, G.-J. Reichart, de Leeuw, Jan W., Rijpstra, W. Irene C., Sinninghe Damsté, Jaap S., *Organic Geochemistry* **2009**, 40, 628–637.
- [98] W. N. Sawaya, P. E. Kolattukudy, *Biochemistry* **1972**, 11, 4398–4406.
- [99] M. Adahchour, Brinkman, Udo A. Th. in *Practical Gas Chromatography* (Hrsg.: K. Dettmer-Wilde, W. Engewald), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [100] P. Rathsack, A. Rieger, R. Haseneder, D. Gerlach, J.-U. Repke, M. Otto, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2014**, 109, 234–243.
- [101] A. Zulfiqar, G. Morgan, N. W. Turner, *Analyst* **2014**, 139, 4955–4963.
- [102] S. Samanipour, P. Dimitriou-Christidis, J. Gros, A. Grange, J. Samuel Arey, *Journal of chromatography. A* **2015**, 1375, 123–139.
- [103] O. J. Schmitz, *Moderne Kopplungsmethoden. Vorlesung 6*, Bergische Universität Wuppertal, 2011.
- [104] H. Machemer, *Angew. Chem.* **1952**, 64, 213–220.
- [105] F. D. Gunstone, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2001**, 103, 307–314.
- [106] J. T. Kozlowski, R. J. Davis, *ACS Catal.* **2013**, 3, 1588–1600.
- [107] U.-A. Schaper, *Fette, Seifen, Anstrichm.* **1980**, 82, 454–456.
- [108] P. Claus, G. H. Vogel, *Chemie Ingenieur Technik* **2006**, 78, 991–1012.
- [109] G. B. Marin, G. S. Yablonsky, *Kinetics of chemical reactions. Decoding complexity*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, 2011.
- [110] H. Adkins in *Organic Reactions*.
- [111] van den Hark, Sander, M. Härröd, *Applied Catalysis A: General* **2001**, 210, 207–215.
- [112] Y. Pouilloux, *Journal of Catalysis* **1998**, 176, 215–224.
- [113] Y. Hattori, K. Yamamoto, J. Kaita, M. Matsuda, S. Yamada, *J Amer Oil Chem Soc* **2000**, 77, 1283–1288.
- [114] H. Noureddini, D. W. Harkey, M. R. Gutsman, *J Amer Oil Chem Soc* **2004**, 81, 203–207.
- [115] L. Jeromin, G. Wozny, P. Li, DE69819208 D1, 2003.

- [116] J. ten Dam, U. Hanefeld, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1017–1034.
- [117] C. Montassier, J. C. Ménézo, L. C. Hoang, C. Renaud, J. Barbier, *Journal of Molecular Catalysis* **1991**, *70*, 99–110.
- [118] Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 179.
- [119] C. Montassier, D. Giraud, J. Barbier in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, **1988**.
- [120] K. Tajvidi, *Dissertation*, RWTH Aachen, **2013**.
- [121] D. S. Christen, *Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik. Handbuch für Chemiker und Verfahrensingenieure*, Springer, Berlin [u.a.], **2005**.

8.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Gesamter Rohstoffverbrauch zur stofflichen Nutzung deutschlandweit (2011) sowie der Anteil an nachwachsenden Rohstoffen in t	3
Abbildung 2.2: Chemische Struktur von Triglyceriden	4
Abbildung 2.3: Wertschöpfungskette der Oleochemie (modifiziert nach ^[4])	6
Abbildung 2.4: Fließschema der heterogen katalysierten Hydrierung von gesättigten Fettsäuremethylester im Festbettreaktor (nach ^[4])	9
Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Energieverhältnisse von unkatalysierten und katalysierten Reaktionen (modifiziert nach ^[41])	11
Abbildung 2.6: Teilschritte einer heterogen katalysierten Reaktion (nach ^[45])	14
Abbildung 2.7: Verlauf der bimolekularen Reaktion von Edukt A und B zu Produkt P nach LANGMUIR-HINSHELWOOD (a) und ELEY-RIDEAL (b) (nach ^[42])	14
Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der zweidimensionalen Gaschromatographie (GC-GC) (nach ^[55])	19
Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der komprehensiven zweidimensionalen Gaschromatographie (GCxGC) (nach ^[55])	20
Abbildung 2.10: Vergleich der Peaksignale im nicht modulierten und modulierten Modus (nach ^[55])	22
Abbildung 2.11: Schematische Darstellung des Thermo-Sweeper-Modulators (a) und LMCS-Modulators (b); F: Fokussierung; R: Remobilisierung (nach ^[61])	23
Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Quad-Jet-Modulators; Kühljet (KJ) an: blau, Heißjet (HJ) an: rot; inaktiver Jet: weiß (nach ^[55])	24
Abbildung 2.13: Schematischer Aufbau eines Massenspektrometers	26
Abbildung 2.14: Schematische Darstellung einer EI-Ionenquelle (nach ^[77])	26
Abbildung 2.15: Konzept der komprehensiven zweidimensionalen Datenanalyse (modifiziert nach ^[81])	28

Abbildung 4.1: Vergleich der getesteten mäßig polaren stationären Phasen anhand Probe V5 mit ZB-50 (a), ZB-35 (b) und der Hochtemperatursäule ZB-35 HT (c) in der zweiten Dimension	34
Abbildung 4.2: Vergleich der Retentionszeiten t_r für C14-FSME mit ZB-50 $t_{r1}=1551$; $t_{r2}=1,26$ (a), ZB-35 $t_{r1}=1608$; $t_{r2}=1,07$ (b) und der Hochtemperatursäule ZB-35 HT $t_{r1}=1425$; $t_{r2}=1,54$ (c)	35
Abbildung 4.3: Ausschnitte der GCxGC-Chromatogramme im Retentionszeitbereich zwischen 1400 und 2200 s; Optimierung der eindimensionalen Trennung anhand verschiedener Heizraten mit 10 °C/min (a), 7 °C/min (b), 5 °C/min (c) und 3 °C/min (d)	37
Abbildung 4.4: Ausschnitte der GCxGC-Chromatogramme im Retentionszeitbereich zwischen 1400 und 1600 s zur vergleichenden Analyse der mittelkettigen Analyten; Optimierung der Temperatur-differenz zwischen ersten und zweiten Ofen mit 10 °C (a), 20 °C (b) und 30 °C (c)	38
Abbildung 4.5: Ausschnitte der GCxGC-Chromatogramme im Retentionszeitbereich zwischen 2400 und 2900 s zur vergleichenden Analyse der langkettigen Analyten; Optimierung der Temperaturdifferenz zwischen ersten und zweiten Ofen mit 10 °C (a), 20 °C (b) und 30 °C (c)	38
Abbildung 4.6: Ausschnitte der GCxGC-Chromatogramme im Retentionszeitbereich zwischen 1400 und 2000 s; Optimierung der Temperaturdifferenz zwischen zweiten Ofen und Modulator mit 5 °C (a), 10 °C (b), 20 °C (c) und 30 °C (d)	39
Abbildung 4.7: Ausschnitte der GCxGC-Chromatogramme im Retentionszeitbereich zwischen 2500 und 3000 s; Optimierung der Modulationsperiode mit 2,0 s (a), 2,5 s (b), 3,0 s (c) und 3,5 s (d)	40
Abbildung 4.8: Ausschnitte der GCxGC-Chromatogramme im Retentionszeitbereich zwischen 1400 und 3200 s; Optimierung der Heiß (HJ)- und Kühljet (KJ)-Verhältnisse mit 0,4 s HJ/1,1 s KJ (a) und 0,6 s HJ/0,9 s KJ (b)	42
Abbildung 4.9: Schematische Darstellung des zweistufigen Produktionsprozesses zur Herstellung von Fettalkoholen ausgehend von Fetten und Ölen natürlichen Ursprungs	44
Abbildung 4.10: Schematische Darstellung des Maxwell-Boltzmann-Energieverteilungsgesetzes bei zwei verschiedenen Temperaturen T (modifiziert nach ^[92])	48
Abbildung 4.11: Bestimmung des Umsatzverhaltens von Dodecansäuremethylester in Abhängigkeit der Begleitstoffe bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen	48

Abbildung 4.12: Anzahl der Nebenkomponenten in Abhängigkeit der Begleitstoffe bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen	49
Abbildung 4.13: GCxGC-(TOF)MS-Chromatogramm der Probe V3 sowie die Unterteilung in vorderen, mittleren und hinteren Retentionszeitbereich	50
Abbildung 4.14: GCxGC-(TOF)MS-Analyse des Fettsäuremethylester-Einsatzes V1/V2E	51
Abbildung 4.15: Vergleichende GCxGC-(TOF)-MS-Analyse der Fettsäuremethylester-Einsätze V1/2E (a) und V3/V4E (b) anhand der Massenspur m/z 147	52
Abbildung 4.16: Fischer-Projektion der regioisomeren Monoglyceride	52
Abbildung 4.17: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse des Produktgemisches aus Versuch V1 (a) V3 (b) sowie das Silylierungsreagenz BSTFA/MSTFA (c)	53
Abbildung 4.18: GCxGC-(TOF)MS-Analyse der mittelkettigen Monohydroxylverbindungen in Versuch V3	54
Abbildung 4.19: GCxGC-(TOF)MS-Analyse der 2-Alkanole in Versuch V3 anhand der Massenspur m/z 117 (a); Fragmentierungsverhalten und EI-Massenspektrum der Nebenkomponente 2-Tetradecanol (b)	56
Abbildung 4.20: GCxGC-(TOF)MS-Analyse der 3-Alkanole in Versuch V3 anhand der Massenspur m/z 131 (a); Fragmentierungsverhalten und EI-Massenspektrum der Nebenkomponente 3-Tetradecanol (b)	57
Abbildung 4.21: GCxGC-(TOF)MS-Analyse der α -methylverzweigten Fettalkohole in Versuch V3 anhand der Massenspur m/z 103 (a); Fragmentierungsverhalten und EI-Massenspektrum der Nebenkomponente 2-Methyl-1-Tridecanol (b)	57
Abbildung 4.22: GCxGC-(TOF)MS-Analyse der langkettigen Monohydroxylverbindungen anhand der Massenspur m/z 75 für Versuch V3 (a); Fragmentierungsverhalten und EI-Massenspektrum der Nebenkomponenten 13-Pentacosanol m19 (b) und 2-Decyl-1-Pentadecanol m18 (c)	58
Abbildung 4.23: GCxGC-(TOF)MS-Analyse der kurzkettigen Diole in Versuch V3 anhand der Massenspur m/z 147 (a); Fragmentierungsverhalten und EI-Massenspektrum der Nebenkomponenten 1,2-Propandiol d1 (b) und 2,5-Hexandiol d13 (c)	61
Abbildung 4.24: GCxGC-(TOF)MS-Analyse der mittelkettigen Diole anhand der Massenspur m/z 147 für Versuch V3 (a); Fragmentierungsverhalten und EI-Massenspektren der	

Nebenkomponenten α,ω -Nonandiol d19 (b) α,ω 1-Decandiol d21 (c) 1,2-Tridecandiol d29 (d) 2,3-Pentadecandiol d35 (e) _____	62
Abbildung 4.25: GCxGC-(TOF)MS-Analyse der langkettigen Diole anhand der Massenspur m/z 147 für V3 (a); Fragmentierungsverhalten und EI-Massenspektren der Nebenkomponenten 12,13-Pentacosandiol d59 + d60 (b) und 1,2-Pentacosandiol d58 (c) _____	65
Abbildung 4.26: GCxGC-(TOF)MS-Analyse der mittelkettigen Kohlenwasserstoffe (b) und langkettigen Kohlenwasserstoffe und Wachsester (b) _____	67
Abbildung 4.27: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse der Nebenkomponenten im Spurenbereich anhand der Massenspur m/z 58 für Versuch V1 (a) und Versuch V3 (b); Fragmentierungsverhalten und EI-Massenspektren der Nebenkomponenten 2-Tridecanon (c) und 3-Pentadecanon (d) _____	69
Abbildung 4.28: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse der Nebenkomponenten im Spurenbereich für Versuch V1 (a) und Versuch V3 (b); Fragmentierungsverhalten und EI- Massenspektren der Nebenkomponenten Didodecylether (c) und der vermuteten Verbindung Pentacosanal (d) _____	70
Abbildung 4.29: GCxGC-(TOF)MS-Analyse (a) und Massenspektren der unbekannten Verbindungen u1 (b) und u6 (c) _____	71
Abbildung 4.30: Vergleich der Nebenkomponentenkonzentrationen bei 220 °C (a+c) und 225 °C (b+d) _____	73
Abbildung 4.31: GCxGC-(TOF)MS-Analyse des Feeds V5/V6E anhand der Massenspur m/z 147 _____	74
Abbildung 4.32: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse der Versuche V3 (a) und V5 (b) anhand der Massenspur m/z 147 im vorderen Retentionsbereich zwischen 400 und 800 s _____	74
Abbildung 4.33: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse der Versuche V3 (a) und V5 (b) im mittleren Retentionszeitbereich zwischen 1400 und 2200 s _____	75
Abbildung 4.34: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse der Versuche V3 (a) und V5 (b) im hinteren Retentionszeitbereich zwischen 2500 und 3300 s _____	76
Abbildung 4.35: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse der kurzkettigen Diole anhand der Massenspur m/z 147 für Versuch V3 (a) und Versuch V7 (b) sowie das Silylierungsreagenz BSTFA/MSTFA (c) _____	77

Abbildung 4.36: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse der mittelkettigen Nebenkomponenten für Versuch V3 (a) und Versuch V7 (b)	78
Abbildung 4.37: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse der langkettigen Nebenkomponenten für Versuch V3 (a) und Versuch V7 (b)	78
Abbildung 4.38: Darstellung des Standardadditionsverfahrens für die Leitsubstanz 2-Tetradecanol	84
Abbildung 4.39: Bestimmung von Peakflächen der hochkonzentrierten Leitsubstanzen nach ansteigender Dotierung mit Dodecanol zur Ermittlung der Matrixeinflüsse; die undotierte Lösung H0 wurde auf 100 % Wiederfindung gesetzt	86
Abbildung 4.40: Bestimmung von Peakflächen der niedrigkonzentrierten Leitsubstanzen nach ansteigender Dotierung mit Dodecanol zur Ermittlung der Matrixeinflüsse; die undotierte Lösung N0 wurde auf 100 % Wiederfindung gesetzt	86
Abbildung 4.41: Bestimmung von Peakflächen der niedrigkonzentrierten (links) und hochkonzentrierten Injektionsstandards (rechts) nach ansteigender Dotierung mit Dodecanol zur Ermittlung der Matrixeinflüsse; die undotierten Lösungen N0 und H0 wurden auf 100 % Wiederfindung gesetzt	88
Abbildung 4.42: Fragmentierungsverhalten und EI-Massenspektrum der Leitsubstanz 2-Tetradecanol (a) und des internen Standards Tridecansäure (b)	88
Abbildung 4.43: Bestimmung von Peakflächen der hochkonzentrierten (links) und niedrigkonzentrierten Lösungen (rechts) von 2-Tetradecanol (C14-2-FA), Tridecansäure (C13-FS) und Pentadecansäure (C15-FS) nach ansteigender Dotierung mit Dodecanol zur Ermittlung der Matrixeinflüsse; die undotierten Lösungen N0 und H0 wurde auf 100 % Wiederfindung gesetzt	89
Abbildung 4.44: Quantifizierungsergebnisse der Leitsubstanz 1,2-Propandiol in Abhängigkeit der Begleitstoffe bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen	90
Abbildung 4.45: Quantifizierungsergebnisse der Leitsubstanz 1,2-Tridecandiol in Abhängigkeit der Begleitstoffe bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen	91
Abbildung 4.46: Quantifizierungsergebnisse der Leitsubstanz 2-Tetradecanol in Abhängigkeit der Begleitstoffe bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen	91
Abbildung 4.47: Quantifizierungsergebnisse der Leitsubstanz 2-Decyl-1-Pentadecanol in Abhängigkeit der Begleitstoffe bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen	92

Abbildung 4.48: Quantifizierungsergebnisse der Leitsubstanz Pentadecan in Abhängigkeit der Begleitstoffe bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen	93
Abbildung 4.49: Quantifizierungsergebnisse der Leitsubstanz Pentacosan in Abhängigkeit der Begleitstoffe bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen	94
Abbildung 4.50: Summe der quantifizierten Leitsubstanzen	94
Abbildung 4.51: GCxGC-(TOF)MS-Analyse des FSME-Einsatzes C12-C18 als TIC-Chromatogramm (a) und anhand der Massenspur m/z 147 (b)	96
Abbildung 4.52: GCxGC-(TOF)MS-Analyse des technischen Methanols	97
Abbildung 4.53: GCxGC-(TOF)MS-Analyse des Fettalkoholgemischs C12-C18 ohne Methanol-Beimischung	98
Abbildung 4.54: Auftragung der Verseifungszahl (VZ) gegen Laufzeit und Temperatur für Katalysator A (grün) und B (rot)	99
Abbildung 4.55: Bestimmung der Ausbeute an Dodecanol (C12-FA) bei Verwendung der Katalysatorsysteme A (grün) und B (rot) über die gesamte Standzeit	100
Abbildung 4.56: Bestimmung des Selektivitatsverhaltens hinsichtlich des Wachsesters Dodecansäuredodecylester (C24-WE) bei Verwendung der Katalysatorsysteme A (grün) und B (rot) über die gesamte Standzeit	101
Abbildung 4.57: GCxGC-(TOF)MS-Analyse des Fettsäuremethylester-Einsatzes C12/C14 als TIC (a) und anhand der Massenspur m/z 147 (b)	102
Abbildung 4.58: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse des Fettalkoholgemischs unter Verwendung von Katalysator A (a) und B (b); Vergleich der Nebenkomponentenanzahl zwischen Fettsäuremethylester-Einsatz (FSME), Fettalkoholgemisch A (Kat. A) und Fettalkoholgemisch B (Kat. B) (c)	102
Abbildung 4.59: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse der Verbindungsklasse 2-Alkanole anhand der Massenspur m/z 117 für Katalysator A (a) und Katalysator B (b)	104
Abbildung 4.60: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse der Verbindungsklasse 3-Alkanole anhand der Massenspur m/z 131 für Katalysator A (a) und Katalysator B (b)	104
Abbildung 4.61: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse der kurzkettigen Diole anhand der Massenspur m/z 147 für Katalysator A (a) und Katalysator B (b)	106

Abbildung 4.62: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse der mittelkettigen Diole anhand der Massenspur m/z 147 für Katalysator A (a) und Katalysator B (b) _____	107
Abbildung 4.63: GCxGC-Analyse der neugebildeten Verbindungsklassen anhand der Massenspur m/z 125 (a) und m/z 167 (b); Massenspektren der Verbindungen n1 (c) und n4 (d) _____	108
Abbildung 4.64: Darstellung der ausgewählten Fettalkoholproben zur Quantifizierung von Leitsubstanzen _____	110
Abbildung 4.65: Quantifizierungsergebnisse der Leitsubstanzen 1,2-Propandiol (1,2-PD/hellgrün), 1,2-Tridecandiol (1,2-C13-Diol/violett) und 1,2-Pentadecandiol (1,2-C15-Diol/dunkelgrün) _____	111
Abbildung 4.66: Quantifizierungsergebnisse der Leitsubstanzen 2-Tetradecanol (C14-2-FA/blau) und 2-Decyl-1-Pentadecanol (C25-GUE/pink) _____	112
Abbildung 4.67: Quantifizierungsergebnisse der Leitsubstanzen Dodecan (C12-KW/blau), Pentadecan (C15-KW/rot) und Pentacosan (C25-KW/gelb) _____	113
Abbildung 4.68: Vergleich der Gesamtsumme der quantifizierten Leitsubstanzen _____	113
Abbildung 4.69: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse der Fettalkoholgemische im Scale-up-Verfahren unter Verwendung der Katalysatorsysteme A (a) und B (b) _____	114
Abbildung 4.70: Strukturformeln einiger identifizierter α,ω -Diole _____	127
Abbildung 7.1: Kalibriergeraden aus Versuchsreihe I zur Quantifizierung der Leitsubstanzen _____	145
Abbildung 7.2: Kalibriergeraden aus Versuchsreihe III zur Quantifizierung der Leitsubstanzen _____	150
Abbildung 8.1: GCxGC-(TOF)MS-Analyse des Einsatzes V3/4E als TIC-Chromatogramm	187
Abbildung 8.2: EI-Massenspektren der unbekannten Polyolverbindungen im Feed V3/V4E _____	187
Abbildung 8.3: GCxGC-(TOF)MS-Analyse der mittelkettigen Monohydroxyverbindungen in Versuch V1 (Bezeichnung der Nebenkomponenten in Tabelle 4.7) _____	187
Abbildung 8.4: GCxGC-(TOF)MS-Analyse der langkettigen Monohydroxyverbindungen in Versuch V1 anhand der Massenspur m/z 75 (Bezeichnung der Nebenkomponenten in Tabelle 4.9) _____	188

Abbildung 8.5: GCxGC-(TOF)MS-Analyse der mittelkettigen Dihydroxylverbindungen in Versuch V1 anhand der Massenspur m/z 147 (Bezeichnung der Nebenkomponenten in Tabelle 4.12)	188
Abbildung 8.6: GCxGC-(TOF)MS-Analyse der langkettigen Dihydroxylverbindungen in Versuch V1 anhand der Massenspur m/z 147 (Bezeichnung der Nebenkomponenten in Tabelle 4.13)	188
Abbildung 8.7: GCxGC-(TOF)MS-Analyse der mittelkettigen Kohlenwasserstoffe in Versuch V1 anhand der Massenspur m/z 57 (Bezeichnung der Nebenkomponenten in Tabelle 4.14)	189
Abbildung 8.8: GCxGC-(TOF)MS-Analyse der langkettigen Kohlenwasserstoffe und Wachsester in Versuch V1 anhand der Massenspur m/z 57 (Bezeichnung der Nebenkomponenten in Tabelle 4.14)	189
Abbildung 8.9: GCxGC-(TOF)MS-Analyse der 4-Alkanole in Versuch V1 anhand der Massenspur m/z 145 (a); Fragmentierungsverhalten und EI-Massenspektrum der Nebenkomponente 4-Pentadecanol (b)	189
Abbildung 8.10: GCxGC-(TOF)MS-Analyse der 5-Alkanole in Versuch V1 anhand der Massenspur m/z 159 (a); Fragmentierungsverhalten und EI-Massenspektrum der Nebenkomponente 5-Hexadecanol (b)	190
Abbildung 8.11: EI-Massenspektren der Verbindungen <i>iso</i> -Tricosanol m16 (a) und m17 (b)	190
Abbildung 8.12: EI-Massenspektrum der Verbindung d10 (Tabelle 4.11)	190
Abbildung 8.13: EI-Massenspektren der Verbindungen α,ω 2-Decandiol (a), α,ω 3-Decandiol (b) α,ω 4-Dodecandiol (c) α,ω 6-Dodecandiol (d)	191
Abbildung 8.14: EI-Massenspektren der Verbindungen 3,4-Pentadecandiol (a), 4,5-Hexadecandiol (b)	191
Abbildung 8.15: EI-Massenspektren der Verbindung 12,13-Hexacosandiol (a) und den unbekannten Diolverbindungen d61 (b) und d62 (c) im Vergleich	192
Abbildung 8.16: EI-Massenspektren der Kohlenwasserstoffe 11-Methyl-Tetracosan (a) Pentacosen (b) und Pentacosan (c)	192
Abbildung 8.17: EI-Massenspektren der Wachsester Tridecansäuredodecylester (a) und Tetradecansäure-dodecylester (b)	192
Abbildung 8.18: Massenspektren der unbekannten Nebenkomponenten	193

Abbildung 8.19: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse zwischen Versuch V3 (a) und Feed V3/V4E (b) _____	193
Abbildung 8.20: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse des Einsatzes V7/8E anhand des TIC (a) und m/z 147 (b) _____	194
Abbildung 8.21: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse der 4-Alkanole anhand der Massenspur m/z 145 für Katalysator A (a) und B (b) _____	194
Abbildung 8.22: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse der α -methylverzweigten Fettalkohole anhand der Massenspur m/z 103 für Katalysator A (a) und B (b) _____	194
Abbildung 8.23: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse der langkettigen Monohydroxyverbindungen anhand der Massenspur m/z 103 für Katalysator A (a) und B (b) _____	195
Abbildung 8.24: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse der α,ω -Diole anhand der Massenspur m/z 147 für Katalysator A (a) und B (b) _____	195
Abbildung 8.25: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse der langkettigen Diole anhand der Massenspur m/z 147 für Katalysator A (a) und B (b) _____	195

8.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Fettsäurezusammensetzung industriell wichtiger Fette und Öle in Gew-% (DB = Anzahl der Doppelbindungen) (nach [1])	5
Tabelle 2.2: Einteilung heterogener Katalysatoren (nach [4])	13
Tabelle 2.3: Auftretende Desaktivierungsmechanismen bei heterogenen Katalysatoren (nach [46,47])	15
Tabelle 4.1: Auflistung der getesteten mäßig polaren stationären Phasen für die zweite Dimension	33
Tabelle 4.2: Auflistung der relativen Temperaturdifferenzen zwischen dem zweiten Ofen und Modulator sowie die daraus resultierenden Maximaltemperaturen	39
Tabelle 4.3: Auflistung verschiedener Modulationszeiten und ihrem Heiß- und Kühljet-Verhältnis	40
Tabelle 4.4: Auflistung der Heiß- und Kühljetzeitverhältnisse bei einer Modulationszeit von 3,0 s	41
Tabelle 4.5: GCxGC-(TOF)MS-Methode zur Identifizierung von Nebenkomponenten	43
Tabelle 4.6: Hydrierversuche im Technikumsmaßstab	46
Tabelle 4.7: Auflistung der mittels GCxGC-(TOF)MS identifizierten mittelkettigen Monohydroxylverbindungen; die Hauptkomponente in den einzelnen Untergruppen ist fett markiert	54
Tabelle 4.8: charakteristische EI-Fragmente silylierter Monohydroxylverbindungen (nach ^[93,94])	55
Tabelle 4.9: Auflistung der mittels GCxGC-(TOF)MS identifizierten langkettigen Monohydroxylverbindungen (n.b.: nicht bestimmt)	59
Tabelle 4.10: charakteristische EI-Massenfragmente silylierter Dihydroxylverbindungen (nach ^[95-98])	60
Tabelle 4.11: Auflistung der mittels GCxGC-(TOF)MS identifizierten kurzkettigen Dihydroxylverbindungen (n. b.: nicht bestimmt)	61

Tabelle 4.12: Auflistung der mittels GCxGC-(TOF)MS identifizierten mittelkettigen Dihydroxylverbindungen	64
Tabelle 4.13: Auflistung der mittels GCxGC-(TOF)MS identifizierten langkettigen Dihydroxylverbindungen (n.b.: nicht bestimmt)	66
Tabelle 4.14: Auflistung der mittels GCxGC-(TOF)MS identifizierten Kohlenwasserstoffe und Wachsester	68
Tabelle 4.15: Auflistung der mittels GCxGC-(TOF)MS identifizierten Nebenkomponenten im Spurenbereich	70
Tabelle 4.16: Auflistung der zusätzlich identifizierten Nebenkomponenten bei einer Reaktionstemperatur von 225 °C	72
Tabelle 4.17: Auflistung der relevanten Verbindungsklassen und deren Leitsubstanzen	81
Tabelle 4.18: Vergleich der Reproduzierbarkeit von Peakflächen anhand unterschiedlicher Scanraten	82
Tabelle 4.19: Auflistung der Leitsubstanzen mit jeweiligem Quantifier-Ion	85
Tabelle 4.20: Auflistung der Injektionsstandards mit jeweiligem Quantifier-Ion	87
Tabelle 4.21: Auflistung der Begleitstoffe im technischen Methanol	97
Tabelle 4.22: modifiziertes Temperaturprogramm zur Quantifizierung mittels externer Kalibrierung	110
Tabelle 4.23: Übersicht Verbindungsklassen (Nebenkomponentenanteil: + wenig, ++ mittel, +++ viel)	116
Tabelle 7.1: Auflistung der Kalibrier- und Injektionsstandardlösungen	140
Tabelle 7.2: Konzentrationen der Dotierlösungen	141
Tabelle 7.3: Konzentrationen der Matrixlösungen	141
Tabelle 7.4: Konzentrationen der Leitsubstanzen innerhalb der Stammlösungen	143
Tabelle 7.5: Konzentrationen der Injektionsstandardlösungen	143
Tabelle 7.6: Konzentrationen der Kalibrierlösungen K1 bis K6 (derivatisiert; Verdünnungsfaktor 2,4)	144

Tabelle 7.7: GCxGC-(TOF)MS-Methode zur Quantifizierung von Nebenkomponenten	146
Tabelle 7.8: Temperaturprogramm zur Identifizierung von Begleitstoffen in technischem Methanol	146
Tabelle 7.9: Stammlösungen	148
Tabelle 7.10: Konzentrationen der Injektionsstandardlösungen	148
Tabelle 7.11: Konzentrationen der Kalibrierlösungen K1 bis K6 (teilweise derivatisiert; Verdünnungsfaktor 2,4)	149
Tabelle 7.12: Konzentrationen der Kalibrierlösungen K2 bis K8 (derivatisiert; Verdünnungsfaktor 2,4)	149
Tabelle 7.13: GCxGC-(TOF)MS-Methode zur Quantifizierung von Nebenkomponenten	151
Tabelle 7.14: technische Daten des verwendeten GCxGC-(TOF)MS-Systems	152
Tabelle 7.15: Liste der verwendeten Geräte	152
Tabelle 7.16: Liste der verwendeten Chemikalien	153
Tabelle 8.1: Auflistung der Nebenkomponenten im Feed in Versuchsreihe I (x = gegenwärtig, - = nicht gegenwärtig, ü = überlagert)	180
Tabelle 8.2: Auflistung der Nebenkomponenten in Fettalkoholgemischen in Versuchsreihe I (x = gegenwärtig, - = nicht gegenwärtig, ü = überlagert)	181

8.5 Schemataverzeichnis

Schema 2.1: Herstellung von geradkettigen Fettalkoholen über den Ziegler-ALFOL-Prozess (modifiziert nach ^[4])	7
Schema 2.2: Herstellung von gesättigten Fettalkoholen über die Hydroformylierung von endständigen Alkenen zu <i>iso</i> - und <i>n</i> -Aldehyden und anschließender Hydrierung (modifiziert nach ^[4])	7
Schema 2.3: Allgemeines Reaktionsschema der Bouveault-Blanc-Reduktion.....	7
Schema 2.4: Herstellung von gesättigten Fettalkoholen über die Hydrierung von Fettsäuremethylestern aus nativen Fetten und Ölen	8
Schema 2.5: Vereinfachtes Reaktionsnetzwerk der Fettsäuremethylester-Hydrierung (nach ^[26])	10
Schema 4.1: Allgemeines Reaktionsschema der Silylierung von Hydroxylgruppen (2) mittels BSTFA (1) zur Bildung von Trimethylsilylether (3)	36
Schema 4.2: : Thermischer Zerfall von Monoglyceriden (nach ^[36])	46
Schema 4.3: Allgemeine Reaktionsgleichung der gemischten Guerbetreaktion.....	95
Schema 4.4: Allgemeines Reaktionsschema der Hydrierung von Dodecansäuremethylester zu Dodecanol.....	117
Schema 4.5 Postulierter Reaktionsverlauf der Hydrierung von Fettsäuremethylester zu Fettalkoholen im adsorbierten Zustand als zweistufiger Prozess.....	118
Schema 4.6: Postulierter Reaktionsverlauf der Hydrierung von Fettsäuremethylester zu Fettalkoholen im adsorbierten Zustand als einstufiger Prozess.....	118
Schema 4.7: Bildung von Wachsestern über die Umesterung von Fettsäuremethylester (nach ^[26])	119
Schema 4.8: Bildung von Kohlenwasserstoff über die Dehydratisierung von Alkohol	119
Schema 4.9: Bildung ungeradkettiger Alkane über die Decarboxylierung von Fettsäuren ...	120
Schema 4.10: Glycerolyse von Fettsäuremethylester zur Bildung von Monoglyceriden	121
Schema 4.11: Reaktionsnetzwerk des Glycerins (nach ^[116])	122

Schema 4.12: C-C-Bindungsspaltung des Glycerins nach MONTASSIER <i>et al.</i>	123
Schema 4.13: Vorgeschlagene Reaktionspartner zur Bildung von 1,2-Tridecandiol.....	125
Schema 4.14: Vorgeschlagene Reaktionspartner zur Bildung von 2,3-Pentadecandiol; *C-C-Bindungsreaktion unter Abspaltung von Wasser an der Carbonylgruppe.....	125
Schema 4.15: Vorgeschlagene Reaktionspartner zur Bildung von 3,4-Pentadecandiol; *C-C-Bindungsreaktion unter Abspaltung von Wasser an der Hydroxylgruppe.....	126
Schema 4.16: Vorgeschlagene Reaktionspartner zur Bildung von 4,5-Hexadecandiol, *C-C-Bindungsreaktion unter Abspaltung von Wasser an der Hydroxylgruppe.....	126
Schema 4.17: Vorgeschlagene Reaktionspartner zur Bildung von 12,13-Pentacosandiol, *C-C-Bindungsreaktion unter Abspaltung von Wasser an der Hydroxylgruppe	127
Schema 4.18 Bildung sekundärer Alkohole über die Hydrogenolyse vicinaler Diole (nach ^[116])	129
Schema 4.19: Allgemeines Schema der Guerbetreaktion ausgehend von zwei primären Alkoholen	130
Schema 4.20: Bildung von <i>iso</i> -Alkanen über die Hydrierung von Guerbetalkoholen	131
Schema 4.21: Bildung asymmetrischer Ether über Halbacetale.....	132

8.6 Anhang

Anhang I

Tabelle 8.1: Auflistung der Nebenkomponenten im Feed in Versuchsreihe I (x = gegenwärtig, - = nicht gegenwärtig, ü = überlagert)

#	Substanz	Abk.	t _R 1	t _R 2	V1/2	V3/4	V5/6	V7/8
Fettsäuremethylester								
1	Octansäuremethylester	C8-ME	614	1,30	x	x	x	x
2	Decansäuremethylester	C10-ME	957	1,32	x	x	x	x
3	Undecansäuremethylester	C11-ME	1122	1,31	x	x	x	x
4	Dodecansäuremethylester	C12-ME	1305	1,3	x	x	x	x
5	Tridecansäuremethylester	C13-ME	1419	1,28	x	x	x	x
6	Tetradecansäuremethylester	C14-ME	1548	1,38	x	x	x	x
7	Hexadecansäuremethylester	C16-ME	1794	1,41	x	x	x	x
8	Octadecensäuremethylester	C18:1-ME	1989	1,36	x	x	x	x
9	Octadecensäuremethylester	C18-ME	2016	1,31	x	x	x	x
Fettsäureethylester								
10	Dodecansäureethylester	C12-EE	1379	1,26	x	x	x	x
Fettsäuren (TMS-Derivate)								
11	Octansäure	C8-FS	857	1,17	x	x	x	x
12	Nonansäure	C9-FS	1022	1,19	x	x	x	x
13	Decansäure	C10-FS	1179	1,16	x	x	x	x
14	Dodecansäure	C12-FS	1455	1,18	x	x	x	x
15	Tetradecansäure	C14-FS	1706	1,20	x	x	x	x
16	Hexadecansäure	C16-FS	1932	1,19	x	x	x	x
17	Octadecensäure	C18:1-FS	2112	1,28	x	ü	ü	x
19	Octadecansäure	C18-FS	2138	1,27	x	x	x	x
Monoglyceride (dTMS-Derivate)								
20	α-Monohexylglycerid	C6-MG	1463	1,17	x	x	x	x
21	α-Monoctylglycerid	C8-MG	1694	1,17	-	-	x	-
22	β-Monodecylglycerid	C10-MG	1910	1,19	-	x	x	-
23	α-Monodecylglycerid	C10-MG	1949	1,20	-	x	x	-
24	α-Monoundecylglycerid	C11-MG	2012	1,19	-	x	-	-
25	β-Monododecylglycerid	C12-MG	2081	1,30	x	x	x	x
26	α-Monododecylglycerid	C12-MG	2120	1,3	x	x	x	x
27	α-Monotridecylglycerid	C13-MG	2204	1,23	-	x	-	-
28	β-Monotetradecylglycerid	C14-MG	2264	1,23	-	-	x	-
29	α-Monotetradecylglycerid	C14-MG	2294	1,24	-	x	x	-
30	α-Monopentadecylglycerid	C15-MG	2384	1,22	-	-	x	-
31	β-Monohexadecylglycerid	C16-MG	2438	1,25	-	x	x	-
32	α-Monohexadecylglycerid	C16-MG	2468	1,28	-	x	x	-
33	α-Monoheptadecylglycerid	C17-MG	2549	1,30	-	-	x	-

34	β -Monoctadecylenglycerid	C18:1-MG	2600	1,30	-	\ddot{u}	x	-
35	α -Monoctadecylenglycerid	C18:1-MG	2612	1,30	-	x	x	-
36	β -Monoctadecylglycerid	C18-MG	2630	1,32	-	x	x	-
37	α -Monoctadecylglycerid	C18-MG	2660	1,44	-	-	x	-
38	α -Monoeicosylglycerid	C20-MG	2780	1,34	-	-	x	-
39	Monoglycerid (n.b.)	-	2819	1,30	-	-	x	-
40	α -Monodocosylglycerid	C22-MG	2924	1,35	-	-	x	-
Diglyceride (TMS-Derivate)								
41	Didodecylglycerid	C12-DG	2882	1,48	-	x	-	-
42	Didodecylglycerid	C12-DG	2906	1,57	-	x	-	-
Weitere Komponenten								
43	Glycerin (triTMS-Derivat)	Glycerin	897	1,00	x	x	x	x
44	Unbekanntes Polyol 1	-	1604	1,06	-	x	x	-
45	Unbekanntes Polyol 2	-	1628	1,06	-	x	x	-

Tabelle 8.2: Auflistung der Nebenkomponenten in Fettalkoholgemischen in Versuchsreihe I
(x = gegenwärtig, - = nicht gegenwärtig, \ddot{u} = überlagert)

#	Substanz	Abk.	t _R 1	t _R 2	V 1	V 2	V 3	V 4	V 5	V 6	V 7	V 8
n-Fettalkohole (TMS-Derivate)												
1	<i>n</i> -Hexanol	C6-FA	411	1,01	x	x	x	x	x	x	x	x
2	<i>n</i> -Heptanol	C7-FA	558	1,05	x	x	x	x	x	x	x	x
3	<i>n</i> -Octanol	C8-FA	723	1,06	x	x	x	x	x	x	x	x
4	<i>n</i> -Nonanol	C9-FA	888	1,06	x	x	x	x	x	x	x	x
5	<i>n</i> -Decanol	C10-FA	1050	1,09	x	x	x	x	x	x	x	x
6	<i>n</i> -Undecanol	C11-FA	1206	1,07	x	x	x	x	x	x	x	x
7	<i>n</i> -Dodecanol	C12-FA	1374	1,13	x	x	x	x	x	x	x	x
8	<i>n</i> -Tridecanol	C13-FA	1482	1,14	x	x	x	x	x	x	x	x
9	<i>n</i> -Tetradecanol	C14-FA	1602	1,17	x	x	x	x	x	x	x	x
10	<i>n</i> -Pentadecanol	C15-FA	1722	1,10	x	x	x	x	x	x	x	x
11	<i>n</i> -Hexadecanol	C16-FA	1836	1,18	x	x	x	x	x	x	x	x
12	<i>n</i> -Heptadecanol	C17-FA	1944	1,13	x	x	x	x	x	x	x	x
13	<i>n</i> -Octadecanol	C18-FA	2046	1,15	x	x	x	x	x	x	x	x
14	<i>n</i> -Nonadecanol	C19-FA	2148	1,15	-	-	-	-	x	x	-	-
15	<i>n</i> -Eicosanol	C20-FA	2244	1,19	-	-	-	-	x	x	x	x
16	<i>n</i> -Docosanol	C22-FA	2430	1,18	-	-	-	-	x	x	-	-
17	<i>n</i> -Tricosanol	C23-FA	2511	1,20	-	-	-	-	x	x	-	-
18	<i>n</i> -Tetracosanol	C24-FA	2592	1,21	-	-	-	-	x	x	-	-
2-Alkanole (TMS-Derivate)												
19	2-Undecanol	C11-2-FA	1089	1,04	x	x	x	x	x	x	x	x
20	2-Tridecanol	C13-2-FA	1413	1,14	-	-	x	x	x	x	x	x
21	2-Tetradecanol	C14-2-FA	1512	1,09	x	x	x	x	x	x	x	x
22	2-Pentadecanol	C15-2-FA	1632	1,10	x	x	x	x	x	x	x	x
23	2-Hexadecanol	C16-2-FA	1752	1,14	-	-	x	x	x	x	-	-

24	2-Heptadecanol	C17-2-FA	-	-	-	-	ü	ü	ü	ü	-	-
25	2-Octadecanol	C18-2-FA	1974	1,11	-	-	x	x	x	x	-	-
26	2-Nonadecanol	C19-2-FA	2076	1,12	-	-	x	x	x	x	-	-
27	2-Eicosanol	C20-2-FA	2175	1,13	-	-	-	-	x	x	-	-
28	2-Heneicosanol	C21-2-FA	2268	1,15	-	-	-	-	x	x	-	-
3-Alkanole (TMS-Derivate)												
29	3-Tetradecanol	C14-3-FA	1497	1,07	x	x	x	x	x	x	x	x
30	3-Pentadecanol	C15-3-FA	1617	1,14	x	x	x	x	x	x	x	x
31	3-Hexadecanol	C16-3-FA	1734	1,09	x	x	ü	ü	x	x	x	x
32	3-Heptadecanol	C17-3-FA	-	-	-	-	ü	ü	ü	ü	-	-
33	3-Nonadecanol	C19-3-FA	2061	1,12	-	-	-	-	-	-	-	-
34	3-Eicosanol	C20-3-FA	2160	1,13	-	-	-	-	x	x	-	-
35	3-Heneicosanol	C21-3-FA	2256	1,15	-	-	-	-	x	x	-	-
4-Alkanole (TMS-Derivate)												
36	4-Pentadecanol	C15-4-FA	1587	1,11	x	x	x	x	x	x	x	x
37	4-Hexadecanol	C16-4-FA	1707	1,08	-	-	x	x	x	x	x	x
38	4-Heptadecanol	C17-4-FA	1821	1,09	-	-	x	x	x	x	x	x
39	4-Nonadecanol	C19-4-FA	2034	1,11	-	-	-	-	x	x	-	-
40	4-Heneicosanol	C21-4-FA	2229	1,13	-	-	-	-	x	x	-	-
5-Alkanole (TMS-Derivate)												
41	5-Hexadecanol	C16-5-FA	1689	1,07	-	-	x	x	x	x	x	x
42	5-Heptadecanol	C17-5-FA	1803	1,07	-	-	x	x	x	x	x	x
43	5-Octadecanol	C18-5-FA	1909	1,07	-	-	-	-	x	x	-	-
α-Methyl-Fettalkohole (TMS-Derivate)												
44	α -Methyl-Tridecanol	C13-Me-GUE	1521	1,07	-	-	x	x	x	x	x	x
45	α -Methyl-Tetradecanol	C14-Me-GUE	1641	1,13	-	-	x	x	x	x	x	x
46	α -Methyl-Pentadecanol	C15-Me-GUE	1758	1,09	-	-	x	x	x	x	x	x
47	α -Methyl-Hexadecanol	C16-Me-GUE	1872	1,09	-	-	x	x	x	x	-	-
48	α -Methyl-Octadecanol	C18-Me-GUE	1977	1,11	-	-	-	-	-	x	-	-
langkettige iso-Fettalkohole (TMS-Derivate)												
49	11-Tricosanol	iso-C23-FA	2367	1,15	x	x	x	x	x	x	x	x
50	-	-	2394	1,16	x	x	x	x	x	x	x	x
51	13-Pentacosanol	iso-C25-FA	2532	1,20	x	x	x	x	x	x	x	x
52	13-Hexacosanol	iso-C26-FA	2616	1,20	-	-	x	x	x	x	x	x
53	13-Heptacosanol	iso-C27-FA	2691	1,20	-	-	x	x	x	x	x	x
54	13-Nonacosanol	iso-C29-FA	2838	1,25	-	-	-	x	x	x	-	-
55	13-Triacontanol	iso-C30-FA	2910	1,25	-	-	-	-	x	x	-	-
56	13-Hentriacontanol	iso-C31-FA	2979	1,32	-	-	-	-	x	x	-	-
Guerbetalkohole (TMS-Derivate)												
57	2-Decyl-1-Pentadecanol	C25-GUE	2520	1,18	-	-	x	x	x	x	x	x

58	2-Undecyl-1-Pentadecanol	C26-GUE	2598	1,19	-	-	x	x	x	x	x	x	x
59	2-Dodecyl-1-Pentadecanol	C27-GUE	2676	1,20	-	-	-	-	x	x	-	-	-
60	2-Tetradecyl-1-Pentadecanol	C29-GUE	2823	1,23	-	-	-	-	x	x	-	-	-
61	2-Hexadecyl-1-Pentadecanol	C31-GUE	2961	1,30	-	-	-	-	x	x	-	-	-
kurzkettige Diole (dTMS-Derivate)													
62	1,2-Propandiol	1,2-PD	429	1,01	-	-	x	x	x	x	x	x	x
63	2,3-Butandiol	2,3-BD	480	1,01	-	-	x	x	x	x	x	x	x
64	2,3-Butandiol	2,3-BD	495	0,99	-	-	x	x	x	x	x	x	x
65	1,2-Butandiol	1,2-BD	552	1,02	-	-	x	x	x	x	x	x	x
66	2,3-Pentandiol	2,3-PeD	600	1,00	-	-	x	x	x	x	-	-	-
67	2,3-Pentandiol	2,3-PeD	621	1,00	-	-	x	x	x	x	-	-	-
68	3-Methyl-1,2-Butandiol	3-Me-1,2-BD	630	1,00	-	-	x	x	x	x	-	-	-
69	1,2-Pentandiol	1,2-PeD	675	1,02	-	-	x	x	x	x	-	-	-
70	2,3-Hexandiol	2,3-HeD	708	1,01	-	-	x	x	x	x	-	-	-
71	C6-Verbindung n.b.	C6-Diol	714	1,01	-	-	x	x	x	x	x	x	x
72	2,3-Hexandiol	2,3-HeD	738	1,01	-	-	x	x	x	x	-	-	-
73	2-Methyl-1,4-Pentandiol	2-Me-1,4-PeD	747	1,03	-	-	x	x	x	x	-	-	-
74	2,5-Hexandiol	2,5-HeD	780	1,02	-	-	x	x	x	x	x	x	x
75	Glycerin	Glycerin	897	1,00	x	x	x	x	x	x	x	x	x
α,ω-Diole (dTMS-Derivate)													
76	α,ω -Hexandiol	α,ω -C6-Diol	1011	1,05	-	-	x	x	x	x	x	x	x
77	α,ω -Heptandiol	α,ω -C7-Diol	1161	1,05	x	x	x	x	x	x	x	x	x
78	α,ω -Octandiol	α,ω -C8-Diol	1308	1,06	x	x	x	x	x	x	x	x	x
79	α,ω -Nonandiol	α,ω -C9-Diol	1443	1,07	x	x	x	x	x	x	x	x	x
80	α,ω -Decandiol	α,ω -C10-Diol	1563	1,08	x	x	x	x	x	x	x	x	x
81	α,ω -Dodecandiol	α,ω -C12-Diol	1794	1,09	-	-	-	-	-	-	x	x	x
$\alpha,\omega 1$-Diole (dTMS-Derivate)													
82	$\alpha,\omega 1$ -Decandiol	$\alpha,\omega 1$ -C10-Diol	1476	1,06	x	x	x	x	x	x	x	x	x
83	$\alpha,\omega 1$ -Dodecandiol	$\alpha,\omega 1$ -C12-Diol	1713	1,08	x	x	x	x	x	x	x	x	x
$\alpha,\omega 2$-Diole (dTMS-Derivate)													
84	$\alpha,\omega 2$ -Decandiol	$\alpha,\omega 2$ -C10-Diol	1458	1,04	x	x	x	x	x	x	x	x	x
85	$\alpha,\omega 2$ -Dodecandiol	$\alpha,\omega 2$ -C12-Diol	1695	1,08	x	x	x	x	x	-	x	x	x
$\alpha,\omega 3$-Diole (dTMS-Derivate)													
86	$\alpha,\omega 3$ -Decandiol	$\alpha,\omega 3$ -C10-Diol	1428	1,05	x	x	x	x	x	x	x	x	x
87	$\alpha,\omega 3$ -Dodecandiol	$\alpha,\omega 3$ -C12-Diol	1665	1,08	x	x	x	x	x	-	x	x	x
weitere $\alpha,\omega x$-Diole (dTMS-Derivate)													
88	$\alpha,\omega 4$ -Dodecandiol	$\alpha,\omega 4$ -C12-Diol	1647	1,06	x	x	x	x	x	-	x	x	x
89	$\alpha,\omega 5$ -Dodecandiol	$\alpha,\omega 5$ -C12-Diol	1632	1,07	x	x	x	-	-	-	x	x	x
90	$\alpha,\omega 6$ -Dodecandiol	$\alpha,\omega 6$ -C12-Diol	1623	1,07	x	x	x	x	x	-	x	x	x

1,2-Diole (diTMS-Derivate)

91	1,2-Tridecandiol	1,2-C13-Diol	1734	1,16	-	-	x	x	x	x	x	x	x
92	1,2-Heptadecandiol	1,2-C17-Diol	2148	1,10	-	-	x	x	x	x	-	-	-
93	1,2-Nonadecandiol	1,2-C19-Diol	2331	1,12	-	-	-	-	x	x	-	-	-

2,3-Diole (diTMS-Derivate)

94	2,3-Tetradecandiol	2,3-C14-Diol	1752	1,11	-	-	x	x	x	x	x	x	x
95	2,3-Tetradecandiol	2,3-C14-Diol	1773	1,09	-	-	x	x	x	x	x	x	x
96	2,3-Pentadecandiol	2,3-C15-Diol	1863	1,20	x	x	x	x	x	x	x	x	x
97	2,3-Pentadecandiol	2,3-C15-Diol	1884	1,16	x	x	x	x	x	x	x	x	x
98	2,3-Hexadecandiol	2,3-C16-Diol	1968	1,09	-	-	x	x	x	x	x	x	x
99	2,3-Hexadecandiol	2,3-C16-Diol	1986	1,08	-	-	x	x	x	x	x	x	x
100	2,3-Heptadecandiol	2,3-C17-Diol	2067	1,08	-	-	x	x	-	-	-	-	-
101	2,3-Heptadecandiol	2,3-C17-Diol	2085	1,08	-	-	x	x	x	x	-	-	-
102	2,3-Octadecandiol	2,3-C18-Diol	2166	1,09	-	-	-	-	x	x	-	-	-
103	2,3-Octadecandiol	2,3-C18-Diol	2181	1,09	-	-	-	-	x	x	-	-	-
104	2,3-Nonadecandiol	2,3-C19-Diol	2259	1,11	-	-	x	x	x	x	-	-	-
105	2,3-Nonadecandiol	2,3-C19-Diol	2274	1,11	-	-	x	x	x	x	-	-	-
106	2,3-Eicosandiol	2,3-C20-Diol	2349	1,12	-	-	-	-	x	x	-	-	-
107	2,3-Eicosandiol	2,3-C20-Diol	2363	1,12	-	-	-	-	x	x	-	-	-

3,4-Diole (diTMS-Derivate)

108	3,4-Pentadecandiol	3,4-C15-Diol	1830	1,15	x	x	x	x	x	x	x	x	x
109	3,4-Pentadecandiol	3,4-C15-Diol	1851	1,13	x	x	x	x	x	x	x	x	x
110	3,4-Hexadecandiol	3,4-C16-Diol	1935	1,08	-	-	x	x	x	x	x	x	x
111	3,4-Hexadecandiol	3,4-C16-Diol	1953	1,08	-	-	x	x	x	x	x	x	x
112	3,4-Heptadecandiol	3,4-C17-Diol	2037	1,08	-	-	x	x	-	x	-	-	-
113	3,4-Heptadecandiol	3,4-C17-Diol	2055	1,09	-	-	x	x	-	-	-	-	-
114	3,4-Nonadecandiol	3,4-C19-Diol	2229	1,10	-	-	-	x	x	x	-	-	-
115	3,4-Nonadecandiol	3,4-C19-Diol	2247	1,11	-	-	-	-	x	x	-	-	-
116	3,4-Heneicosandiol	3,4-C21-Diol	2409	1,12	-	-	-	-	x	x	-	-	-
117	3,4-Heneicosandiol	3,4-C21-Diol	2430	1,12	-	-	-	-	x	x	-	-	-

4,5-Diole (diTMS-Derivate)

118	4,5-Pentadecandiol	4,5-C16-Diol	1890	1,07	-	-	x	x	x	x	x	x	x
119	4,5-Pentadecandiol	4,5-C16-Diol	1899	1,06	-	-	x	x	x	x	x	x	x
120	4,5-Pentadecandiol	4,5-C16-Diol	1908	1,06	-	-	x	x	x	x	x	x	x
121	4,5-Hexadecandiol	4,5-C17-Diol	1996	1,97	-	-	x	x	x	x	x	x	x
122	4,5-Hexadecandiol	4,5-C17-Diol	2004	1,06	-	-	x	x	x	x	-	-	-
123	4,5-Hexadecandiol	4,5-C17-Diol	2010	1,07	-	-	x	x	x	x	-	-	-
124	4,5-Heptadecandiol	4,5-C18-Diol	2094	1,08	-	-	-	-	x	x	-	-	-

Langketige mittelständige vicinale Diole (diTMS-Derivate)

125	11,12-Tricosandiol	C23-Diol	2472	1,13	-	-	-	-	x	x	-	-	-
126	11,12-Tricosandiol	C23-Diol	2484	1,13	-	-	x	x	x	x	-	-	-
127	12,13-Tetracosandiol	C24-Diol	2550	1,14	-	-	x	x	x	x	x	x	x
128	12,13-Tetracosandiol	C24-Diol	2562	1,13	-	-	x	x	x	x	x	x	x
129	12,13-Pentacosandiol	C25-Diol	2628	1,24	x	x	x	x	x	x	x	x	x

130	12,13-Pentacosandiol	C25-Diol	2640	1,27	x	x	x	x	x	x	x	x	x
131	n.b.	-	2658	1,15	-	-	x	x	x	x	-	-	-
132	n.b.	-	2667	1,14	-	-	x	x	x	x	-	-	-
133	13,14-Hexacosandiol	C26-Diol	2703	1,18	-	-	x	x	x	x	x	x	x
134	13,14-Hexacosandiol	C26-Diol	2712	1,18	-	-	x	x	x	x	x	x	x
135	13,14-Heptacosandiol	C27-Diol	2775	1,18	-	-	x	x	x	x	x	x	x
136	13,14-Heptacosandiol	C27-Diol	2784	1,19	-	-	x	x	x	x	x	x	x
137	13,14-Octacosandiol	C28-Diol	2844	1,20	-	-	x	x	x	x	-	-	-
138	13,14-Octacosandiol	C28-Diol	2856	1,20	-	-	x	x	x	x	-	-	-
139	13,14-Nonacosandiol	C29-Diol	2913	1,20	-	-	x	x	x	x	-	-	-
140	13,14-Nonacosandiol	C29-Diol	2925	1,20	-	-	x	x	x	x	-	-	-
141	13,14-Triacontandiol	C30-Diol	2980	1,27	-	-	-	-	x	x	-	-	-
142	13,14-Triacontandiol	C30-Diol	2994	1,27	-	-	-	-	x	x	-	-	-
143	13,14-Hentriacontandiol	C31-Diol	3060	1,39	-	-	x	x	x	x	-	-	-
144	13,14-Hentriacontandiol	C31-Diol	3072	1,41	-	-	x	x	x	x	-	-	-
145	13,14-Dotriacontandiol	C32-Diol	3147	1,47	-	-	-	-	x	x	-	-	-
146	13,14-Dotriacontandiol	C32-Diol	3156	1,50	-	-	-	-	x	x	-	-	-
1,2-Diole (langkettig)													
147	1,2-Pentacosandiol	1,2-C25-Diol	2658	1,15	-	-	x	x	x	x	x	x	x
148	1,2-Hexacosandiol	1,2-C26-Diol	2667	1,14	-	-	x	x	x	x	x	x	x
149	1,2-Heptacosandiol	1,2-C27-Diol	2757	1,17	-	-	-	x	x	x	-	-	-
150	1,2-Nonacosandiol	1,2-C29-Diol	2895	1,20	-	-	-	-	x	x	-	-	-
151	1,2-Hentriacontandiol	1,2-C31-Diol	3039	1,31	-	-	-	-	x	x	-	-	-
Alkane													
152	Undecen	C11:1-KW	570	1,07	x	x	x	x	x	x	x	x	x
153	Undecan	C11-KW	582	1,05	x	x	x	x	x	x	x	x	x
154	Dodecan	C12-KW	753	1,08	x	x	x	x	x	x	x	x	x
155	Tridecan	C13-KW	924	1,09	x	x	x	x	x	x	x	x	x
156	2-Methyl-Tridecan	<i>iso</i> -C14-KW	1029	1,06	-	-	x	x	x	x	x	x	x
157	Tetradecan	C14-KW	1086	1,08	x	x	x	x	x	x	x	x	x
158	2-Methyl-Tetradecan	<i>iso</i> -C15-KW	1191	1,05	-	-	x	x	x	x	x	x	x
159	Pentadecan	C15-KW	1242	1,08	x	x	x	x	x	x	x	x	x
160	11-Methyl-Tricosan	<i>iso</i> -C24-KW	2229	1,11	-	-	-	-	-	x	-	x	-
161	Tetracosan	C24-KW	2286	1,17	-	-	x	x	x	x	x	x	x
162	11-Methyl-Tetracosan	<i>iso</i> -C25-KW	2319	1,19	-	-	x	x	x	x	x	x	x
163	Pentacosan	C25:1-KW	2358	1,22	-	-	x	x	x	x	x	x	x
164	Pentacosan	C25-KW	2379	1,22	x	x	x	x	x	x	x	x	x
165	12-Methyl-Pentacosan	<i>iso</i> -C26-KW	2412	1,10	-	-	-	x	-	x	x	x	x
166	Hexacosan	C26-KW	2472	1,11	-	-	-	-	-	-	x	x	x
167	Heptacosan	C27-KW	2556	1,11	-	-	-	x	-	x	-	x	-
168	Octacosan	C28-KW	2661	1,25	-	-	-	-	-	x	-	-	-
169	Nonacosan	C29-KW	2712	1,28	-	-	-	-	x	x	-	-	-
170	Hentricantan	C31-KW	2862	1,29	-	-	-	-	x	x	-	-	-
Wachsester													
171	Decansäure-	C22-WE	2259	1,32	x	x	x	x	x	x	x	x	x

	dodecylester												
172	Undecansäure-dodecylester	C23-WE	2352	1,32	x	x	x	x	x	x	x	x	x
173	Dodecansäure-dodecylester	C24-WE	2454	1,43	x	x	x	x	x	x	x	x	x
174	Tridecansäure-dodecylester	C25-WE	2526	1,35	x	x	x	x	x	x	x	x	x
175	Tetradecansäure-dodecylester	C26-WE	2610	1,41	x	x	x	x	x	x	x	x	x
176	Hexadecansäure-dodecylester	C28-WE	2766	1,41	x	x	x	x	x	x	x	x	x
177	Octadecansäure-dodecylester	C30-WE	2913	1,44	x	x	x	x	x	x	-	-	-

Nebenkomponenten im Spurenbereich

178	Cyclohexanol	Cyclohexanol	441	1,06	x	x	x	x	x	x	x	x	x
179	Dodecanal	C12-ALD	1107	1,27	x	x	x	-	-	-	-	-	-
180	Dodecylmethylether	C12-ME-Ether	1134	1,15	x	x	x	x	x	x	x	x	x
181	2-Tridecanon	C13-KET	1239	1,27	-	-	x	x	x	x	x	x	x
182	Dodecansäure-propylester	C12-FSPE	1509	1,24	-	-	x	x	x	x	-	-	-
183	3-Pentadecanon	C15-3-KET	1515	1,26	-	-	x	x	x	x	x	x	x
184	2-Pentadecanon	C15-2-KET	1521	1,27	-	-	x	x	x	x	x	x	x
185	Pentacosanal	C25-ALD	2310	1,28	-	-	x	x	x	x	-	-	-
186	Hexacosanal	C26-ALD	2388	1,28	-	-	x	x	x	x	-	-	-
187	Didodecylether	C24-Ether	2337	1,23	x	x	-	-	-	-	-	-	-

Fettsäuren (TMS-Derivate)

188	Nonansäure	C9-FS	1026	1,13	x	x	x	x	x	x	x	x	x
189	Dodecansäure	C12-FS	1464	1,16	x	x	x	x	x	x	x	x	x
190	Hexadecansäure	C16-FS	1932	1,16	x	x	x	x	x	x	x	x	x
191	Octadecansäure	C18-FS	2139	1,16	x	x	x	x	x	x	x	x	x

Fettsäuremethylester

192	Dodecansäure-methylester	C12-ME	1284	1,26	x	x	x	x	x	x	x	x	x
193	Tridecansäure-methylester	C13-ME	1431	1,23	-	-	x	x	x	x	x	x	x
194	Tetradecansäure-methylester	C14-ME	1554	1,26	x	x	x	x	x	x	x	x	x
195	Hexadecansäure-methylester	C16-ME	1797	1,26	x	x	x	x	x	x	x	x	x
196	Octadecansäure-methylester	C18-ME	2016	1,30	x	x	x	x	x	x	x	x	x

Unbekannte Nebenkomponenten

197	-	u1	1433	1,18	x	x	x	x	x	x	x	x	x
198	-	u2	1452	1,18	x	x	x	x	x	x	x	x	x
199	-	u3	1464	1,21	x	x	x	x	x	x	x	x	x
200	-	u4	1473	1,17	x	x	x	x	x	x	x	x	x

201	-	u5	1494	1,20	x	x	x	x	x	x	x	x
202	-	u6	1521	1,22	-	-	x	x	x	x	-	-
203	-	u7	1593	1,18	-	-	x	x	x	x	-	-
204	-	u8	1818	1,20	-	-	x	x	x	x	-	-

Anhang II

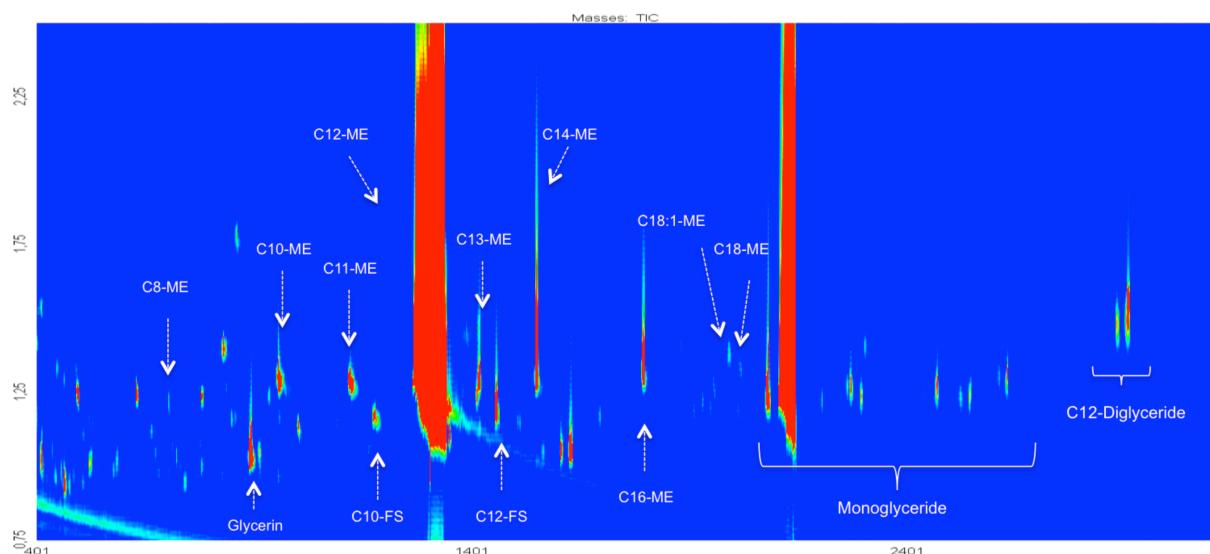


Abbildung 8.1: GCxGC-(TOF)MS-Analyse des Einsatzes V3/4E als TIC-Chromatogramm

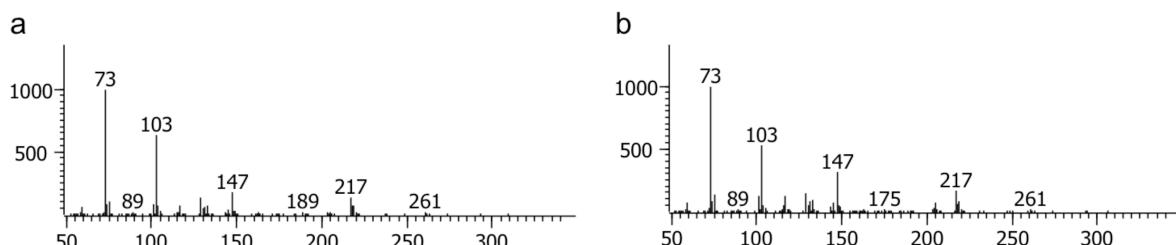


Abbildung 8.2: EI-Massenspektren der unbekannten Polyolverbindungen im Feed V3/V4E

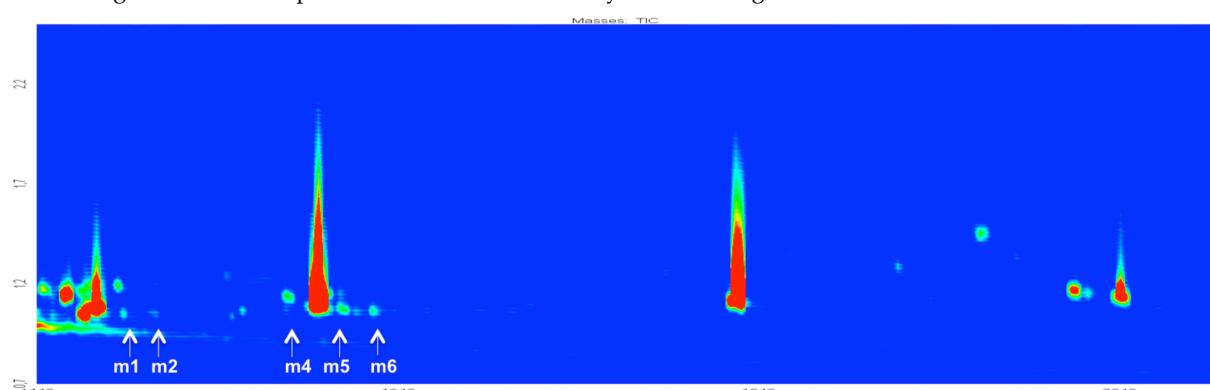


Abbildung 8.3: GCxGC-(TOF)MS-Analyse der mittelkettigen Monohydroxylverbindungen in Versuch V1
(Bezeichnung der Nebenkomponenten in Tabelle 4.7)

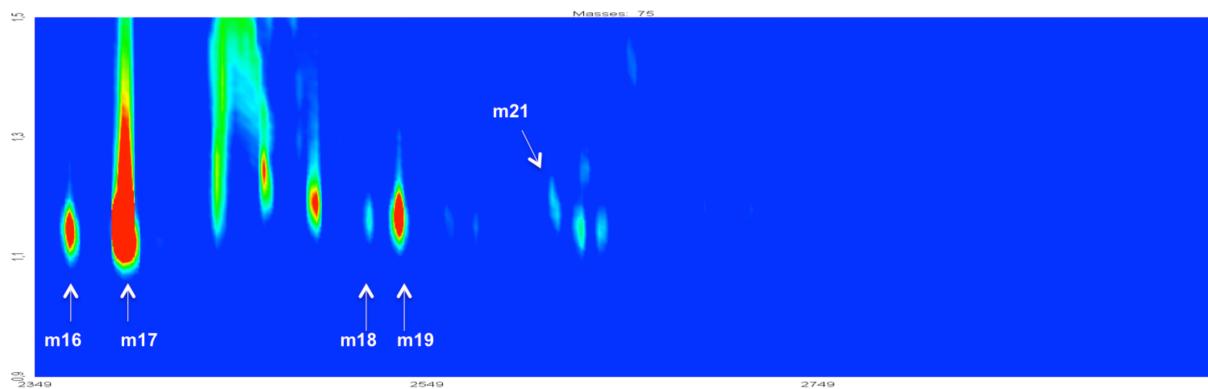


Abbildung 8.4: GCxGC-(TOF)MS-Analyse der langkettigen Monohydroxylverbindungen in Versuch V1 anhand der Massenspur m/z 75 (Bezeichnung der Nebenkomponenten in Tabelle 4.9)

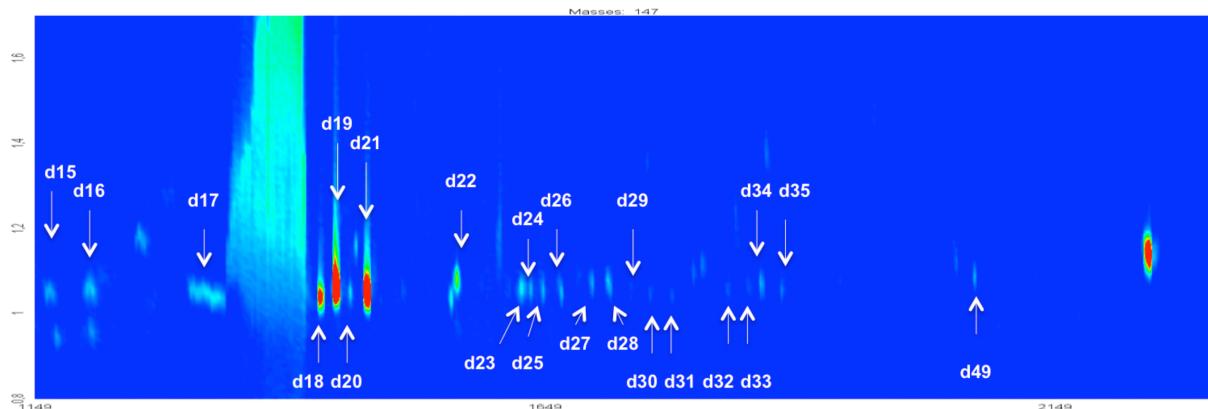


Abbildung 8.5: GCxGC-(TOF)MS-Analyse der mittelkettigen Dihydroxylverbindungen in Versuch V1 anhand der Massenspur m/z 147 (Bezeichnung der Nebenkomponenten in Tabelle 4.12)

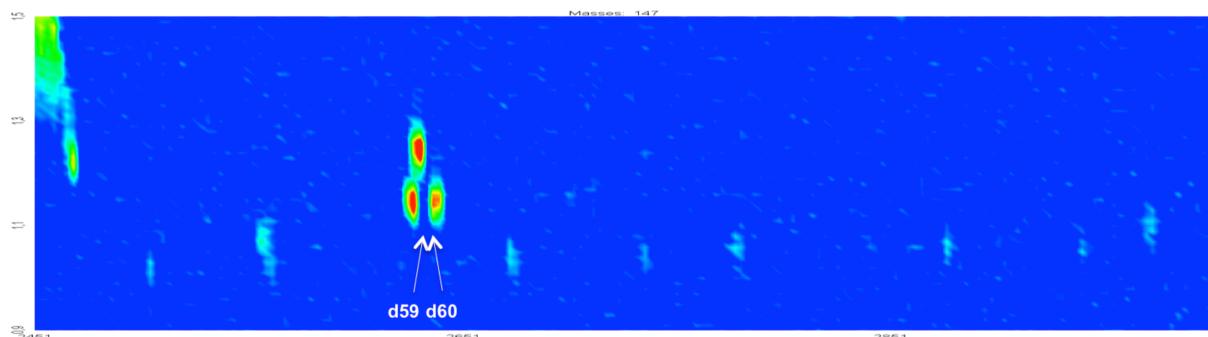


Abbildung 8.6: GCxGC-(TOF)MS-Analyse der langkettigen Dihydroxylverbindungen in Versuch V1 anhand der Massenspur m/z 147 (Bezeichnung der Nebenkomponenten in Tabelle 4.13)

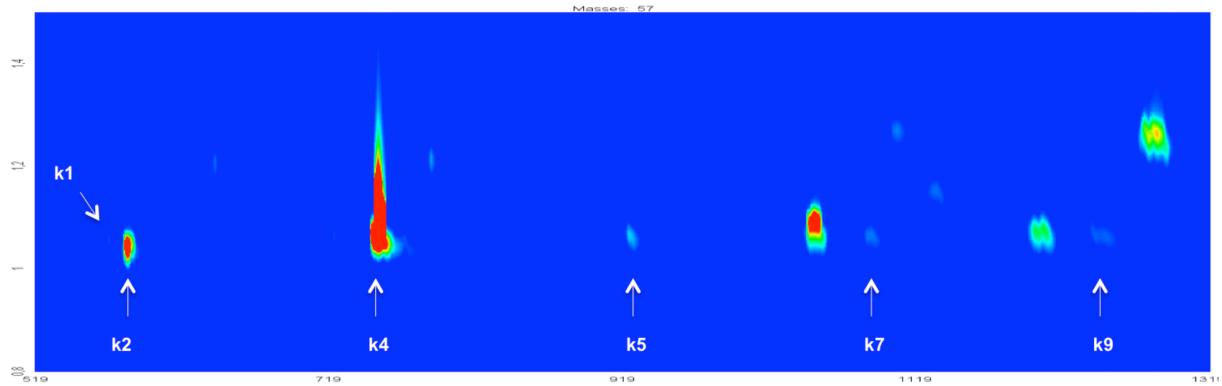


Abbildung 8.7: GCxGC-(TOF)MS-Analyse der mittelkettigen Kohlenwasserstoffe in Versuch V1 anhand der Massenspur m/z 57 (Bezeichnung der Nebenkomponenten in Tabelle 4.14)

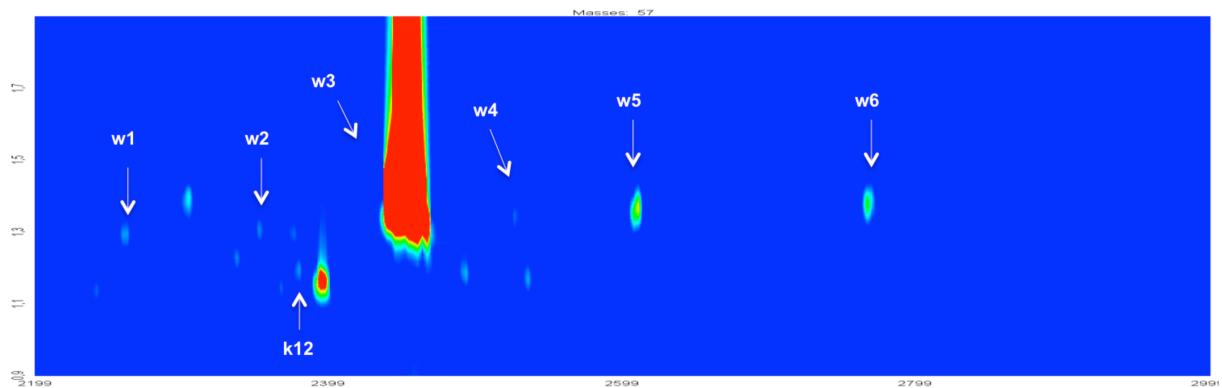


Abbildung 8.8: GCxGC-(TOF)MS-Analyse der langkettigen Kohlenwasserstoffe und Wachsester in Versuch V1 anhand der Massenspur m/z 57 (Bezeichnung der Nebenkomponenten in Tabelle 4.14)

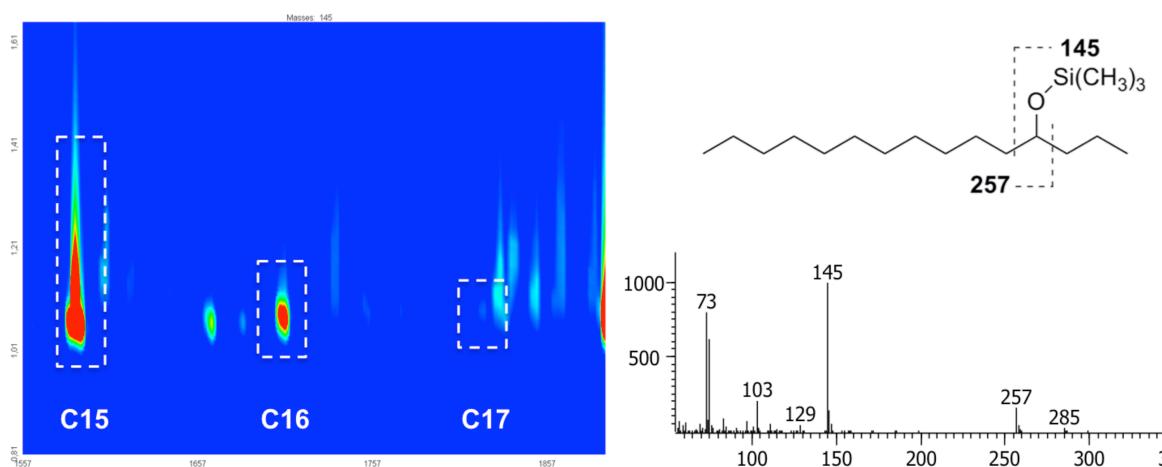


Abbildung 8.9: GCxGC-(TOF)MS-Analyse der 4-Alkanole in Versuch V1 anhand der Massenspur m/z 145 (a); Fragmentierungsverhalten und EI-Massenspektrum der Nebenkomponente 4-Pentadecanol (b)

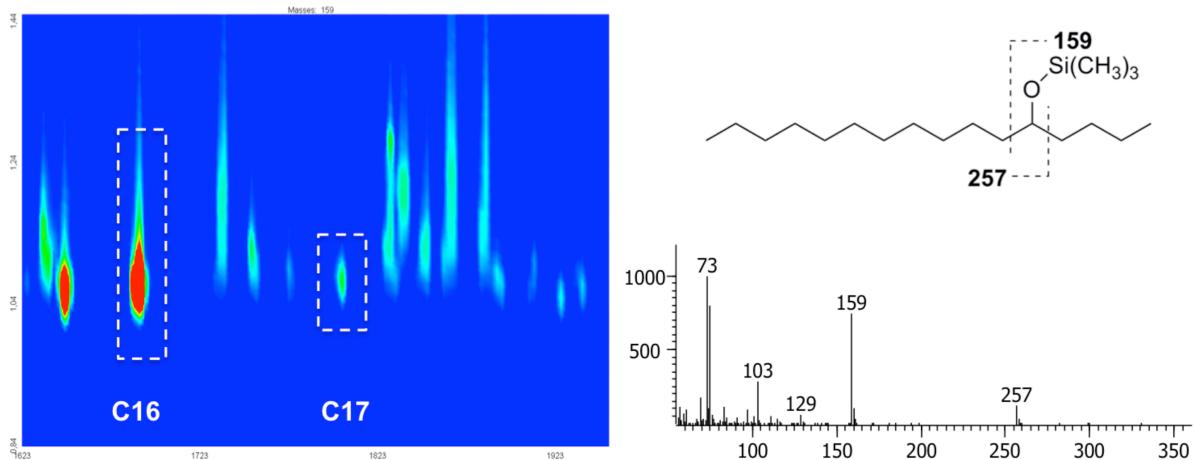


Abbildung 8.10: GCxGC-(TOF)MS-Analyse der 5-Alkanole in Versuch V1 anhand der Massenspur m/z 159 (a); Fragmentierungsverhalten und EI-Massenspektrum der Nebenkomponente 5-Hexadecanol (b)

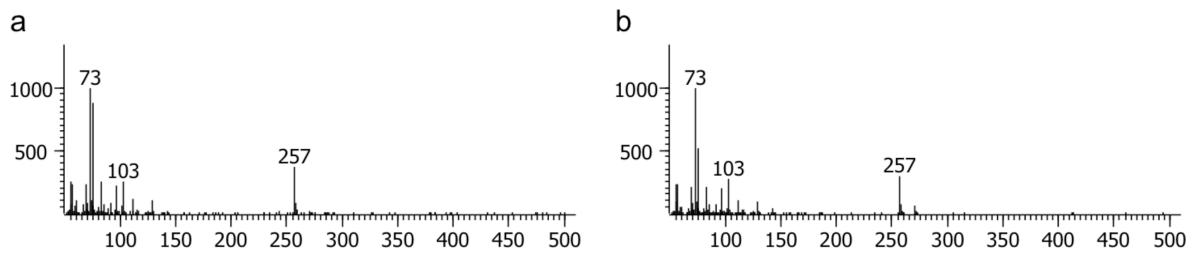


Abbildung 8.11: EI-Massenspektren der Verbindungen *iso*-Tricosanol m16 (a) und m17 (b)

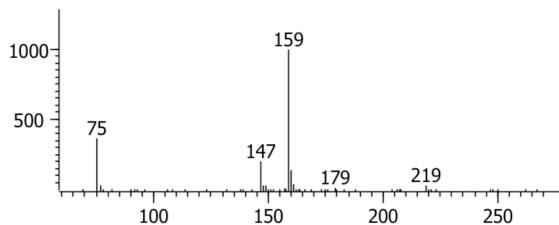


Abbildung 8.12: EI-Massenspektrum der Verbindung d10 (Tabelle 4.11)

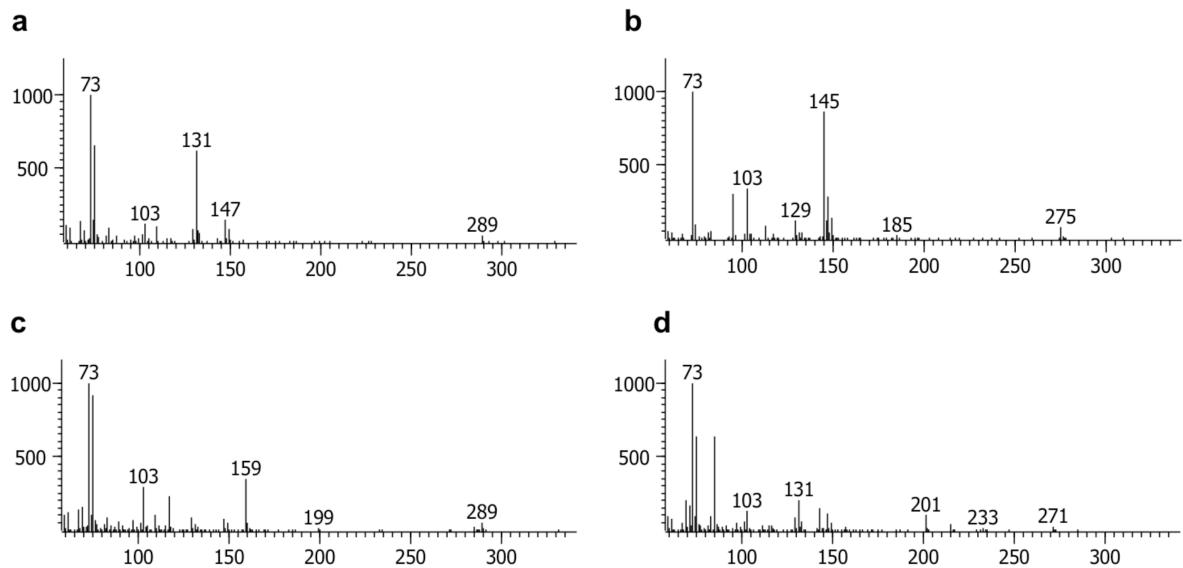


Abbildung 8.13: EI-Massenspektren der Verbindungen α,ω 2-Decandiol (a), α,ω 3-Decandiol (b) α,ω 4-Dodecandiol (c) α,ω 6-Dodecandiol (d)

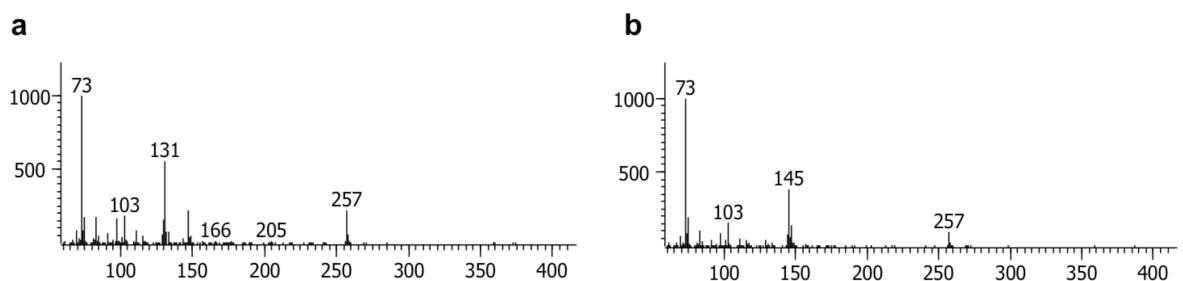


Abbildung 8.14: EI-Massenspektren der Verbindungen 3,4-Pentadecandiol (a), 4,5-Hexadecandiol (b)

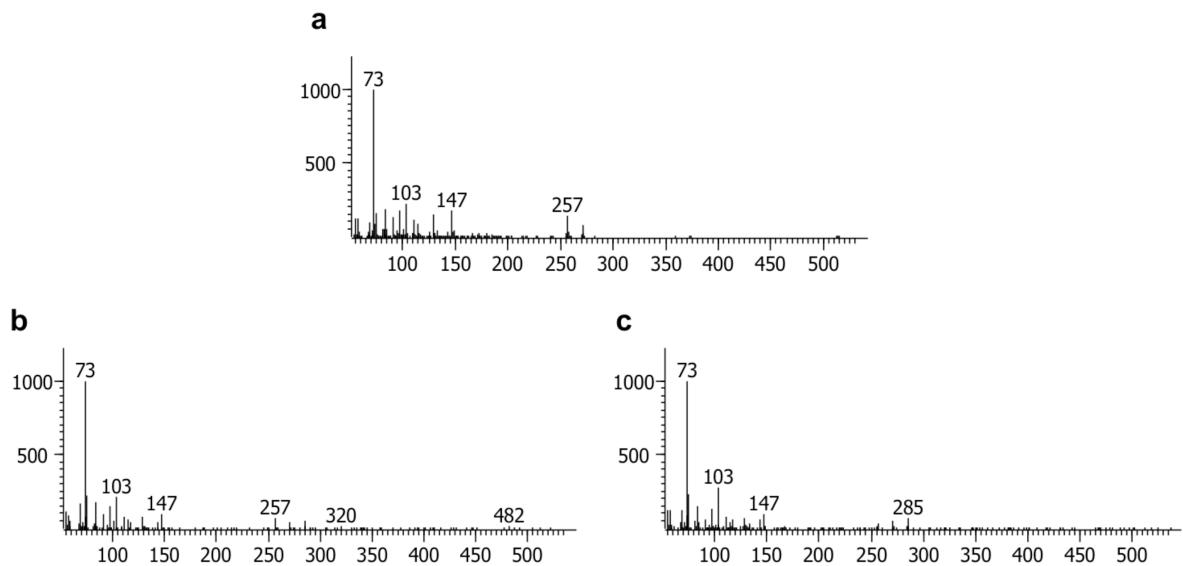


Abbildung 8.15: EI-Massenspektren der Verbindung 12,13-Hexacosandiol (a) und den unbekannten Diolverbindungen d61 (b) und d62 (c) im Vergleich

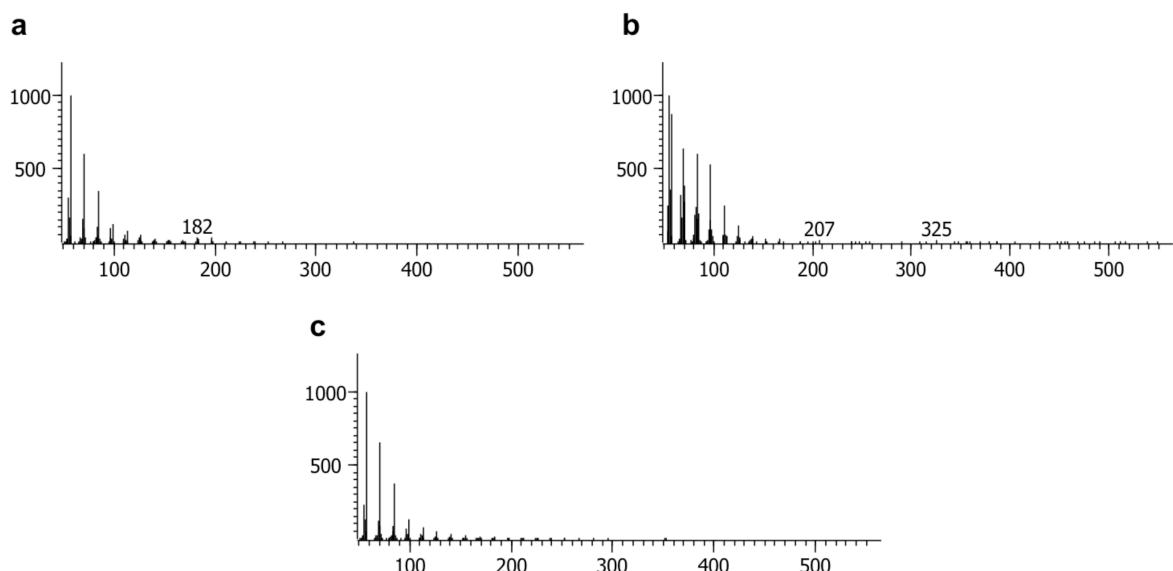


Abbildung 8.16: EI-Massenspektren der Kohlenwasserstoffe 11-Methyl-Tetracosan (a) Pentacosen (b) und Pentacosan (c)

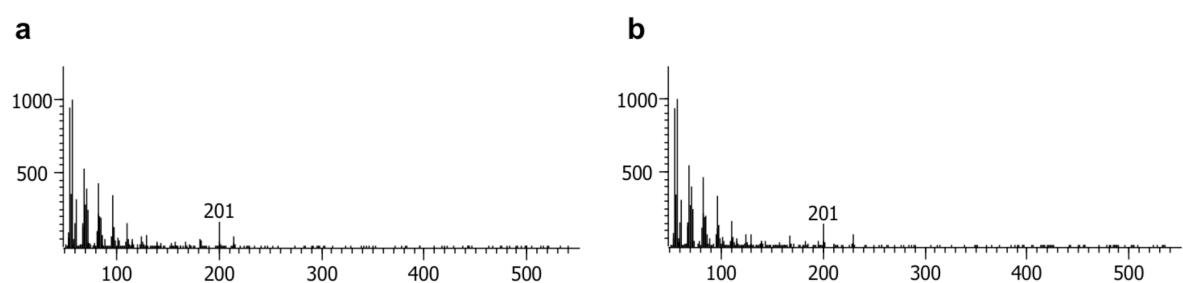


Abbildung 8.17: EI-Massenspektren der Wachsester Tridecansäuredodecylester (a) und Tetradecansäure-dodecylester (b)

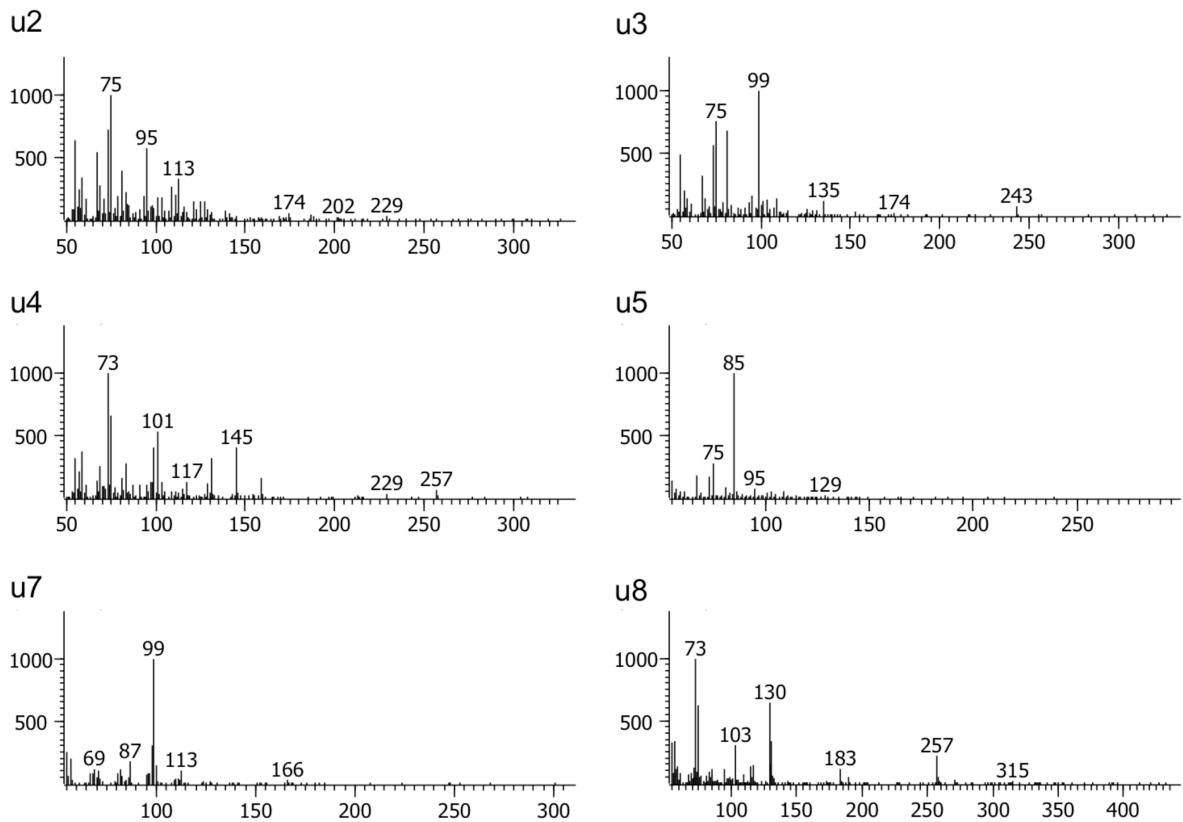


Abbildung 8.18: Massenspektren der unbekannten Nebenkomponenten

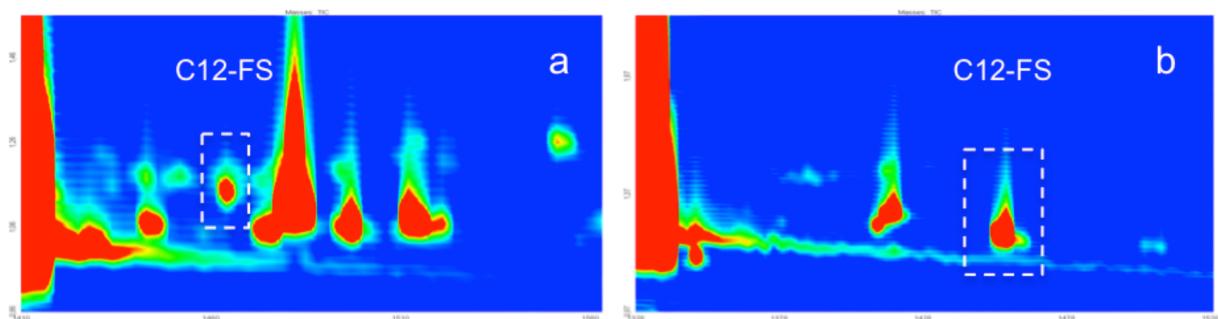


Abbildung 8.19: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse zwischen Versuch V3 (a) und Feed V3/V4E (b)

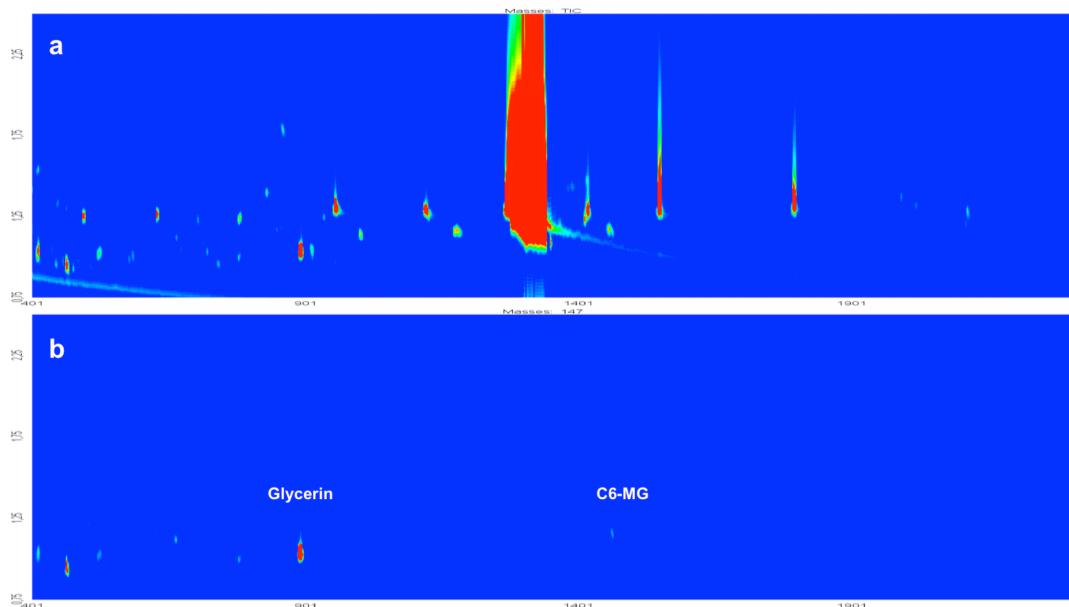


Abbildung 8.20: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse des Einsatzes V7/8E anhand des TIC (a) und m/z 147 (b)

Anhang III

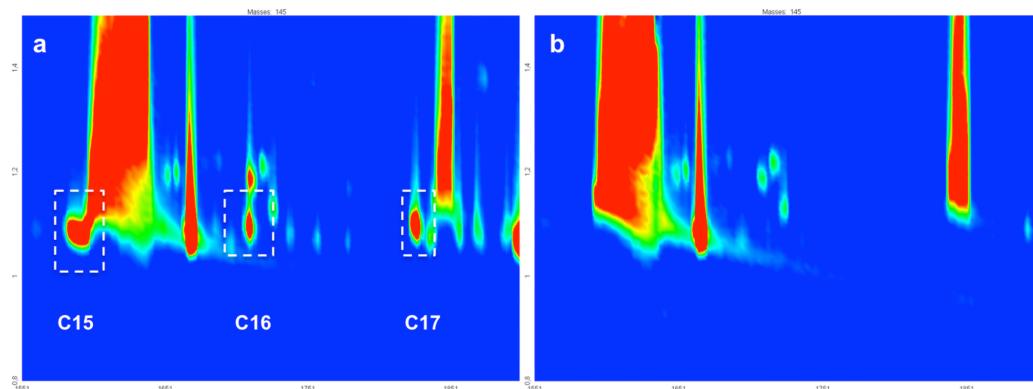


Abbildung 8.21: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse der 4-Alkanole anhand der Massenspur m/z 145 für Katalysator A (a) und B (b)

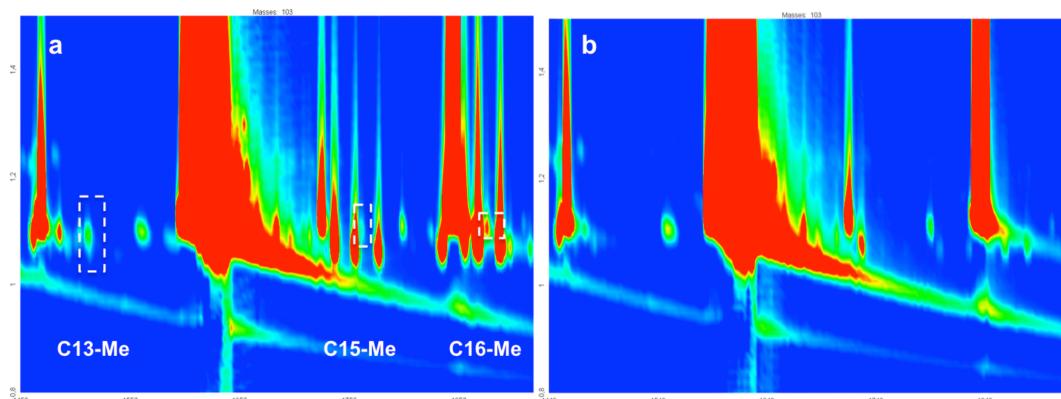


Abbildung 8.22: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse der α -methylverzweigten Fettalkohole anhand der Massenspur m/z 103 für Katalysator A (a) und B (b)

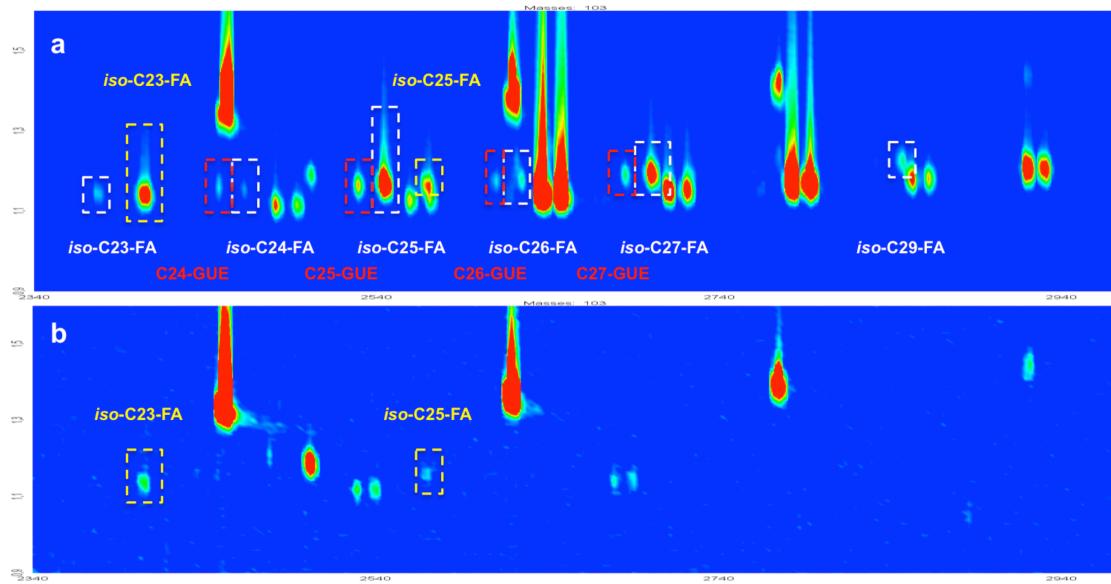


Abbildung 8.23: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse der langkettigen Monohydroxyverbindungen anhand der Massenspur m/z 103 für Katalysator A (a) und B (b)

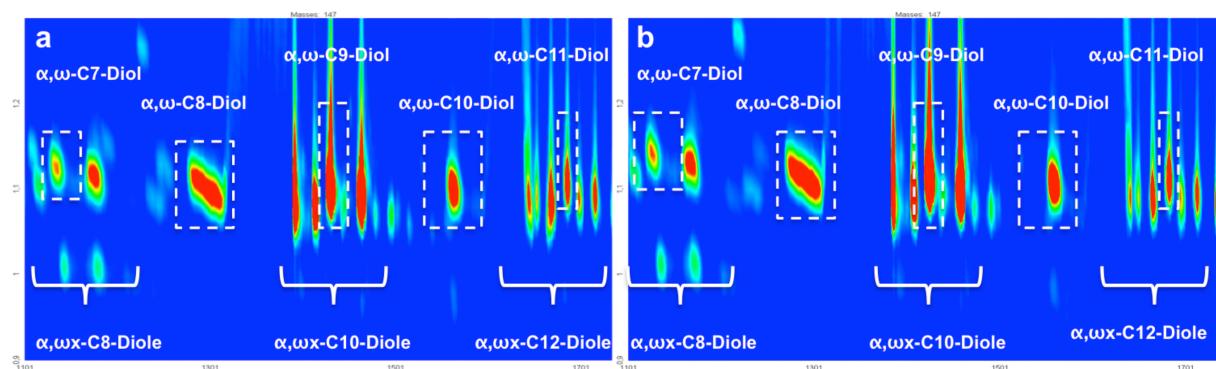


Abbildung 8.24: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse der α,ω x-Diole anhand der Massenspur m/z 147 für Katalysator A (a) und B (b)

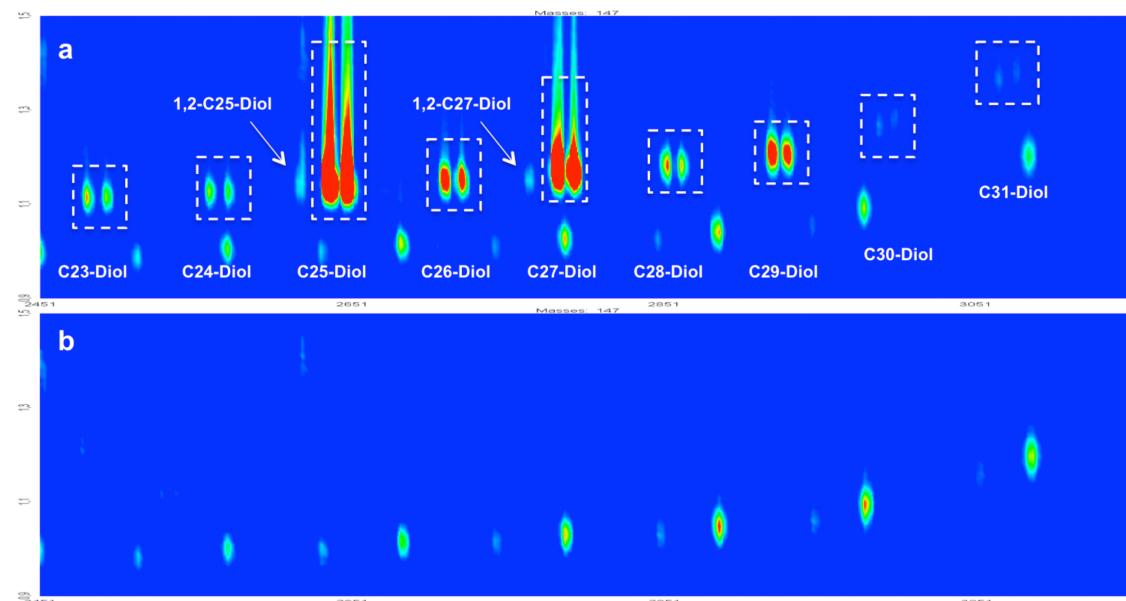


Abbildung 8.25: Vergleichende GCxGC-(TOF)MS-Analyse der langketten Diole anhand der Massenspur m/z 147 für Katalysator A (a) und B (b)